

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministre De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



Université 20aout 1955- Skikda

Faculté de Technologie

Département de pétrochimie et de génie des procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière: Génie des procédés

Spécialité : Génie des polymères



**Synthèse élaboration et caractérisation des
membranes à base de PS/Arg**

Soutenu le 02/07/2023

Réalisé par :

**+ KERRIT Chaima ;
+ LANANI Ferial ;
+ LARIT Rima.**

Encadré par :

**Dr. TABET Habiba
Dr.BENMERABET Iman**

Année universitaire : 2022/2023.

REMERCIEMENT

Ce travail a été effectué à l'Université du "20 août 1955" à Skikda, Département d'Ingénierie des Méthodes.

*Merci à Dieu Tout-Puissant qui nous a aidés et nous a permis de le mener à bien, ainsi que nos sincères remerciements à notre bonne et aimable enseignante, ou plutôt comme nous l'appelions auparavant le nuage pluvieux « **TABET. Habiba** », qui nous a donné la force et a été le pilier pour nous d'accomplir ce travail.*

*Sans oublier de remercier Mme **BEN MERABET. Iman** pour son soutien, ses conseils et ses orientations.*

Nous remercions chacun des encadrant pour leur suivi et leur appui sur tous les petits et grands pour la réussite de ce travail.

Nous tenons à remercier tous les travailleurs du service d'ingénierie des méthodes qui ont contribué à ce travail, directement ou indirectement.



Dédicace

Tout d'abord, Dieu soit loué et je remercie Dieu Tout-Puissant d'avoir complété cette note. Je dédie ce travail essentiel à mes parents.

Le cher, que Dieu ait pitié de lui, que j'ai toujours souhaité être présent à mes côtés, à Dieu ne plaise, quoi qu'il veuille, il peut être fier de moi et trouver ici un résultat. Pendant de nombreuses années de sacrifice pour m'aider dans la vie.

Et une dédicace toute particulière à ma chère maman qui a œuvré à ma réussite par son amour, Son soutien, tous les sacrifices qu'elle a faits et ses précieux conseils, Pour toute l'aide et la présence dans ma vie.

Pour Mes sœurs Muhammad et Aymen, et ma chère sœur Inase, que Dieu les protège, un merci spécial à mes collègues de travail, Khouloud et Asma, et que Dieu les récompense de la meilleure des récompenses. Je remercie l'aimable superviseure, Mme Tabet Habiba, que Dieu la bénisse ainsi que ses parents.

Que Dieu fasse fructifier ce travail. Merci pour Des valeurs nobles, une éducation et un soutien permanent qui sont venus de vous.

Chaima

Dédicace

*Tout d'abord, dieu soit loué et remercie dieu tout puissant
d'avoir complété cette note.*

*Je dédie ce mémoire amés chers parents ma mère et mon père
pour leur patience,*

*Leur amour, leur soutien et leurs encouragements. Âmes
frères. Âmes aimes et mes camarades.*

*Sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire du
moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

Feriel

Dédicace

*Nous sommes pour elle, et si elle refuse, contre son gré, nous
l'amènerons.*

"Loué soit Dieu que sa grâce soit juste"

*Je suis arrivé au bout du chemin après des années de travail acharné et
de fatigue, et c'est grâce à ma famille qui m'a soutenu tout au long de mes
études. Je voudrais dédier ce travail à :*

*Mon cher père, qui m'a appris à donner sans attendre, à qui je porte son
nom avec fierté, que Dieu le protège.*

*Et à ma mère bien-aimée, le sourire de ma vie et la lumière de mon
chemin, que Dieu la protège et la garde en bonne santé.*

*A mes chères, chères sœurs, à celles avec qui je partage le sang de mes
veines, à mon aîné, ma côte ferme, mon frère Walid, et à Khaled, mon jeune
frère, le fondement de ma force, à ma bonne sœur aînée, Lamia, ma chère
source d'amour et de sérénité, et à Madiha, ma sœur cadette, la chérie de mon
cœur.*

*Pour cette innocence, la petite-fille de la famille, le poussin, Eileen, est
ma belle rose, et ma petite douce, que Dieu la bénisse.*

"Louange à Dieu, louange qui atteint les nuées du ciel et de la terre."

Rima

Liste des abbreviations

PS	Polystyrènes.
USA	United States of America.
SAN	Copolymère styrène acrylonitrile.
ABS	Copolymère système acrylonitrile-polybutadiène.
HIPS	High impact polystyrène.
PSE	Polystyrène expansé.
CLIPS	Caler impact polystyrène.
PP	polypropylène.
PVC	polymère vinyle Chlorite.
PC	Polycarbonate.
PMMA	Polymétacrilite de méthyle.
CEC	Capacité d'échange cationique.
SS	Surface spécifique.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
PH	Potentiel d'hydrogène.
Na Cl	Chlorure de sodium.
IRTF	Spectrométries infrarouge à transformé de fourrier.
RC	Rouge Congo.
Pc	polystyrène commerciale.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Macromoléculaires en homopolymère.....	4
Figure I.2	le structure de la chaîne macromoléculaire.....	4
Figure I.3	la polymérisation de polyptère insaturé.....	5
Figure I.4	Structure d'un polymère linéaire.....	5
Figure I.5	Structure d'un polymère ramifié.....	6
Figure I.6	Structure d'un polymère réticulé.....	6
Figure I.7	les stéréochimies des polymères.....	7
Figure I.8	Polymérisations de styrène en polystyrène.....	9
Figure I.9	les différences configurations de polystyrène.....	10
Figure I.10	Perles de polystyrène obtenues par polymérisation en suspension	13
Figure I.11	Procédé industrielle de polymérisation en suspension du polystyrène choc...	14

Chapitre II

Figure II.1	Composition de matériaux composites.....	18
Figure II.2	Différents types de matrice.....	19
Figure II.3	Différentes types des renforts.....	20
Figure II.4	De l'emballage alimentaire.....	22
Figure II.5	De réservoirs à combustible.....	22
Figure II.6	Gants de protection aux hydrocarbures et au feu.....	23
Figure II.7	Principe mélangeage en solution.....	23
Figure II.8	Principe de polymérisation in situ.....	24
Figure II.9	principe de mélangeage à l'état fondu.....	25
Figure II.10	Représentation (a) d'un tétraèdre et d'un couche tétraédrique et (b) d'un octaèdre et d'une couche octaédrique	27

Figure II.11	Représentation schématique des structures en feuillets des argiles.....	27
Figure II.12	Structure d'un feuillet kaolinite.....	28
Figure II.13	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	28
Chapitre III		
Figure III.1	Principe de séparation membranaire.....	33
Figure III .2	(a) membre ne symétrique poreuse (b) membrane symétrique dense.....	34
Figure III .3	Représentation schématique d'une membrane composite.....	35
Figure III .4	Phénomène de l'adsorption.....	40
Figure III .5	Adsorbions chimique et physique.....	41
Figure III .6	Étape de transfert d'un soluté de son adsorption.....	43
Figure III .7	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	46
Chapitre IV		
Figure IV .1	l'argile vert concassée.....	52
Figure IV.2	Structure chimique du styrène.....	53
Figure IV.3	Flacon l'Hydrogène peroxyde solution 30%.....	53
Figure IV.4	Structure de peroxyde benzoyle.....	54
Figure IV.5	Flacon du chlorure de sodium Na Cl.....	54
Figure IV.6	Les flacon des solvants utilisés.....	56
Figure IV.7	Broyage de l'argile.....	57
Figure IV.8	Tamissage de l'argile.....	57
Figure IV.9	la balance électronique Magnétique.....	58
Figure IV.10	Agitateur à champ.....	58
Figure IV .11	la séparation de phase dans l'étape de purification.....	58
Figure IV .12	Schéma du traitement préliminaire de l'argile.....	59
Figure IV.13	Schéma récapitulatif traitement sodique de l'argile.....	59

Figure IV.14	le dispositif utilisé pour la réaction de polymérisation.....	61
Figure IV.15	Schéma récapitulatif de méthode d'élaboration des nanocomposite.....	62
Figure IV.16	poudre de Rouge Congo.....	63
Figure IV.17	PH mètre.....	66
Figure IV.18	Spectroscopie UV- Visible.....	67
Figure IV.19	Etape d'absorption du Rouge congo.....	68
Figure IV.20	Etape immergé d'un les place CMM.....	69
Figure IV. 21	Solution mère de RC.....	70
Figure IV. 22	Échantillons d'étalonnage du rouge congo.....	71
Chapitre V		
Figure V.1:	Spectre infrarouge de montmorillonites (brut, purifiée et sodique).....	72
Figure V.2:	Spectre infrarouge de polystyrène.....	75
Figure V.3:	Spectre infrarouge 5% Argile brute.....	76
Figure V.4:	Spectre infrarouge 5% Argile purifié.....	76
Figure V.5:	Spectre infrarouge 5 % Argile Na ⁺	77
Figure IV.6:	Courbe d'étalonnage du RC à 500 nm.....	80
Figure IV.7:	Courbe Comparaison d'adsorption de RC sur membrane purifier et argile purifier.....	81
Figure IV.8:	Courbe comparaison d'adsorption de RC sur membrane sodique et argile sodique.....	81

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	les différences type des polystyrènes.....	8
Tableau I.2	les propriétés physique du PS.....	12

Chapitre III

Tableau III.1	Classification IUPAC des pores suivants le leur aille.....	33
Tableau III .2	les avantages et les limites des différents modules membranaires.....	36
Tableau III .3	Différences principales entre les deux types d'adsorption.....	41

Chapitre IV

Tableau IV.1	les matériels et produits utilisés.....	55
Tableau IV.2	les solvants utilisés.....	55
Tableau IV.3	Déférents formulation préparent.....	62
Tableau IV.4	Principales caractéristique physico-chimiques du rouge congo.....	63

Chapitre V

Tableau V.1:	Evaluation du taux d'humidité avec la modification de l'argile.....	73
Tableau V.2:	Evaluation du taux de gonflement avec la modification de l'argile	73
Tableau V.3:	Evaluation du potentiel d'hydrogène (PH) la modification de l'argile	74
Tableau V.4:	Spectre IRTF du polystyrène.....	75
Tableau V.5:	les résultats du rendement des nanocomposites.....	78
Tableau V.6:	Résultats d'absorption du nanocomposite.....	78
Tableau V.7:	les résultats de la chromatographie des nanocomposite.....	79
Tableau V.8:	Résultats de densité par le pycnomètre.....	80
Tableau V.9:	Valeurs de λ_{max} du colorant.....	78

Annexe A

Tableau (A/1)	Etalonnage des solutions.....	82
----------------------	-------------------------------	----

Liste des tableaux

Tableau (A/02)	données expérimentales de l'effet de membrane brut sur l'adsorption de Rogue Congo.....	82
Tableau (A/03)	données expérimentales de l'effet de membrane purifiée sur l'adsorption de Rogue Congo.....	82
Tableau (A/04)	données expérimentales de l'effet de membrane sodique sur l'adsorption de Rogue Congo.....	82



Sommaire

Sommaire

Résumé.....I
Liste d'abréviationII
Liste des figuresIII
Liste des tableaux.....IV
Introduction générale.....1

Chapitre I: Généralité sur les polymères

I.1. l'introduction.....3
I.2. Définition.....3
I.3. Classification selon la structure chimique3
I.4. Classement des polymères.....4
 I.4.1. thermoplastique.....4
 I.4.2. thermodurcissable4
 I.4.3. élastomères.....5
I.5. Structure moléculaire des polymères.....5
 I.5.1. Polymère linéaire.....5
 I.5.2. Polymère ramifiés6
 I.5.3. polymère réticulés6
I.6. Stéréochimie des polymères.....7
 I.6.1. Polymère iso t/.....7
 I.6.2. Polymère syndiotactique.....7
 I.6.3. Polymère hétérotactique7
I.7. polystyrène7
 I.7.1. Historique7
 I.7.2. Caractéristique du polystyrène8
 I.7.3. Synthèse du polystyrène9

I.7.4. Type du polystyrène	10
I.7.5. mécanisme de la polymérisation radicalaire de PS.....	11
I.7.6. propriétés du polystyrène	11
• propriété chimique	12
• propriété thermique	12
• Propriété mécanique	12
• Propriété physique.....	12
I.7.7. Procèdes de polymérisation	12
• Polymérisation radicalaire en suspension	13
• Polymérisation radicalaire en masse.....	13
• Polymérisation anionique en solution	14
I.7.8. applications PS.....	14
I.7.9. impacts polystyrène sur l'environnement.....	15
Référence bibliographique.....	16

Chapitre II :Les nanocomposites

II.1. Introduction	17
II.2. Définition	17
II.3. Constituants des nanocomposite	17
II.3.1. Matrice.....	18
•Classification de la matrice.....	18
II.3.2. Renfort.....	19
•Classification du renfort	19
II.4. Classification des nanocomposites.....	20
II.5. propriété des nanocomposite	21
II.5.1. propriété mécanique	21
II.5.2.propriété électrique	21
II.5.3.propriété optique	21

II.5.4. Propriété de transfert thermique	21
II.5.5. propriété de barrière	21
II.5.6. Inflammabilité.....	22
II.6. applications des nanocomposite	22
II.7. Elaboration des nanocomposite.....	23
II.7.1. Mélange en solution.....	23
II.7.2. polymérisation In-Situ.....	24
II.7.3. préparation en état fondue.....	25
II.8. L'argile.....	25
II.8.1. Historique.....	25
II.8.2. Définition de l'argile.....	26
II.8.3. Structure de l'argile.....	26
II.8.4. type des minéraux argileux.....	27
II.8.5. Classification de constitution argileuse.....	28
II.8.6. Propriété physicochimique de l'argile.....	29
II.8.7. Domaine d'application de l'argile.....	30
Référence bibliographique.....	31

Chapitre III: Elaboration des membranes

III.1. Introduction.....	33
III.2. Généralités Sur Les membranes.....	33
III.3. définitions d'une membrane.....	33
III.4. Classification des membranes.....	34
III.4.1. Selon leur nature chimique.....	34
III.4.2. Selon leur porosité.....	34
III.5. Selon leur morphologie.....	35
III.6. Caractère hydrophile et hydrophobe des membranes.....	37

III.7. type des membranes.....	37
III .8.Phénomène d'encrassement des membranes.....	37
III.8.1. Colmatage par adsorption.....	38
II.8.2. Colmatage par dépôt de matière par convection.....	38
III.8.3. Colmatage par dépôt de matière par gélification, dénaturation ou agrégation.....	39
III.9.adsorption.....	39
III.9.1. Généralités sur l'adsorption.....	40
III.10.Types d'adsorption.....	40
III.10.1.Adsorption physique (Physisorption).....	40
III.10.2.Adsorption chimique (Chimisorption).....	40
III.11.Utilisation d'adsorption.....	41
III.12.Force d'adsorption.....	42
III.13.Cinétique d'adsorption.....	42
III.13.1. Transfert de matière.....	43
III.14.Facteur influence l'adsorption.....	43
III.14.1 Surface spécifique.....	43
III.14.2.Nature de l'adsorbant.....	44
III.14.3.pH.....	44
III.14.4. Polarité.....	44
III.14.5. Température.....	44
III.14.6. Nature de l'adsorbât.....	44
III.15. Capacité d'adsorption.....	44
III.16. Equilibre d'adsorption.....	45
III.17.Isothermes d'adsorption.....	45
III.18. Classification des isothermes d'adsorption.....	46

Référence bibliographique.....48

ChapitreIV: Matériaux et technique expérimentales

IV.1. Introduction.....52

IV.2. Matériau utilisés.....52

 IV.2.1. argile.....52

 IV.2.2. monomère.....53

 IV.2.3. peroxyde de purification.....53

 IV.2.4. Peroxyde de benzoyle.....54

 IV.2.5. chlorure de sodium Na Cl.....55

IV.3. mode opératoire56

 IV.3.1. Broyage de l'argile.....57

 IV.3.2. Tamisage de l'argile.....57

 IV.3.3. Purification de l'argile57

 IV.3.4. Préparation de la Montmorillonite sodique.....59

 IV.3.5. Lavage ; rinçage et séchage de l'argile.....59

 IV.3.6. Elaboration des nano composites (PS/argile) par polymérisation In-Situ.....60

IV.4. Rouge Congo.....62

 • Utilisations63

 • Toxicité.....63

IV.5. Techniques de caractérisation.....64

 • IV.5.1 Caractérisation de la bentonite brute et traité.....64

 • IV.5.1.1. Spectrométrie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF).....64

 • VI.5.1.2. Taux d'humidité.....64

 • IV.5.1.3. Taux de gonflement65

 • IV.5.1.4. Le potentiel d'hydrogène (PH).....65

IV.5.2. Caractérisations du polystyrène et des nanocomposites.....66

IV.5.2.1 L'infra Rouge a Transformé de Fourier (IRTF).....66

• Les Rendements des nanocomposites.....	66
IV.5.2.2.Méthode de dosage par spectroscopie UV-Visible.....	67
IV.5.2.3. chromatographie.....	68
IV.5.2.4. densité.....	69
IV.6. Application d'adsorption	70
IV.6.1.Preparation des solutions mere de rouge congo(RC).....	71
IV.6.2. Préparation des solutions diluées.....	71
IV.7.adsorption des membranes.....	71

Chapitre V:Résultât et discussion

V.1.Introduction.....	72
V.2.Argile et modification.....	72
V.2.1.spectrométrie Infrarouge.....	72
V.2.2. taux d'humidité.....	73
V.2.3. taux de gonflement	73
V.2.4. potentiel d'Hydrogène (PH).....	74
V.3. Nanocomposites	75
V.3.1. Spectrométrie Infrarouge.....	75
• rendement.....	77
V.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	78
V.3.3. Chromatographie.....	79
V.3.4. densité.....	79
V.4.Résultats d'adsorption.....	80
Conclusion générale	81
Annexe	82



*Introduction
général*

Introduction générale

Récemment, l'attention s'est portée sur la fabrication de nanocomposites à matrice polymère, du fait qu'ils contiennent des matériaux aux propriétés prometteuses, qu'elles soient mécaniques ou thermiques, des propriétés barrières, et des matériaux à haut module d'élasticité. , qui sont ensuite portées une attention particulière à l'argile dans le but de produire des nanocomposites à un promoteur idéal pour les polymères, en raison de la surface de contact très élevée de la suspension dispersée.

Le polystyrène est un polymère synthétique largement utilisé dans de nombreux domaines, notamment l'emballage, l'isolation et la fabrication de produits en plastique. En raison de ses propriétés physiques et chimiques favorables, le polystyrène est souvent utilisé comme matrice dans la fabrication de nanocomposites.

Les polluants qui modifient la qualité des eaux sont diverses et diversifiées notamment les colorants. Ces derniers sont largement employés dans plusieurs domaines (alimentaires, textile, peinture etc.). Certains de ces colorants sont très toxiques, et par conséquent, ils peuvent porter atteinte à l'environnement. Cette situation incite les services chargés à la préservation et la protection de l'environnement à contrôler périodiquement les rejets industriels et ménagers, afin d'intervenir si nécessaire. De nombreuses méthodes ont été développées au cours de ces dernières années, pour le traitement des eaux polluées par les colorants, tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [1]. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, et elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [2].

Ce travail est de développer des méthodes et des techniques novatrices pour élaboration des membranes et évaluation de leurs performances à l'échelle expérimentale dans des applications de l'adsorption.

Ce mémoire de master est divisé en Cinq chapitre :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les polymères et leurs propriétés.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, présenté généralités sur les nanocomposites.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous avons l'étude des notions générales des membranes et plus concentrés sur les phénomènes de membranes représentées dans le phénomène d'adsorption.
- ✓ Dans le quatrième chapitre, nous avons parlé les matériaux utilisés et les protocoles expérimentaux et caractérisation du polystyrène et des nanocomposites.
- ✓ Dans le cinquième chapitre, présente les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation ainsi leurs discussions. On termine ce mémoire par une conclusion générale.

Références bibliographiques

[1]: S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. "Sequestration of dye from textile Industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents". Journal of Environment chemistry engineering (2013).

[2]: M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons". Fluid phase equilibrium 217 (2012).



Chapitre I

I.1.Introduction

L'utilisation des polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux, tels que le bois, le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie ainsi que les protéines, les enzymes, les amidons et la cellulose est connue depuis des siècles, ces macromolécules jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des êtres vivants. Grâce aux outils de la recherche scientifique moderne qui ont permis de déterminer la structure moléculaire de ce groupe de matériaux et de mettre au point de nombreux polymères synthétiques à partir de petites molécules organiques. Les polymères possèdent nombreux avantages qui leur permettent de concurrencer les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux et représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Grâce à :

- Leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées ;
- leur faible coût de production ;
- leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ;
- leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques [1].

I.2.Définition

Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de petites molécules, appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes. Ils ont une masse molaire très importante ils peuvent être synthétiques ou naturels. Le monomère peut être un composé organique instauré ou un composé organique comportant un ou plusieurs fonctions réactives [1].

I. 3. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

a) homopolymères : sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

b) **copolymères** : sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé [2].

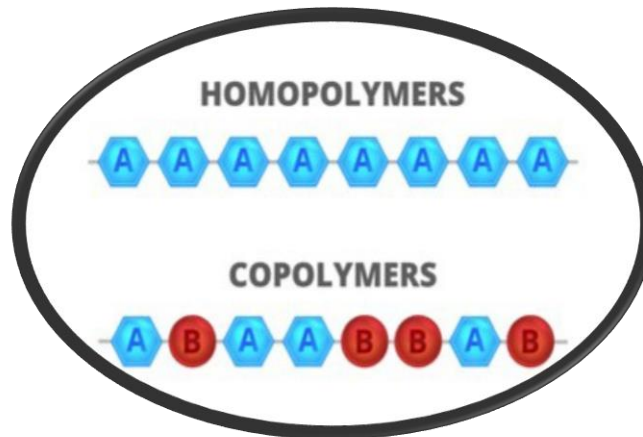


Figure I.1: Macromoléculaires en homopolymères et copolymères [2].

I.4. Classement des polymères

Les polymères sont souvent classés suivant leurs propriétés thermomécaniques. On distingue :

I.4.1. thermoplastiques : les polymères thermoplastiques sont des polymères linéaires sans pont d'une molécule à l'autre, et c'est pour cette raison qu'ils se ramollissent au chauffage et leur mise en œuvre est facile.

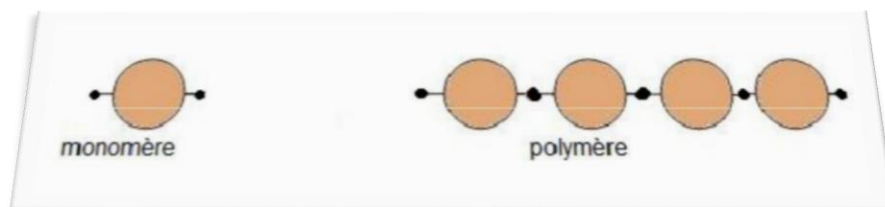


Figure I.2: La structure de la chaîne macromoléculaire [2].

I.4.2. thermodurcissables : Ils sont fabriqués en mélangeant deux constituants (une résine et un durcissant), qui réagissent et durcissent, tantôt à chaud, tantôt à température ambiante. Le polymère obtenu comprend de nombreuses liaisons covalentes de chaînes à chaînes. Sous l'action de la chaleur, la structure du polymère se ramollit mais ne fond pas.

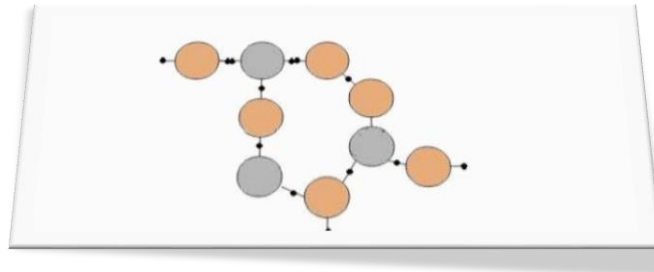


Figure I.3: La polymérisation de polyptère insaturé [2].

I.4.3. élastomères : Les élastomères sont des polymères linéaires avec juste quelques ponts (1 % monomères). Ces ponts fournissent au matériau une " mémoire " de sa forme initiale, qu'il retrouve après décharge (déformable d'une manière réversible) [2].

I.5. Structures moléculaires des polymères

Suivant leur structure, les polymères sont classés en polymères : linéaire, ramifié, réticulé.

I.5.1. Polymères linéaires

Constitués de longues chaînes dont la cohésion est assurée par des liaisons faibles (liaison de Van der Waals ou ponts hydrogène).

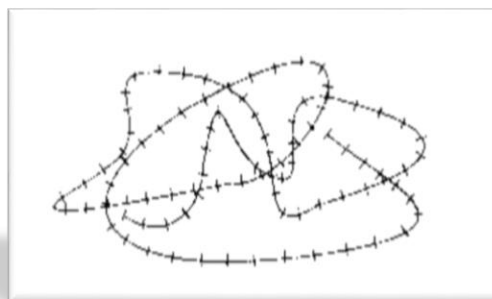


Figure I.4: Structure d'un polymère linéaire [3].

I.5.2. Polymères ramifiés

Les polymères ramifiés peuvent être obtenus par polycondensation ou par polymérisation en chaîne, elles possèdent des chaînes latérales ; ces chaînes pendantes sont reliées à la chaîne principale par des points de jonction répartis le long de cette dernière [3].

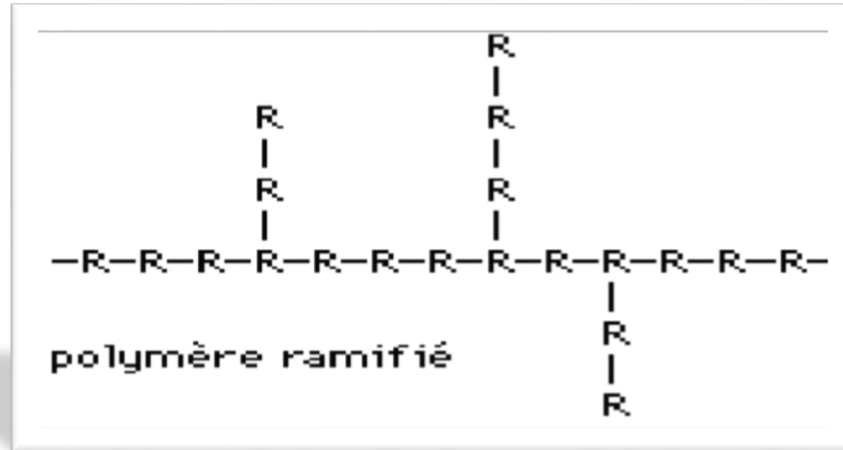


Figure I.5: Structure d'un polymère ramifié [3].

I.5.3 Polymères réticulés

Ce sont des polymères, dont la structure n'est pas formée de chaînes linéaires mais elles construisent un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles ces polymères considérés comme des macromolécules géantes dans lesquelles il est impossible de reconnaître un arrangement régulier des mères ou des atomes constitués [4].

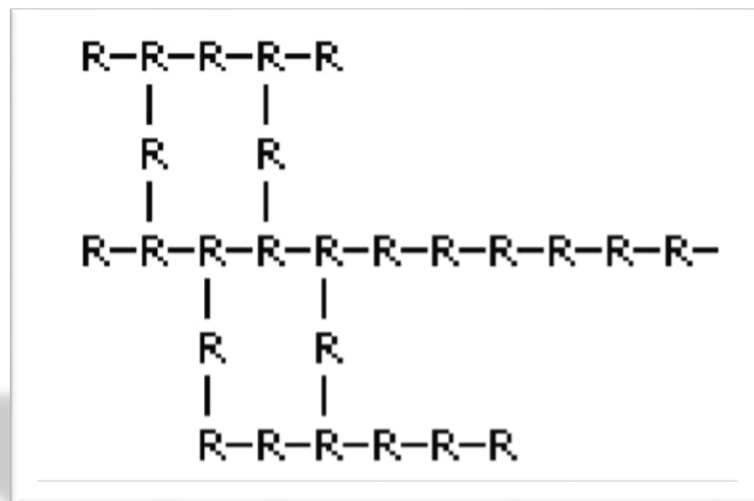


Figure I.6: Structure d'un polymère réticulé [4].

I.6. Stéréochimie des polymères

On distingue trois formes principales (isomères configurationnels) qui sont représentés à la (figure I.7)

I.6.1. Polymère iso tactique : Tous les substituants identiques sont situés d'un même côté en avant du plan du papier [5].

I.6.2. Polymère syndiotactique : Les substituants identiques alternent en avant et en arrière du plan du papier.

I.6.3. Polymère hétéro tactique : Où les groupements identiques sont répartis de manière aléatoire.

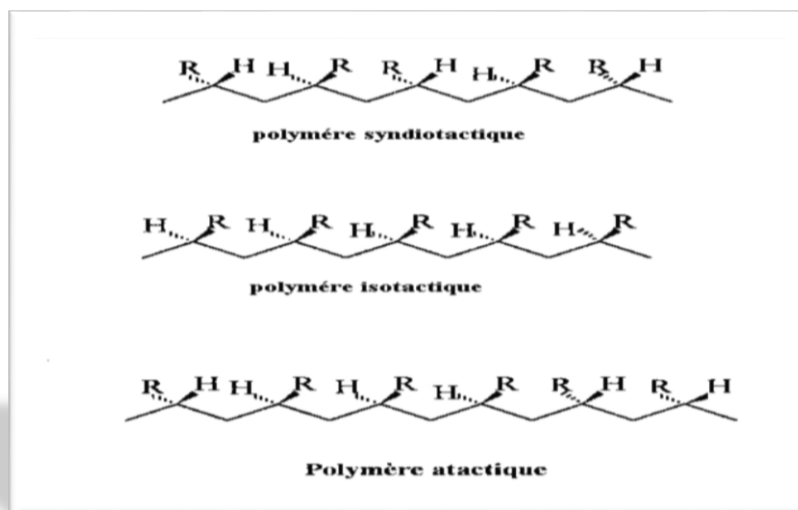


Figure I.7: Les stéréochimies des Polymère [5].

I.7. Poly styrène

I.7.1. Historique

Le polystyrène a été découvert en 1839, mais son utilisation a été commencée au début du vingtième siècle. La première fabrication à base de polystyrène a lieu en 1933 en Allemagne. Le premier procédé utilisé fonctionne en 'discontinu' ce qui ne permet pas de produire d'énormes quantités. En revanche, dès les années 1940, de nouvelles méthodes de production permettent de produire 'en continu' et de le produire en plus grande quantité. Les premières formes de polystyrène expansé sont inventées et produites aux USA [6].

I.7.2. Caractéristique du polystyrène

Le PS a été commercialisé pour la première fois en 1930. Il présente plusieurs propriétés remarquables : dureté, rigidité et transparence ; toutefois, sa fragilité et sa basse température de ramollissement (85 °C) limitent ses usages. Pour améliorer ses propriétés, un certain nombre de polymères dérivés du styrène ont été développés [6].

◆ Le PS modifié par une phase élastomère offre une résistance améliorée (88 à 97% de styrène) ;

◆ Le copolymère styrène acrylonitrile (SAN) accroît la résistance chimique (65 à 80% de styrène) ;

◆ Le copolymère styrène-acrylonitrile-polybutadiène (ABS) constitue un matériau de haute performance.

Les principales caractéristiques du PS peuvent être représentées par le tableau I.1.7

Tableau I.1: différences type du polystyrène [7].

		PS cristal	PS choc
Permittivité relative ϵ_r	50 ou Hz	2,4 à 2,6	2,4 à 2,7
	1 kHz	2,4 à 2,6	2,4 à 4,5
	1 kHz	2,4 à 2,6	2,4 à 3,8
Angle de pertes $tg\delta$	50 ou 60 Hz	1.10^{-4} à 5.10^{-4}	4.10^{-4} à 2.10^{-3}
	1 kHz	1.10^{-4} à 5.10^{-4}	4.10^{-4} à 2.10^{-3}
	1 kHz	4.10^{-4} à 1.10^{-3}	4.10^{-4} à 2.10^{-3}
Rigidité diélectrique		15 à 20 KV/mm	/
Résistivité superficielle		10^{15} à $10^{16} \Omega$	/
Résistivité transversale		$10^{17} \Omega.cm$	10^{16} à $10^{17} \Omega.cm$

Température de fusion	150 à 170 °C	/
Température de transition vitreuse tg	80°C	/
Température de ramollissement	70 à 105°C	/
Température de début de dégradation	350 °C	/
Température d'eau %%	0.4 à 0.7	0.4 à 0.7

I.7.3. Synthèse du polystyrène

Le polystyrène standard (homopolymère) est obtenu par la polymérisation radicalaire du styrène seul.

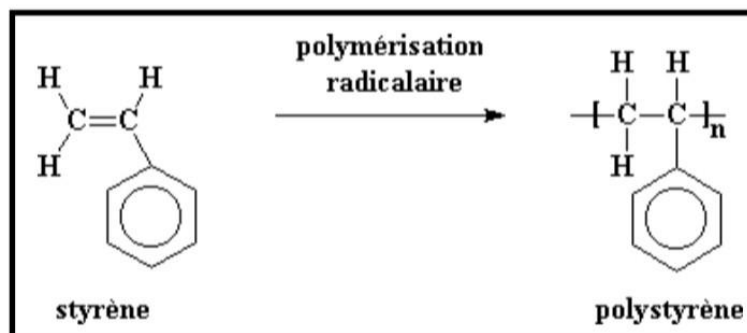


Figure I.8: Polymérisations du styrène en polystyrène [8].

Le polystyrène est un polymère amorphe, transparent, de configuration tactique : c'est-à-dire que les groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale. Le polystyrène est rigide et fragile en raison de la résistance du mouvement d'encombrement des groupes phényles. La polymérisation métallo cène conduit un polystyrène syndiotactique (les groupes phényles de la chaîne du polymère sont attachés alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne principale). La première formation du polystyrène syndiotactique était en 1997 ; c'est un produit opaque à structure cristalline ayant de hautes performances techniques mais beaucoup plus chères que le polystyrène standard. Le polystyrène syndiotactique est caractérisé par une bonne résistance chimique, contrairement au polystyrène régulier qui a généralement une faible résistance chimique nulle. Il trouve des applications dans l'électron aux produits chimiques à cause de la présence des ports dû à l'existence des groupes physique, les équipements électriques et l'automobile.

La figure (I.9) donne les différentes configurations de polystyrène.

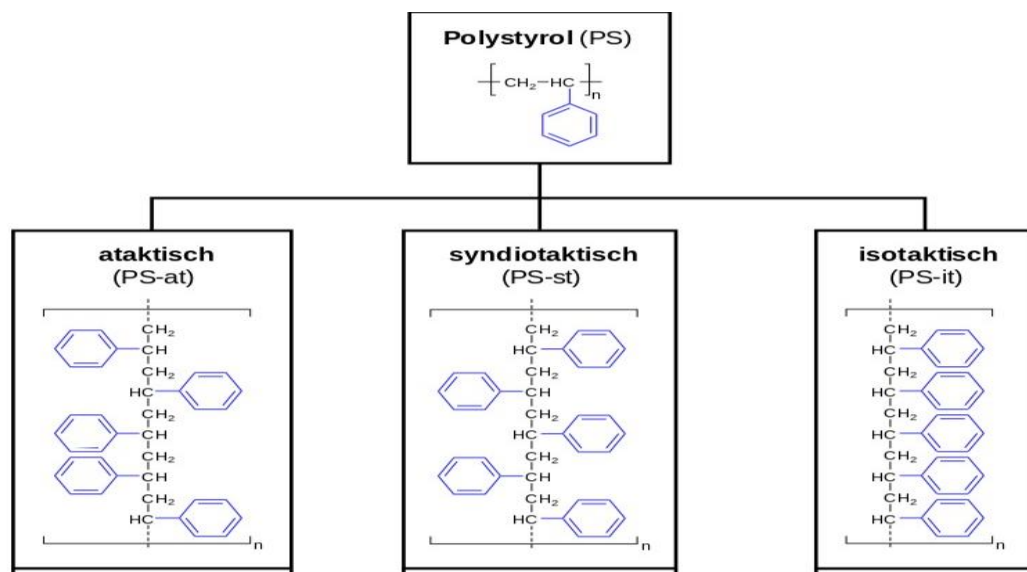


Figure I.9: différentes configurations de polystyrène [8].

I.7.4. Types du polystyrène

Il existe trois formes de polystyrène : PS standards (cristal), le PS choc (High Impact Polystyrène (HIPS)) et le PS expansé (PSE).

◆ **polystyrène cristal ou dense** : Celui-ci regroupe par exemple les ustensiles ou les barquettes en plastique qui peuvent être utilisés à la cafétéria de l'école.

◆ **polystyrène choc ou haut impact** : celui-ci utilisé le plus souvent dans le domaine de l'industrie. Il s'agit d'ajouter, lors de la fabrication du polystyrène, un agent spécial permettant d'augmenter sa résistance aux chocs. Cependant, on ne trouve pas de polystyrène choc à polytechnique.

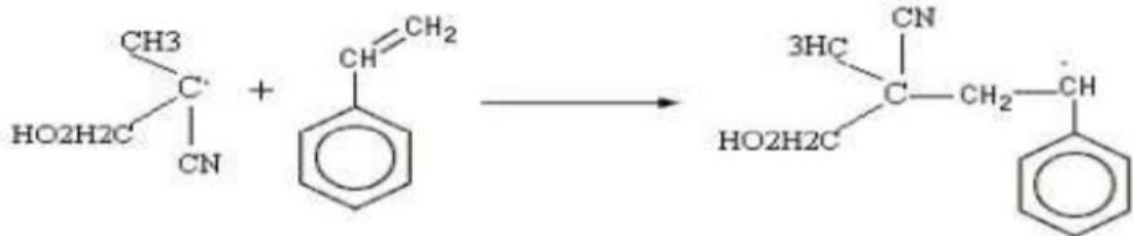
◆ **polystyrène expansé ou PSE** : Il s'agit de polystyrène dans lequel a été ajouté un agent expansif lors de sa fabrication. Le polystyrène expansé, mousse blanche et rigide, est très employé pour l'isolation thermique dans le bâtiment et dans l'emballage ainsi que pour la protection contre les chocs. Il est aussi utilisé pour la construction des décors de cinéma et de télévision. Cela en fait une matière légère constituée de plus de 80% d'air [9].

I.7.5. mécanisme de la polymérisation radicalaire du PS

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire repose sur trois étapes élémentaires successives : initiation, propagation et terminaison [10].

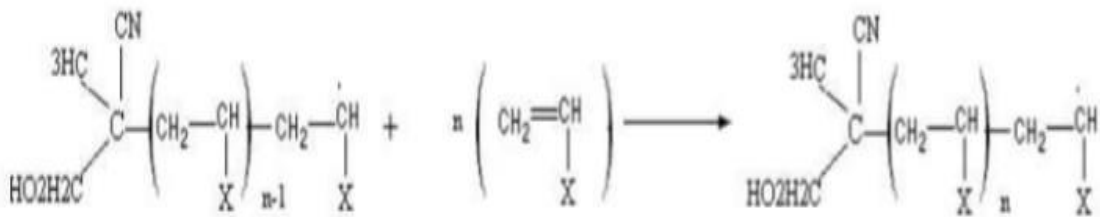
• Amorçage

Il s'agit de former une espèce radicalaire, souvent par l'application de chaleur pour briser une liaison N- N dans notre amorceur azoïque. Ce radical va ensuite réagir avec le monomère de styrène pour donner un radical de styrène.



• Propagation

Le radical de styrène va s'ajouter à un autre monomère de styrène pour donner un dimère puis un trimère donc il s'agit de la continuation de la réaction de chaîne.



• Terminaison

La réaction se termine soit par :

- **Combinaison:** De deux macro radicaux pour former une seule molécule.
- **Dis mutation :** La réaction de transfert entre le deux macro radicaux.

I.7.6. propriétés du polystyrène

▪ Propriétés chimiques

Le PS est soluble dans les solvants aromatiques et les halogénés mais également dans les éthers, cétones et esters. Il est résistant aux solutions salines, bases et acides dilués. En présence de lumière UV et d'oxygène le PS s'oxyde, jaunit et devient cassant.

Ils présentent une faible absorption d'eau, une bonne stabilité dimensionnelle, de bonnes propriétés d'isolation et une assez bonne résistance aux agents chimiques, d'une densité réelle de 1.03 à 1.05, le polystyrène est solide à 20 °C et pâteux à 120°C, la fusion s'opérant entre 150°C et 170°C.

▪ Propriétés thermiques

Les PS ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, sont combustibles. La température de décomposition du PS est de 280 à 320°C. Lors de sa combustion, le PS produit des fumées noires et denses du CO, CO₂ et H₂O et coule sous forme de gouttelettes.

▪ Propriétés mécaniques

Le PS cristal a le comportement d'un polymère très rigide mais fragile, la résistance aux chocs est de l'ordre de 22Kj / m (fragile). Cette résistance aux chocs croît avec la teneur en élastomère vers 212Kj / m. Il faut noter la facilité de mise en œuvre et la possibilité d'obtenir des designs variés pour le PS.

▪ Propriétés physiques

Transparence sous forme « cristal », brillance, grande légèreté, possibilité de décoration et de collage.

Tableau I.2: Les Propriétés physiques du PS [11-12].

Caractéristique	Tactique	PS iso tactique	PS syndiotactique
Structure	Amorphe	Cristalline	Cristalline
Cristallisation	/	Lente	Rapide
Tg(°C)	85	99	100
Tm(°C)	/	240	270

I.7.7. Procédé de polymérisation

Le polystyrène est fabriqué à l'échelle industrielle selon trois procédés [13] :

- **Polymérisation radicalaire en suspension**

La polymérisation a lieu en suspension dans l'eau, dans un réacteur agité, équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau pouvant être chauffée ou refroidie, ce qui permet de régler la température de la réaction qui est exothermique. Quand elle est terminée, le contenu du réacteur est transféré dans un laveur, dans la décanteuse ; les perles de PS sont séparées des eaux mères et lavées à nouveau ; elles sont ensuite séchées Puis stockées en silos. C'est un procédé discontinu qui impose la manipulation et le traitement d'importantes quantités d'eau [14].

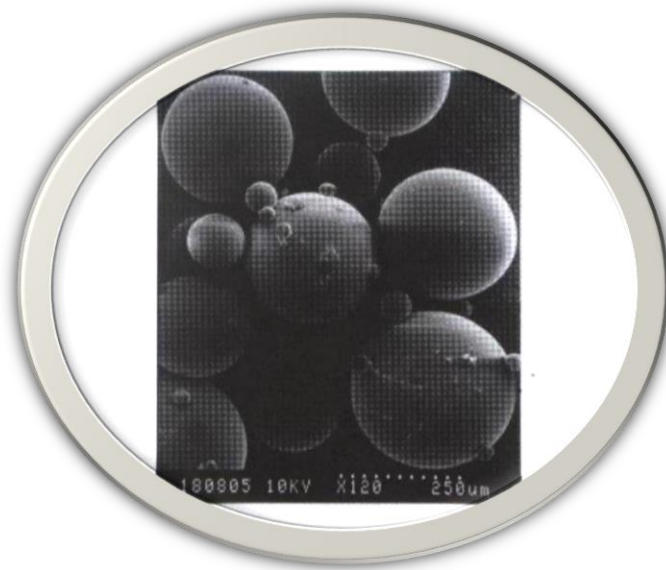


Figure I.10: Perles de polystyrène obtenues par polymérisation en suspension [15].

- **Polymérisation radicalaire en masse**

C'est le procédé de fabrication du PS cristal (standard) et du PS choc. Il a été développé dès les années 1940 par les compagnies BASF et Dow. Le polybutadiène est dissous dans le styrène, dans une cuve de dissolution à double enveloppe et muni d'un agitateur. La solution est stockée puis envoyée en continu dans un prépolymériseur où démarre la réaction et ensuite dans la tour de polymérisation à plusieurs étages de température. La réaction est exothermique. Au bas de la tour, on obtient Le PS choc. Le produit est ensuite introduit dans le réchauffeur, puis dans le dévolatiliseur, afin d'éliminer le styrène n'ayant pas réagi. Après le passage dans l'extrudeuse, le PS choc est granulé puis stocké dans les silos pour être livré en vrac ou mis en sacs. Le procédé en masse permet aussi de fabriquer des homopolymères. Le procédé « masse » permet des capacités, des coûts d'exploitation et d'investissements bien plus faibles que le procédé « suspension », avec des rejets liquides ou gazeux très faibles dans l'environnement.

Ce procédé a remplacé presque partout le procédé suspension pour la fabrication du polystyrène [16].

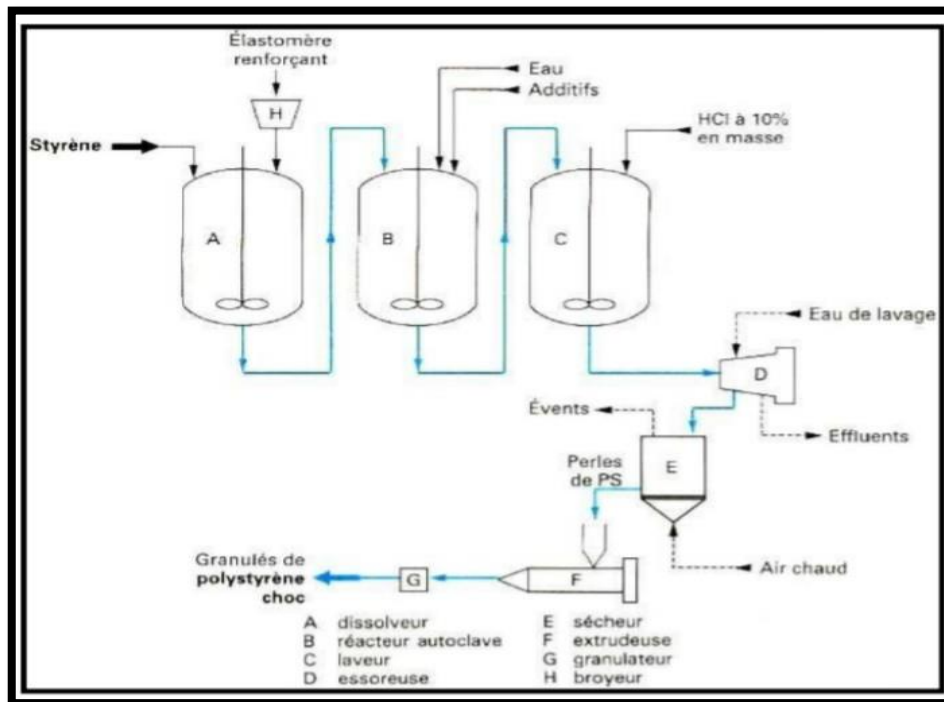


Figure I.11: procédé industrielle de polymérisation en suspension du polystyrène choc [16].

▪ Polymérisation anionique en solution

La polymérisation a lieu en solution dans un solvant hydrocarbure avec des catalyseurs organométalliques ; la réaction est initiée par des composés organiques du lithium. C’est le procédé de fabrication des copolymères à bloc styrène / butadiène de type « CLIPS » (Caler Impact polystyrène), selon les teneurs respectives du (styrène/butadiène) Le polymère est un élastomère thermoplastique SBS. La réaction est menée de façon continue dans des réacteurs agités.

I.7.8. Applications du PS

◆ Emballages alimentaires et connexes la fabrication d’emballages alimentaires et apparentés constitue le premier débouché du polystyrène en europe de l’ouest. Cela représente en effet 45 % de la marche ;

◆ cette est la fabrication d’emballage variés (boîtes à œufs, pots de glace, emballages de gâteaux...) et de vaisselle à usage unique (gobelets, couverts et assiettes jetables) consomme aussi une grande quantité de polystyrène ;

◆ Autres objets fabriqués par injection en dehors de l’emballage, le marché de l’injection regroupe des applications très variées : boîtes de pétri dans le domaine médical ; articles pour le bureau et la maison : stylos, corbeilles, pots, dévidoirs de rubans adhésifs, verres à dent, porte-savon, boîtes, jouets ;

◆ On utilise aussi, dans une moindre mesure, du PS pour les cassettes audio et vidéo et parfois les DVD. Électroménager le PS choc se substitue à l’ABS pour l’habillage de réfrigérateurs-congélateurs au niveau des parois intérieures et des accessoires comme les bacs à légumes. C’est d’ailleurs la principale utilisation du PS dans l’électroménager [11].

I.7.9. impacts polystyrène sur l’environnement

Depuis les années 50, les humains ont produit plus de 9 milliards de tonnes de plastique qui est entrés dans nos océans, nos rivières et nos sols. Certains de ces plastiques libèrent des produits chimiques dans l’eau et le sol, provoquant des problèmes de santé majeurs, tels que des cancers. De plus, de nombreux animaux consomment par accident du plastique, bloquant leurs voies respiratoires et provoquant leur mort. Même les plantes encourent des risques posés par les plastiques. Lorsque certains plastiques se décomposent dans le sol, ils libèrent des produits chimiques comme le Bisphénol A, qui tuent les microorganismes dont les plantes ont besoin pour survivre. Il s’agit juste de quelques exemples des problèmes courants associés aux déchets plastiques. Le plastique prend plus de 400 ans pour se décomposer, tandis que le fer-blanc et l’aluminium prennent entre 50-200 ans [11].

Référence bibliographique

- [1] : Benhamousoumia, benabdelkadernafissa, système de dessalement solaire, Centre universitaire d'ain-temouchent institut des sciences et de la technologie département de génie mécanique, 2017”
- [2] : George, principe et application les polymérisations, odéon, vol. J4, J 6020-2183, p. 6 p.3, (6-1992).
- [3] : J. P. qu’et, Polyéthylène linéaires, vol. J4, p. 7, (12-1992).
- [4] : B. B. e. A. dérogent, polystyrène, volume J4, 1993, p 7.4.
- [5] : J. M. J.dorlot, des matériaux, edition de l'ecole polytechnique, 1995.
- [6]: "Guide to plastics", by the editor of modern plastics encyclopedia, mcgrawhill, Inc. new york, (1970).
- [7] :J.pallie "les thermoplastiques de grand tonnage – caractéristiques techniques et économiques-" edition techno.
- [8]: T. saugus, m. motoi and h. suds, macromolecules, 9, 231, (1976).
- [9] : M. hadengue, l. millette, and j'y. tr, “étude sur les alternatives de valorisation des résidus de polystyrène à l ’ école polytechnique de montréal,” 2008.
- [10]: M. benares, k. brzezinski, J.P. kubisa, and s. pence: makromol.chem. 190, 929, (1989).
- [11]: p. longo, a. grassi, l. oliva, and p. ammenda, makromol. chem., 191, p 237 (1990).
- [12]: I. pasquon,l. porri, and u. giannini, stereoregular polymers, pp. 632-763 in «encyclopedia of polymer science and engineering», vol. 15, 2nd ed, h.f. mark, n.mbikales, c.g. overberger, and g. menges, ed., willey interscience, new york (1989).
- [13] : j.p. trotigon, m. piperaud, "les styréniques “PS, SB,SAN, ABS, ASA”” matièresplastiques, structures propriétés, mise en œuvre, normalisation, éditionisabellehennebique, osbn1999.
- [14]: p. cava, "polymerization", modern plastic encyclopedia, mc graw-hill, inc, 1996
- [15] : a. demogeot, "polystyrène", techniques de l’ingénieur, traité de génie des pro-cédés, J 6551,1990.
- [16] : P. heim, L. hym, "polystyrène et copolymères de styrène", technique del’ingénieur, traité plastiques et composites, am 3340, 2002.



Chapitre II

II.1.Introduction

Depuis une vingtaine d'années, des nanocomposites polymères /argile connaissent un fort développement suite aux recherches menées par *oka da* [23]. Cette équipe de recherche du laboratoire *Toyota* a montré pour la première fois l'intérêt de disperser la montmorillonite dans le polyamide-6, en présentant des améliorations par rapport à la matrice vierge, et ce pour un faible taux d'incorporation de ces charges. Depuis les études se sont multipliées avec des matrices aussi bien thermoplastiques que thermodurcissables.

L'utilisation de la montmorillonite pour valoriser ces polymères se fait de plus en plus courante [1].

II.2. Définition d'un matériau nanocomposites

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétéro phase composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre [1].

II.3. Constituants des nanocomposite

Les composites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : l'une continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase : le renfort appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,...) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre ces propriétés élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées matrices et une facilité dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les de mise en œuvre.

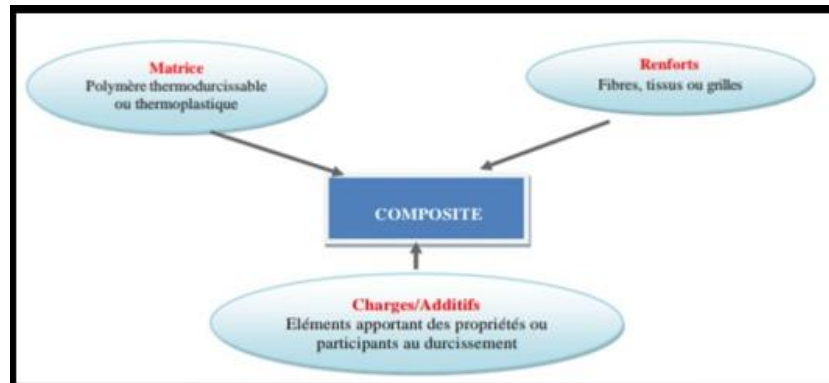


Figure II.1: Composition de matériaux composites [2].

II.3.1. Matrice

La matrice est l'ensemble résine-charge ; ses constituants forment un mélange homogène, dans le but de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), et d'assurer la protection chimique contre les agents agressifs extérieurs tels que (acide, humidité, corrosion...etc.), et donne la forme au produit réalisé. Elle améliore également les caractéristiques de la résine tout en diminuant le coût de production d'un point de vue mécanique.

❖ Classification de la matrice

a) Résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées, les principales résines thermodurcissables utilisées dans la mise en œuvre des matériaux composites sont par ordre décroissant en tonnage : les résines polyesters insaturées, les résines de condensation, les résines époxydes.

b) Résines thermoplastiques

Les résines thermoplastiques présentent l'aptitude à l'état ramolli, de se mouler aisément par plasticité (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA...).

c) Résines élastomères :

Les élastomères sont des polymères linéaires avec juste quelques ponts (1 % monomères). Ces ponts fournissent au matériau une " mémoire" de sa forme initiale, qu'il retrouve après décharge (déformable d'une manière réversible) [1].

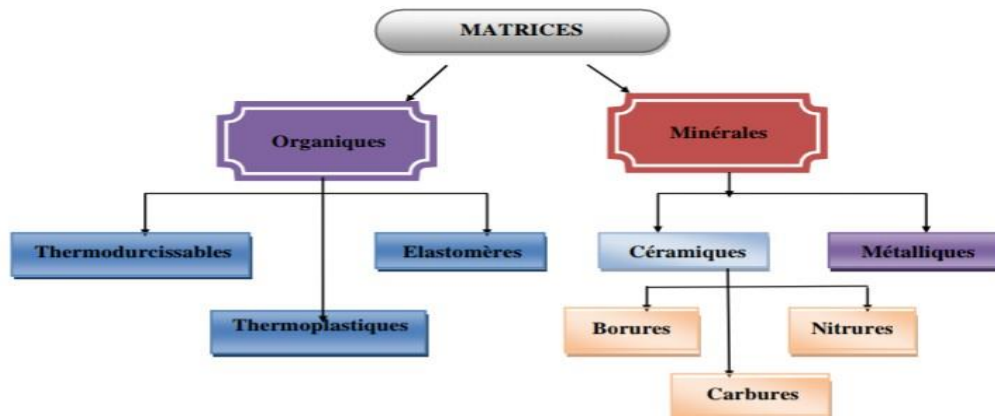


Figure II.2: Différents types de matrice [2].

II.3.2. Le Renfort

Le renfort consiste à supporter les efforts appliqués ; et conférer au composite sa rigidité élastique et sa résistance à la rupture ; où le renfort doit avoir une adhésion interfaciale renfort- matrice suffisante est stable dans le temps [3].

❖ Classification du renfort

Les principaux types de renfort se distinguent par leurs géométries (particules, billes, fibres courtes, fibres longues) par leur disposition :

a) Fibre de verre : Les fibres de verre ont un excellent rapport performance prix qui les placent de loin au premier rang des renforts utilisés actuellement dans la construction de structures composites grâce à leurs très bonnes qualités.

b) Fibre de carbone : Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et sont élaborées par pyrolyse en atmosphère contrôlée de fibres de polymère précurseur ce qui est responsable de leur bonne qualité.

c) Fibre aramide : Les fibres aramides ont des propriétés mécaniques élevées en traction comme les carbones mais leurs résistances à la compression est faible. Le schéma ci-dessous explique brièvement ces différents types des renforts [4].

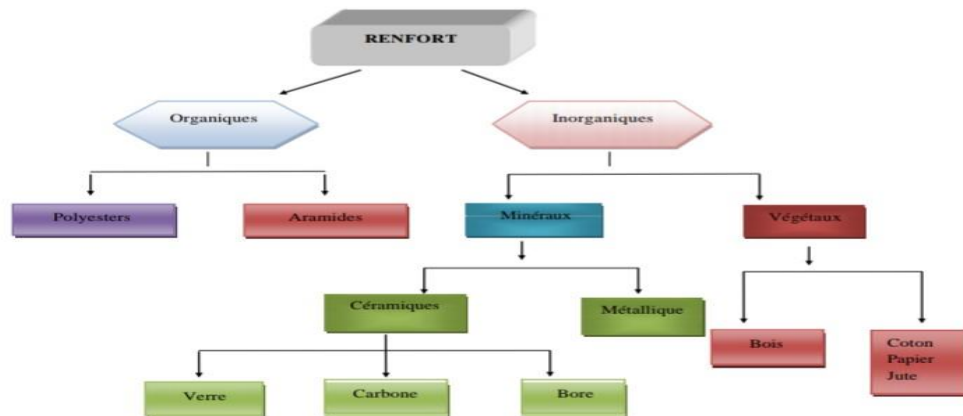


Figure II.3: Différents types des renforts [5].

II.4. Classification des nanocomposites:

Les nanocomposites sont des matériaux constitués d'une matrice polymère ou d'une matrice métallique/fonctionnelle dans laquelle sont dispersées des nanoparticules. Selon la nature des nanoparticules et de la matrice, ainsi que la méthode de préparation utilisée, on peut classer les nanocomposites en différentes catégories. Voici quelques classifications courantes :

Nanocomposites polymères (Nanocomposites polymère-argile) : Les nanoparticules d'argile, telles que la montmorillonite, sont dispersées dans une matrice polymère pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du matériau.

Nanocomposites polymère-métal : Des nanoparticules métalliques, telles que les nanoparticules d'argent ou d'or, sont incorporées dans une matrice polymère pour conférer des propriétés conductrices ou antibactériennes.

Nanocomposites polymère-carbone : Des nanoparticules de carbone, comme les nanotubes de carbone ou le graphène, sont mélangées à une matrice polymère pour améliorer la conductivité électrique ou les performances mécaniques.

Nanocomposites métalliques (Nanocomposites métal-métal): Des nanoparticules d'un métal sont dispersées dans une matrice d'un autre métal pour améliorer les propriétés mécaniques, la conductivité électrique, ou la résistance à la corrosion.

Nanocomposites métal-oxyde: Des nanoparticules d'un oxyde métallique, comme l'oxyde de zinc ou l'oxyde de titane, sont incorporées dans une matrice métallique pour améliorer les propriétés catalytiques, la résistance à l'usure, ou l'efficacité énergétique [18].

II.5. Propriétés des nanocomposites

II.5.1. Propriétés mécaniques

Un phénomène de superplasticité. Les nanomatériaux permettent en ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'effet se traduit par l'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car La taille des nanoparticules limite les concentrations de contrainte [18].

II.5.2. Propriétés électriques

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants [18].

II.5.3. Propriétés optiques

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau [18].

II.5.4. Propriétés de transfert thermique

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec de faibles fractions volumiques en effet, l'ajout de nanoparticules de fer ou de cuivre peut modifier la conductivité thermique de fluides caloporteurs. Un ajout de 0,2 % en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10% de la conductivité thermique [18].

II.5.5. Propriétés de barrière

Dans les nano composites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. Les lamelles de silicate sont imperméables à l'eau et aux gaz et certains liquides [18].

II.5.6. Inflammabilité

Le caractère ignifuge des polymères est amélioré par l'utilisation de nanocomposite silicate / polymère. L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nano structure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion [18].

II.6. applications des nanocomposites

Les processus de mise en œuvre des matrices polymères sont actuellement bien maîtrisés et peu coûteux, et les argiles, faciles à extraire. Ces deux phénomènes concourent donc à en faire des candidats idéaux pour l'obtention de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques. Les nano composites lamellaires sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industries optique ils trouvent aussi leur application dans :

- ▶ L'emballage alimentaire ;
- ▶ L'utilisation, dans le cas de réservoirs à combustible et carburant ;
- ▶ Gants de protection aux hydrocarbures et au feu ;
- ▶ Courroies de distribution ;
- ▶ Capot de moteur ;
- ▶ Composants électriques [19].

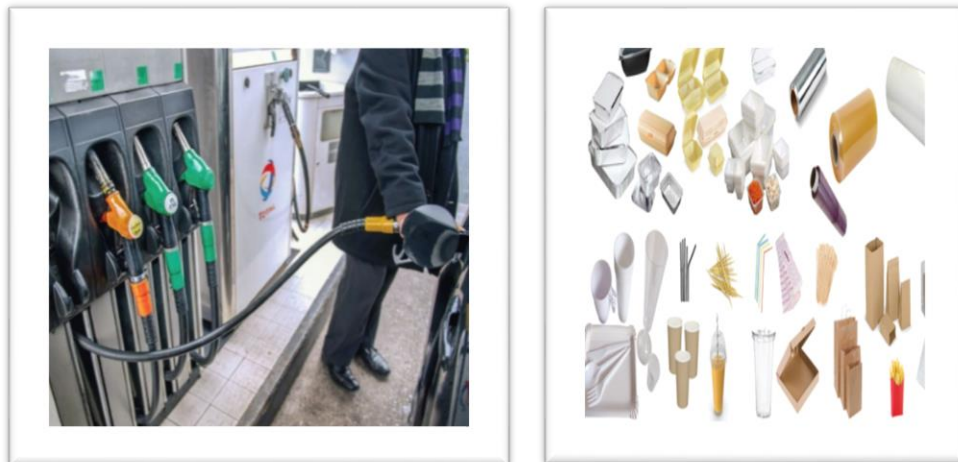


Figure II.5: De réservoirs à combustible Et carburant. **Figure II.4:** De L'emballage alimentaire [19].



Figure II.6: Gants de protection aux hydrocarbures et au feu [19].

II.7. Elaboration des nanocomposites

II.7.1. Mélange en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du poly (oxyde d'éthylène) en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères. Le désavantage majeur de cette méthode est la grande quantité de solvant qui doit être utilisée, et. Qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des comme pour les nano composites lamellaires, ces deux méthodes sont aussi utilisées pour applications industrielles Les nanocomposites à base de nanoparticule

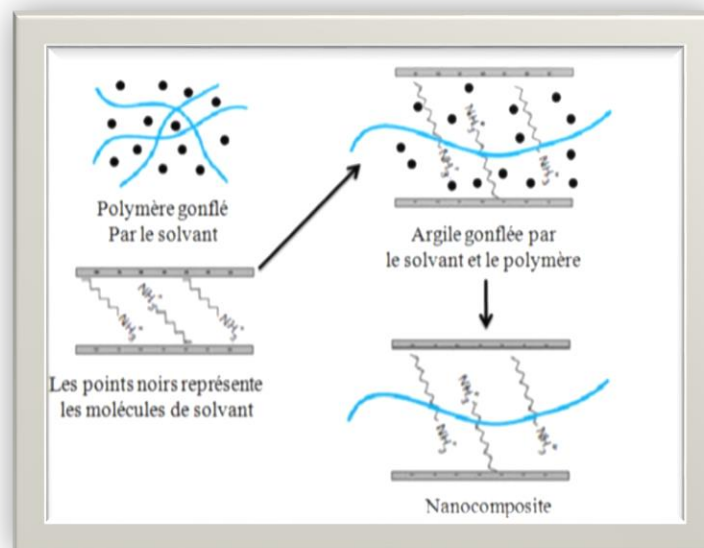


Figure II.7: Principe de mélangeage en solution [21].

II.7.2. La Polymérisation In-Situ

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement. Dans les premiers travaux du groupe *Toyota*, la montmorillonite était « gonflée » avec un aminé acide ($R-CH(NH_2)COOH$) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de n les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du caprolactame. Il est généralement utilisé des montmorillonites organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nano composites à base de PMMA ou de PS [20].

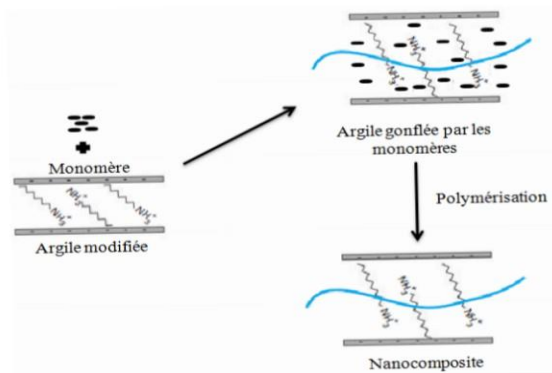


Figure II.8: Principe de polymérisation in situ [20].

II.7.3. Préparation en état fondue

Contrairement au cas précédent ce mode d'élaboration présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. Ils ont qu'il était possible dans des conditions simples (sans intervention d'un cisaillement externe) démontré d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle comme le polystyrène dans une fluor-hectorite organomodifiée [22].

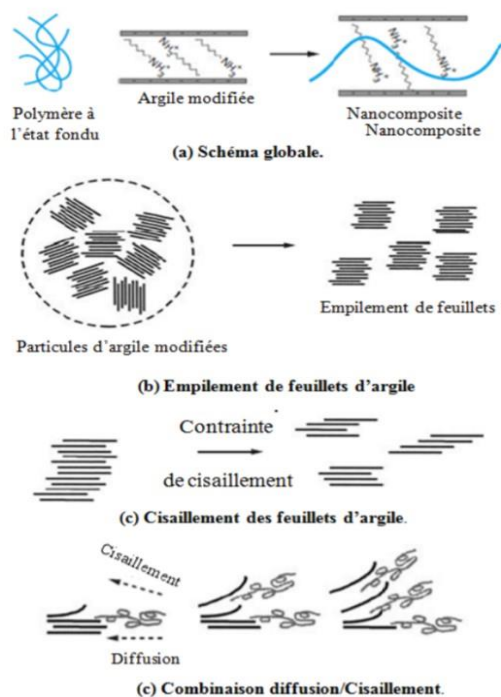


Figure II.9: Principe de mélangeage à l'état fondu [22].

II.8. argile

II.8.1. Historique

L'argile a été utilisée comme matière première depuis la plus haute antiquité par en extrême orient (*Japon*). Au début de l'ère chrétienne, l'argile a commencé à apparaître comme un secteur important dans l'industrie mais son utilisation est restée limitée jusqu'au début du XIX^{ème} siècle du fait de leur faible compatibilité avec les procédés industriels. Une série d'analyses chimiques des différentes Kaolin a été testée par A. *Brongniart*, directeur de la manufacture nationale de sèvre à cette époque. En 1862 [15]. *G. Delafosse* a proposé une méthode de purification par lévigation qui consiste à séparer, en passant dans un courant d'eau, des constituants d'un mélange ayant des densités différentes. Cette idée l'a conduit à définir la composition chimique de Kaolin. Mais, à cette époque, les savants considéraient les argiles amorphes parce que la microscopie optique n'arrivait pas à détecter leurs cristallinités. Les agronomes ont ensuite pris conscience de la présence des particules de très petite taille dans la structure de l'argile [16].

II.8.2. Définition de l'argile

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « Argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 μm), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique. Les minéraux de type argile à structure en feuillets sont des phyllosilicates, c'est-à-dire des matériaux composés d'oxygène et de silicium composant des tétraèdres SiO_4 . Il ya aussi des métaux de type magnésium, aluminium ou fer [6].

II.8.3. Structure de l'argile

Une argile est un assemblage entre divers cations et des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyles. Cet assemblage est effectué selon des conditions électriques et géométriques afin de générer deux types de structures, les couches tétraédriques (T) et les couches octaédriques (o).

◆ **Les couches tétraédriques (T) :** sont composés d'un atome de silicium au centre

Relié à quatre atomes d'oxygène aux sommets figure (II.11), les trois formant la base (Ob) sont partagés avec les tétraèdres contigus alors que l'oxygène au sommet dit apical (OA) est partagé avec un octaèdre.

◆ **Les couches octaédriques (o) :** dont l'adjonction constitue la couche octaédrique,

Comportent un cation au centre qui peut être l'aluminium et/ou le magnésium et/ou le fer, ... et des atomes d'oxygène ou d'hydroxyle ou de fluorure aux sommets figure (II.11) [6].

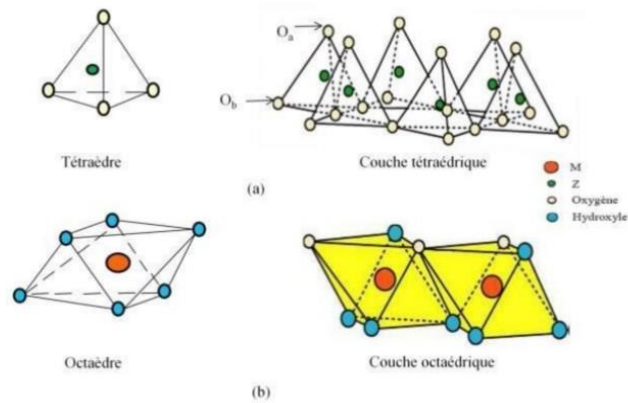


Figure II.10: Représentation(a) d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique et(b) d'un octaèdre et d'une couche octaédrique [6].

II.8.4. Les Types des minéraux argileux

Selon le nombre des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux figure (II.12).

-Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) : dont le feuillet comprend une couche tétraédrique et une couche octaédrique, appelés aussi série à 7Å

-Les minéraux de type 2:1 (ou T-O) : dont le feuillet comprend une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques, appelés aussi série à 10Å.

-Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) : dont le feuillet comprend une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques et dont l'espace inter foliaire est rempli par une couche octaédrique, appelés aussi série à 14 Å [7].

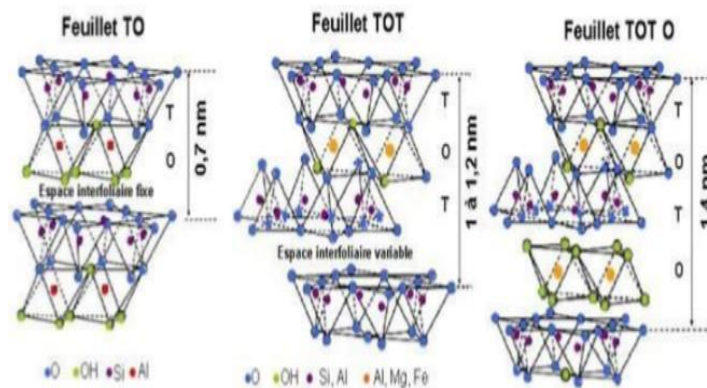


Figure II.11: Représentation schématique des structures en feuillets des argiles [7].

II.8.5. Classification de constitutions argileuse

a) Kaolinite

La kaolinite est un minérale appartenant au groupe des aluminosilicates. Sa formule idéale est $Al_4Si_2O_5(OH)_4$ ou un $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets, c'est l'un des minéraux argileux les plus simples, avec une structure de type 1:1 ou l'aluminium (Al^{3+}) et le silicium (Si^{4+}) sont les cations structuraux de bas [8].

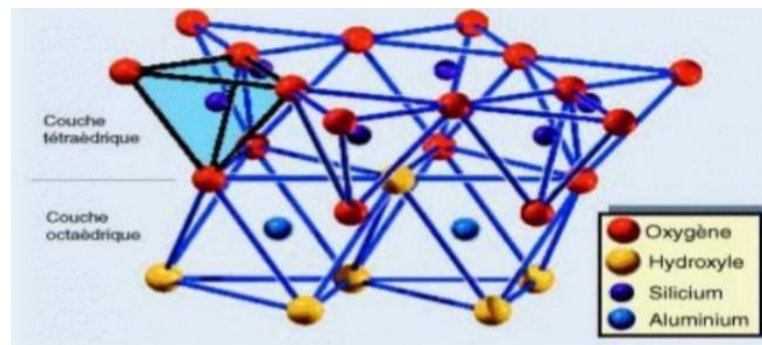


Figure II.12: Structure d'un feuillet kaolinite [9].

b) Montmorillonite

Il s'agit de minérale phyllie de couleur blanche à trois couches, notamment la couche octaédrique prise entre deux couches tétraédriques figure (II.14). La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $(NaCl)_{0.3}(AlMg)_2Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$ appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllo silicates [10].

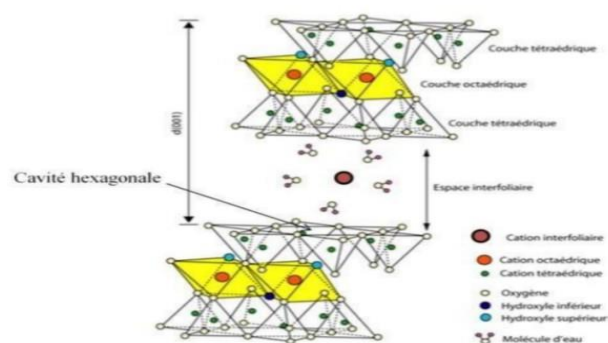


Figure II.13: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [10].

II.8.6. Propriétés physicochimiques des argiles

◆ **Degré d'hydratation** : Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace inter foliaire en provoquant son gonflement.

◆ **Capacité d'échange cationique (CEC)** : La CEC se définit comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes de minéral calciné et s'exprime en milliéquivalent/100g d'argile calcinée [11].

◆ **Charge des surfaces argileuses** : La charge des surfaces argileuse est variable et dépend de la structure du feuillet. Dans le cas de kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible [12].

◆ **Surface spécifique des argiles** : la surface spécifique (SS) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g . La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. La surface spécifique dépend de la forme de la particule [13].

◆ **Adsorption** : L'adsorption est l'une des méthodes de séparation les plus efficaces pour enlever les polluants ; elle fournit les itinéraires pour la régénération, le rétablissement et la réutilisation du matériel adsorbant. La technologie d'adsorption est considérée comme une technologie plus efficace et la plus prouvée ayant l'application potentielle dans l'eau et le traitement des eaux résiduaires [14].

II.8.7. Domaine d'application de l'argile

► leur confèrent des propriétés intéressantes dans plusieurs domaines d'application Les matériaux à base d'argile, compris les minéraux argileux et les hydroxydes à double couche, ont suscité beaucoup d'attention en vue de leurs structures de couches spécifiques, et de leurs capacités d'adsorption notables ;

► Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci : Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs ;

► Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges en effet, pour élargir le champ d'application de ces matériaux [14].

Référence bibliographique

- [1] : Bahlouli, N. (2014). Cours matériaux composites DESS mécanique avancée et stratégie industrielle. IPST-université louis pasteur [http://starpsi.freefr/tipe/ressources_tipe/Bo% étête, 20, E0](http://starpsi.freefr/tipe/ressources_tipe/Bo%20étête,20,E0).
- [2] : Jacquine, P. (1991). Utilisation des matériaux composites. Hermès.
- [3] : dupeur, M. (2004). Science des matériaux. Dunod.
- [4] : Goret, L. (2008). Généralités sur les matériaux composites.
- [5] : Jacquine, P. (1991). Utilisation des matériaux composites. Hermès.
- [6] : Aghzzaf, A. A. (2014). Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
(Université de Lorraine).
- [7] : Clauer, N. (2005). Les minéraux argileux. L'actualité chimique, (285-286) ,93.
- [8] : Xiangfan, L., Sibour, N., & Yves Hoher, P. Une approche microstructurale pour le transfert du plomb dans une bentonite consolidée et saturée.
- [9] : Chamley, H., Piquet, H., & Millet, G. (1962). Minéraux argileux de vases méditerranéennes. Sciences géologiques, bulletins et mémoires, 15(4), 161-169.
- [10] : Couche, E. L., & Grime, R. E. (1968). Boron fixation by lilies. Clays and clay minerals, 16(3), 249-256.
- [11] : Céline, N. (2004). Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat Ph. D soutenu en à l'Université du maine faculté des sciences UMR CNRS 6120 Polymères, Colloïdes, Interfaces).
- [12] : Jeans, C. V. (1989). Slinger E. & Paver D. 1988. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM short course notes no. 22. Ix+ 405 pp. Tulsa: Society of economic paleontologists and mineralogists. Price US \$33.00 (paperback). ISBN 0 918985 000. Geological magazine, 126(3), 324-324.
- [13] : Kumar, P. S., Abhinaya, R. V., Kashmir, K. G., Aretha, V., Pavithra, R., Sathyaselvabala, V., μ... & Sivanesan, S. (2011). Adsorption of ethylene blue dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. Colloid journal, 73(5), 651-661.
- [14] : Vencor Mohan, S., Krishna Mohan, S., & Karthikeyan, J. (2000). Adsorption

mechanism of acid-azo dye from aqueous solution onto coal/coal-based sorbents and activated carbon: A mechanist study. Analytical techniques in monitoring the environment. Tirupathi, India, Student Offset Printers.

[15]: Zelman Adam is, Richard B. Williams, Betonies, kaolin, and selected clay minerals, Environmental health criteria 231, World health organization geneva (2005)

[16]: Rontgen W.C., UmberEireNiue Art Von Startle, Sitzungsberichtedearphysikalisch-medizinischengesellschaft würzburg, 137 (1895).

[17]: Thing, B.K.G. Chapter 7 - polymer-clay nanocomposites. Developments in clay science. 4 (2012) 201-241

[18] : Agence française de sécurité de l'environnement et du travail. Les nanomatériaux : Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Rapport de rechercheAGFSET. Paris : ministère de l'environnement, 2006, p.14-17

[19] : Abdallah Illatif Thèse Doctorat/synthèse et caractérisation des nanocompositespolymères hydroxydes doubles lamellaires HDL r

[20] : A. L'oiseau « Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles lapointe/poly oxyde d'éthylène », thèse de doctorat, université de MAINE, 2006, 211p

[21] : F. Abell « élaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose /montmorillonite », Mémoire de magister, université m'hamed bougera boumer des, 2008.

[22]: R.A. Vaia, H. Ishii, ET E.P. Giannelis, « Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates», chemistry of materials, 1993, 5 (12): p. 1694-1696

[23]:Kada.A, KawacumiM; Kojima, Y.; Kurauchi, O.; Nylon-clay hybrid master. Res.Soc .Proc vol. 171, p.45-50, 1990.



Chapitre III

III.1 Introduction

Les membranes polymères représentent plus de 80 % du marché des membranes vu leurs nombreux avantages tels qu'une fabrication facile, une disponibilité dans toutes les tailles de pores et de géométrie, un faible coût de production. Les membranes organiques sont constituées à base de polymères naturels ou synthétiques. Les membranes à base de cellulose, dites de première génération, sont les premières membranes apparues sur le marché : elles sont caractérisées par de bonnes perméabilités à l'eau du fait de leur hydrophile et par une faible adsorption des matières organiques naturelles ce qui en fait des matériaux résistant bien au colmatage. Par contre, elles sont très sensibles à l'hydrolyse acide et basique ce qui limite fortement leur domaine d'utilisation et les possibilités de nettoyage [1].

III.2 Généralités sur les membranes

Les membranes synthétiques ont été développées pour différentes applications industrielles. Chaque application impose des exigences spécifiques, du matériau de la membrane ainsi que, la structure des pores. La morphologie finale de la membrane varie beaucoup, en fonction des propriétés du matériau et des conditions opératoires [2] [3].

III.3 Définitions d'une membrane

La membrane est définie comme étant une barrière sélective séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (variation de concentration ou de pression) [4]. En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. Les molécules ou particules retenues par la membrane se trouvent dans le retentât et les molécules qui traversent la membrane se récupèrent dans le permeat.

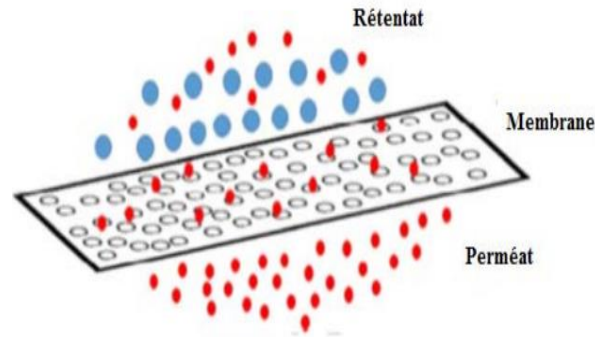


Figure III.1: Principe de séparation membranaire.

III.4 Classification des membranes

III.4.1. Selon leur nature chimique

a. Membrane organique : Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, poly sulfones, polyamides, etc.). Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques [5].

b. Membrane minérale : Elles sont à la base, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite et de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé [6].

III.4.2 Selon leur porosité

a. Membrane poreuse : Ce type de membrane se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires [7]. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leurs tailles [8].

Tableau III.1. Classification IUPAC des pores suivants le leur taille [8].

Dénomination	Micropore	Méso pore	Macrospore
Taille de pore	<2nm	2-5nm	>50nm

b. Membrane dense : Ce terme signifie une absence de porosité de dimension microscopique, ces membranes ne présentent aucune porosité. Elles consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, de concentration ou d'une force de pression. Si la solubilité diffère, les membranes denses peuvent séparer des composés de taille voisine [20].

III.5 Selon leur morphologie

a. Membrane symétrique (isotrope) : La membrane symétrique est composée d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elle peut être dense (absence de pores) ou poreuse. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur [21].



Figure III.2 :(a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense [22].

b. Membrane asymétrique ou anisotrope : la membrane asymétrique ou anisotrope a une porosité variable dans son épaisseur [22]. Elle présente deux parties distinctes :

-la peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane [23].

- la sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance mécanique : elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 %.

c. Membrane composite : Elle est constituée d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents et présentant différentes porosités. La membrane composite **comporte deux types de couches** : les couches actives (couche filtrant) et le support assurant de bonnes propriétés mécaniques [24].

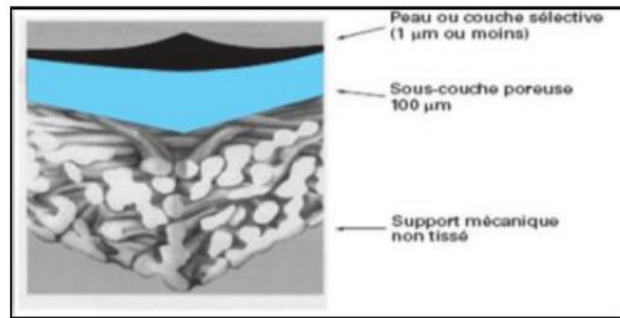


Figure III.3 : Représentation Schématique d'une membrane composite [25].

d. Membrane à charge électrique : Les membranes chargées électriquement peuvent être denses ou microporeuses, mais elles sont le plus souvent très finement microporeuses. Les parois de pores étant positivement fixées ou des ions chargés négativement. Une membrane à ions fixés à charge positive est appelée membrane échangeuse d'anions car elle lie les anions dans les environs fluides. De même, une membrane contenant des ions chargés négativement est appelée membrane échangeuse de cations. La séparation avec les membranes chargées est obtenue principalement par l'exclusion des ions de la même charge que les ions fixes de la structure de la membrane, et dans une moindre mesure par la taille des pores. La séparation est affectée par la charge et la concentration des ions en solution [22].

Tableau III.2 : Les avantages et les limites des différents modules membranaires [26,27].

Géométrie	Les avantages	Les limites
Plane	<ul style="list-style-type: none"> -Possibilité de récupérer le permet. -Système souple et modulable. -Changement facile des membranes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nettoyage très difficile. - Investissement relativement élevé. - Système peu compact (100 à 400 m²/m³).
Spirale	<ul style="list-style-type: none"> -Compacité élevé (300 à 1000 m²/m³). --Faible coût d'investissement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Prétraitement nécessaire. - Nettoyage très difficile. - Sensible au colmatage.
Tubulaire	<ul style="list-style-type: none"> -Très peu d'exigences de prétraitement. -Facilité de nettoyage. -Technologie simple. 	<ul style="list-style-type: none"> - Consommation énergétique élevée. - Compacité limitée (10 et 300m²/m³). -Coût élevé.
Fibre creuse	<ul style="list-style-type: none"> -Compacité élevée (15000 m²/m³). -Faible consommation énergétique. -Faible coût d'investissement. 	<ul style="list-style-type: none"> -Prétraitement nécessaire. -Sensibilité de colmatage dû au faible diamètre des fibres. -Fragiles (canaux fins)

III.6. Caractère hydrophile et hydrophobe des membranes

Le caractère hydrophile d'un matériau est un paramètre très important puisqu'il conditionne les interactions soluté-membrane et solvant-membrane. Dans nombreuses applications, l'efficacité des membranes hydrophiles est supérieure à celle des membranes hydrophobes [22].

III.7. Les type des membranes

Membranes synthétiques : elles sont utilisées dans divers domaines tels que la filtration de liquides et de gaz, la séparation des composants chimiques et le traitement de l'eau.

Membranes nano filtration: Elles sont utilisées pour la filtration à l'échelle nanométrique, permettant la séparation sélective de molécules et d'ions en fonction de leur taille et de leur charge.

Membranes cellulaires : Présentes dans les cellules vivantes, ces membranes jouent un rôle crucial dans la régulation des échanges de substances entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule.

Membranes en polymères : Fabriquées à partir de polymères synthétiques, ces membranes sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles, notamment la filtration de liquides et de gaz, la séparation des composants chimiques et le traitement de l'eau.

Membranes d'osmose inverse : Ces membranes sont utilisées dans les systèmes de purification de l'eau pour éliminer les impuretés, les sels et les contaminants en appliquant une pression sur la solution pour forcer l'eau à traverser la membrane tout en retenant les particules indésirables. [22].

III.8. Phénomène d'encrassement des membranes

La formation d'un dépôt à la surface de la membrane ou dans les pores s'appelle le colmatage. Il se traduit, pour des conditions expérimentales fixées (pH, température, concentration, débit d'alimentation...), par une chute des performances (principalement la perméabilité) en fonction du temps [28]. Cette diminution est liée à une augmentation de la résistance hydraulique de la membrane du fait de la présence du dépôt. Le débit de permet atteint généralement un palier au-delà d'une certaine pression, indiquant que le flux devient

indépendant de la pression. Une augmentation supplémentaire de pression ne fera qu'accroître l'épaisseur de la couche de dépôt qui forme une nouvelle résistance au transfert. Dans ce cas et en se basant sur le modèle des résistances en série, le flux peut être exprimé sous la forme :

$$J_s = \frac{\Delta P}{\eta R_t} \quad (III. 1)$$

R_t : Est la résistance hydraulique exprimée instantanément. Lors de la phase de stabilisation du flux de filtration, la résistance hydraulique R_t peut être exprimée par :

$$R_t = R_m + R_{irr} + R_{rév} \quad (III. 2)$$

R_m : R_{irr} et $R_{rév}$ sont respectivement les résistances dues à la membrane, au colmatage irréversible et à la polarisation de concentration.

Le phénomène de colmatage, interprété par la formation de dépôts en surface et/ou à l'intérieur des pores de la membrane, se manifeste selon différents mécanismes qui sont décrits ci-dessous.

III.8.1. Colmatage par adsorption

C'est un phénomène dû aux interactions physico-chimiques (liaisons de types ponts d'hydrogène, Van der Waals et interactions électrostatiques) entre certains constituants du fluide et la membrane. Il se traduit par la formation d'une couche moléculaire stable à la surface de la membrane et / ou à l'intérieur des pores [29]. Il s'agit d'un type de colmatage irréversible c'est-à-dire que son élimination nécessite un lavage chimique adapté.

III.8.2. Colmatage par dépôt de matière par convection

Lorsque le fluide contient des particules, le flux de convection vers la membrane conduit à un simple phénomène de dépôt (un gâteau) sur la surface membranaire, surtout lorsque ces particules ont une taille supérieure ou égale à celle des pores. En filtration tangentielle, l'épaisseur du dépôt peut être limitée par le balayage tangentiel de la membrane. Ce type de colmatage est en général réversible c'est-à-dire qu'il peut être éliminé in situ par un simple rinçage à l'eau, un rétro lavage ou par différents autres moyens mécaniques.

III.8.3. Colmatage par dépôt de matière par gélification, dénaturation ou agrégation

Durant la séparation membranaire, l'apport de matière par convection vers la membrane induit des modifications des conditions physico-chimiques (concentration, pH, force ionique...) et du comportement rhéologique du fluide à l'interface membranaire. Comme conséquences, on peut avoir une insolubilisation locale conduisant à la formation de gels, un blocage du flux à cause d'un accroissement de la concentration ou bien l'apparition de nouvelles espèces à la surface ou dans les pores de la membrane, du fait d'agrégation colloïdale, de précipitation minérale...

Pour réduire au maximum les risques, plusieurs solutions ont été proposées : diminuer la pression d'utilisation, faire varier la température pour agir sur la solubilité des produits, augmenter la vitesse tangentielle. Par ailleurs, il a été remarqué que l'utilisation d'une membrane dont le rayon des pores est voisin de la taille du soluté (ou des particules) dans la solution d'alimentation favorise, comme on peut s'y attendre, le colmatage.

III.9 L'adsorption**III.9.1. Généralités sur l'adsorption**

Afin de protéger l'environnement naturel, une limitation de propagation et de migration des polluants s'avère nécessaire et qui peut se faire par le biais de barrières dites géochimiques. Ces dernières utilisent les propriétés physico-chimiques des matériaux géologiques (les argiles) pour fixer les éléments polluants (composés phénoliques dans notre cas) et limiter leur transport dans les différents milieux (l'eau, sol, ...) par adsorption.

L'adsorption est un phénomène qui constitue, à la base un procédé de traitement adapté pour l'élimination de divers composés toxiques gazeux ou liquide dans l'environnement, tels que les métaux lourds, les pesticides, les phénols, ... ainsi que pour l'amélioration de la qualité organoleptique de l'eau en éliminant les matières organiques responsables du goût, des odeurs et des couleurs [30]. L'adsorption proprement dite résulte des liaisons qui se forment entre l'adsorbat (soluté) et l'adsorbant (solide). Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active. Ces matériaux peuvent être inorganiques comme les argiles ou de nature organique (végétal ou animal), et sont employés tels quels ou après un traitement d'activation.

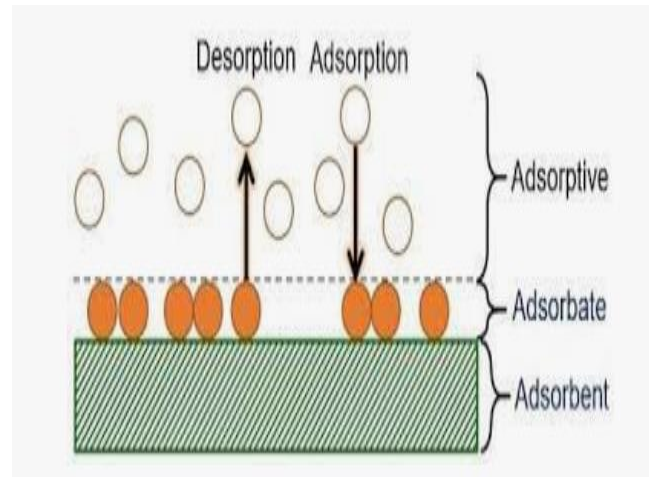


Figure III.4. Phénomène de l'adsorption [30].

❖ Quelques notions

- **Adsorbant** : solide présentant une interface sur laquelle se produit l'adsorption.
- **Adsorbat** : composé gazeux mis en contact avec la surface de l'adsorption.

III.10.Types d'adsorption

L'adsorption est la rétention des polluants par une matrice poreuse par deux modes d'adsorption : physique (physisorption) et chimique (Chimisorption) [31].

Les types d'adsorption sont :

III.10.1. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique se produit à la surface de l'adsorbant sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. Les forces impliquées sont faibles de type Van der Waals [32,33] et ont des courts temps de rétention de la substance adsorbée [31].

III.10.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules du soluté et la surface du solide (adsorbant). L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus [34] est généralement irréversible [32]. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [31].

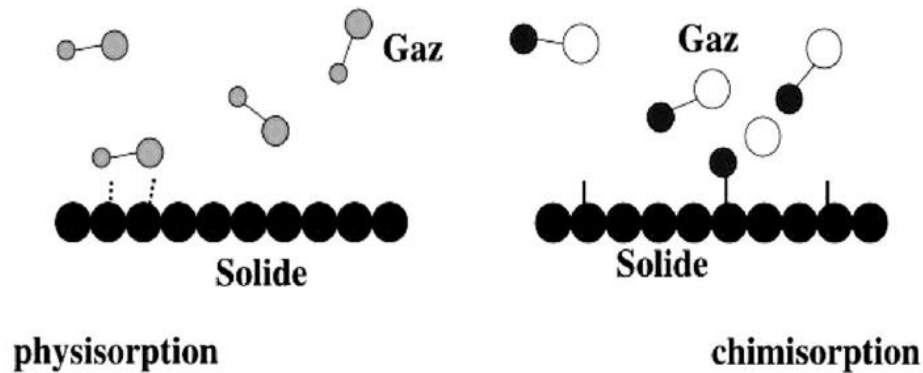


Figure III.5. Adsorption chimique et physique [31].

Tableau III.3. Différences principales entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 84 KJ/mol	>84 KJ/mol
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

III.11. Utilisation d'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- ❖ **Séparations gazeuses** : Cette opération permet la déshumidification de l'air où d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils ;
- ❖ **Séparations liquides** : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre [39].

III.12. Force d'adsorption

Les molécules, ions ou atomes, formant la surface d'un solide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives. Ce champ représente une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles (un gaz ou un solide) se fixent à la surface, on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface [39].

III.13. cinétique d'adsorption**III.13.1. Transfert de matière**

Les phénomènes relevant de ce que l'on appelle le transfert de matière se manifestent chaque fois que dans un mélange fluide, les différents constituants sont en déplacement relatif les uns par rapport aux autres, ceci se produit lorsque les concentrations ne sont pas uniformes au sein du mélange. Si par conséquence, un constituant prend naissance ou disparaît localement dans le mélange, il se produit un transfert de ce constituant à partir de la région où elle est plus faible.

Ceci se traduit par un mouvement désordonné des molécules ou particules fluides, et on sera amené à caractériser le transfert de matière par des critères qui dépendent de :

- La nature des substances.
- Les conditions hydrodynamiques régissant le transfert.

Le transfert de matière dans un corps poreux s'effectue en plusieurs étapes [39].

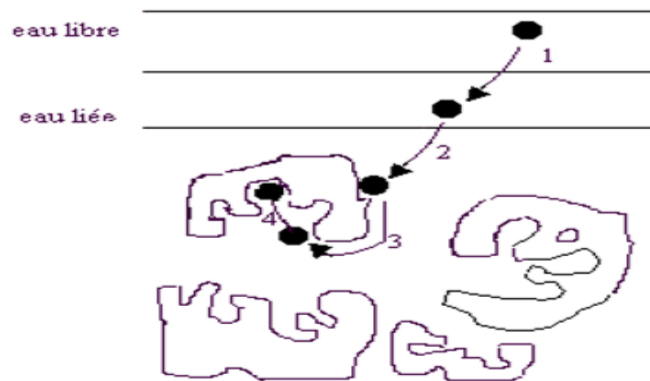


Figure III.6:Étape de transfert d'un soluté lors de son adsorption [39].

On détermine lors de la deuxième étape, un coefficient de transfert K_F qui dépend de l'agitation du milieu. Sa valeur est de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Celle-ci augmente si la granulométrie diminue. Par contre, elle chute si la masse moléculaire de soluté progresse car la diffusion moléculaire est limitée. Cette étape limite la vitesse d'adsorption. La troisième étape fait intervenir un coefficient de diffusion D dont la valeur extrême est $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les composés simples comme le phénol et $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les macromolécules de type acide humique.

III.14. Facture influence l'adsorption

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbât, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau. L'adsorption des composés ionisés est faible. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion de l'étape 3 par conséquent, la fixation. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées.

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

III.14.1. Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour

atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit le plus grand possible.

III.14.2. Nature de l'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse ; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

III.14.3. pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimums, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

III.14.4. Polarité

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

III.14.5. Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La Chimisorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents.

III.14.6. Nature de l'adsorbât

D'après la règle de *LUNDELUIS* : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

III.15 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des

molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...) [36].

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = x/m \text{ (III.3)}$$

Où :

x : masse d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg),

m : masse de l'adsorbant (g). D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet des sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [41].

III.16. Equilibre d'adsorption

Pour étudier l'équilibre d'adsorption de l'adsorbat sur un adsorbant, l'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption. Elle représente la quantité de l'adsorbat (q_e) en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (C_e), et correspond au partage de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide [37].

III.17. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [38]. Elles permettent essentiellement :

- ✓ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

III.18. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante). La figure III.7 représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

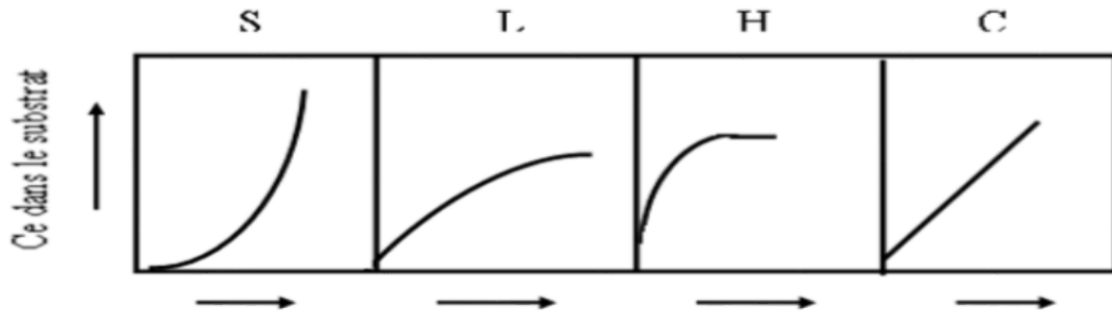


Figure III.7 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles [40].

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [40] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On cite le cas où les molécules sont adsorbées

Verticalement ou horizontalement sur la surface.

- En fin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

A. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractive latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules, isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [40].

B. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [40].

C. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette class sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir [40].

D. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de *VAN DER WAALS*, et se regroupent en écots dans lesquels elles se tassent les contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [40].

Référence bibliographique

[1] : Fievet P., Crini G., Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthodes et intérêts – Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Edieur : Presses Universitaires de Franche-Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini, P. M. Badot et E. Guibal Chap. 11, Besançon, France, 2009.

- [2]: M. C. Porter, "Handbook of industrial membrane technology", Noyes Publications, 1 st ed, New Jersey, (1990), 624 p.
- [3]: E. Pawar, "A Review Article on Acrylic PMMA", Journal of Mechanical and Civil Engineering", V.13, n° 2, (2016), 01 - 04.[14] R. Audinos and P. Isoard, "Glossaire des termes techniques des procédés à membrane", Société française de filtration, (1986), 142 p.
- [4]: Buruga, K., Song, H., Jin, S., Bolan, N., Jagannathan, T.K., Kim, K.-H., "A review on fonctionnal polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water", Journal of Hazardous Materials, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.067>
- [5]: P. Remise, "étude des rétro lavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel : application à la production d'eau potable en filtration frontale", Thèse de doctorat, université de Toulouse, (2006).
- [6]: R. Barbar, "Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkylée obtenues par immersion- précipitation", Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2006).
- [7]: Boukhiar, "Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit", Université Hassiba Ben Bouali, Chlef, (2016).
- [8]: Audinos, "Membranes semi- perméables- membranes de microfiltration Tangentielles", Traité constantes physicochimiques, (2000).
- [9]: Fievet P., Crini G., Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthodes et intérêts – Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Edieur : Presses Universitaires de Franche-Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini, P. M. Badot et E. Guibal Chap. 11, Besançon, France, 2009.
- [10]: "Dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtres- et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce", Édition technique et documentation, Paris, (2001).
- [11]: R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2 nd ed, John Wiley and Sons, (2004).

- [12]: G.Daфин and P. Aimar, "Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire", Technique de l'ingénieure, (2004).
- [13]: J. REMIGY, "Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules", Technique de l'ingénieure, (2012).
- [14]: S. Sara, "Étude hydrodynamique et transfert de chaleur et de masse dans un module membranaire", Mémoire de magister, université Djelfa, (2009).
- [15]: R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2 nd ed, John Wiley and Sons, (2004).
- [16]: Ramdani, A., Deratani, A., & Taleb, S. (2017). Étude comparative de la rétention des sels monovalents par nanofiltration : application à une eau naturelle. *Revue Des Sciences de L'eau*, 30(1), 65. doi :10.7202/1040065ar
- [17]: Diop, S., "Élimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile", thèse de doctorat en chimie, microbiologie et traitement de l'eau, Faculté des Sciences et Techniques, Sénégal, 2010.
- [18]: Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari, Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler- Kedem model, *Chem. Eng. J.* 150, (2009), 181–187.
- [19]: Lau, W.J., Gray, T., Matsuura, D., Emadzadeh, J.P. Chen, A.F. Ismail, "A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications, challenges and approaches", *Water Res*, 80, (2015), 306-324.
- [20]: A. Alfa, "Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire", Thèse de doctorat, ACER, Québec, (2008), 56 p.
- [21]: A. Maurel, "dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtres- et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce", Édition technique et documentation, Paris, (2001).
- [22]: R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2 nd ed, John Wiley and Sons, (2004).

- [23]: G. Daufin and P. Aimar, "Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire", Technique de l'ingénierie, (2004).
- [24]: J. REMIGY, "Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules", Technique de l'ingénierie, (2012).
- [25]: S. Sara, "Étude hydrodynamique et transfert de chaleur et de masse dans un module membranaire", Mémoire de magister, université Djelfa, (2009).
- [26]: Bessiere, Y., "Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage", (2007), URL : <https://tel.>
- [27]: Diop, S., "Élimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile", thèse de doctorat en chimie, microbiologie et traitement de l'eau, Faculté des Sciences et Techniques, Sénégal, 2010.
- [28]: Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari, Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler- Kedem model, Chem. Eng. J. 150, (2009), 181–187.
- [29]: Lau, W.J., Gray, T., Matsuura, D., Emad Zadeh, J.P. Chen, A.F. Ismail, "A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications, challenges and approaches", Water Res, 80, (2015), 306-324.
- [30]: Berikbolov B.R., Kayukov P.G., Vyatchennikova L.S. (2004) Radiochemical characterization of groundwater in Kazakhstan uranium province, prediction of influence of uranium ISL well fields on of a coordinated research project (1996-2000). IAEA- TECDOC-1419.
- [31]: Bouzid S. (2015) Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums. Thèse de Doctorat en Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF.
- [32]: Chitour S.E. (1981) Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse. Ed. OPU.
- [33]: Chitour S.E. (1992) Physico-chimie des surfaces. Tome II. Ed. OPU.
- [34]: Sun L.-M., Meunier F. (2003) Adsorption- Aspects théoriques. In: Technique de l'Ingénieur. Traité Génie des procédés J2730.

[35]: F.M. Machado, C.P. Bergmann, T.H. Fernandes, E.C. Lima, B. Royer, T. Calvete, S.B. Fagan, Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions b.

[36]: Nadir.B. (2018). "Enlèvement D'un Colorant Cationique A Partir De Solutions Aqueuses Par Un Matériaux Sorbant Non Conventionnel Et A Faible Cout". These De Master, Université Badji Mokhtar, Annaba. y multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, Journal of hazardous materials 192 (2011) 1122-1131.

[37]: H. Panda, N. Tiadi, M. Mohanty, C. Mohanty, Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution, south african journal of chemical engineering 23 (2017) 132-138.

[38]: N.M. Mahmoodi, M. Arami, Modeling and sensitivity analysis of dyes adsorption onto natural adsorbent from colored textile wastewater, Journal of Applied Polymer Science 109 (2008) 4043-4048.

[39]: L. AMALRIC, C. GUILLARD, E. Blanc-BRUDE, P. PICHAT, Water Res.30 (1996), Pages (1137-1142).

[40]: O. ABID, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse (1987).

[41]: SHERMA Y.C., WENG C.H., REMOVAL OF CHROMIUM (VI) from water and Waste Water by using riverbed sand: KINETICAN DÉQUILIBRIUM studies. Journal of Hazardous Matériel's 142,449.



Chapitre IV

IV.1.Introduction

Les matériaux nano composite à base de mélange de polymère (polystyrène) renforcé par des minéraux argileux (montmorillonite) sont des matériaux présentent des propriétés très performantes et bien même supérieur a leur confrère qui sont les matériaux composite Le présent chapitre sera scindé en trois partie principale,

La première partie concerne modification d'argile et la comparaison des résultats de caractérisation de la montmorillonite (brute, purifiée, sodique), afin de corroborer l'efficacité du traitement,

La seconde partie est concerné la caractérisation de nan composite (PS / Arg.) et la comparaison entre les résultats et de tenter par la suite de donner les interprétations les plus probable afin d'expliquer les phénomènes susceptibles d'être responsable des comportements observés,

La troisième partie, il s'agit d'étudier le phénomène d'absorption des colorants à l'aide de membranes ou d'argile, et de comparer les résultats obtenus, et de donner des analyses et des explications pour expliquer les phénomènes responsables des changements survenus.

IV.2. Matériaux utilisés**IV.2.1. L'argile**

L'argile qui a été utilisé dans tous notre expérience est la bentonite. Elle provient du gisement de rousselle de magnai daïra dans la wilaya de *Tlemcen* dans l'ouest algérien. Sa structure particulière et son exploitation peu onéreuse, lui confèrent certaines propriétés d'échange ionique et de gonflement mais aussi une grande capacité d'adsorption, qui la distingue des autres minéraux argileux.



Figure IV.1: L'argile verte concassée.

IV.2.2. Le monomère

Le monomère utilisé est le styrène fabriqué par la société américaine (*Aldrich*) dont la formule chimique brute est C_8H_8 avec plus de 99% de pureté dont la masse volumique est 0,906 g/ml à température 25°C. La structure du styrène est schématisée dans la figure IV.2.

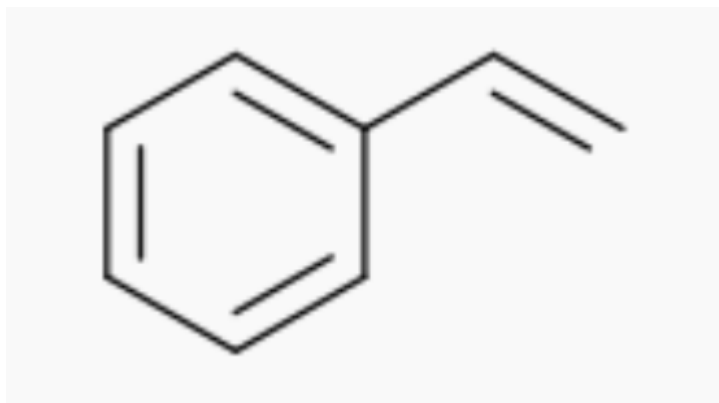


Figure IV.2: Structure chimique du styrène.

IV.2.3. Le peroxyde de purification

Le peroxyde qui a été utilisé dans l'étape de purification est le peroxyde d'hydrogène dont le nom commercial est l'eau oxygénée et dont la formule chimique brute est H_2O_2 et avec une densité de 1,11 et une masse molaire de 34g/mol. Ce dernier a été utilisé avec de faibles proportions dans le but de débarrasser l'argile de ces impuretés en l'occurrence la matière organique.

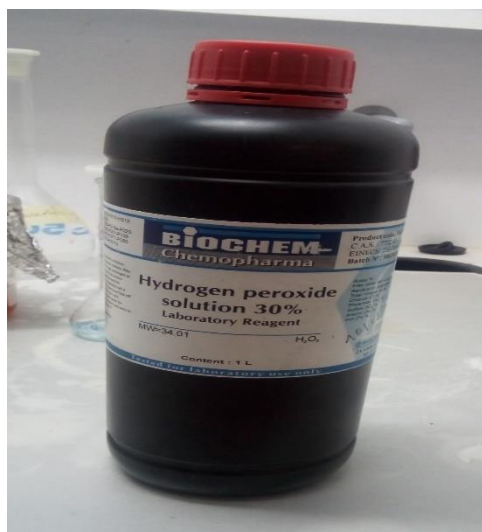


Figure IV.3: Flacon de l'Hydrogène peroxyde solution 30%.

IV.2.4. Peroxyde de benzoyle

Le peroxyde de benzoyle est un composé de la famille des peroxyde organique aromatiques il consiste en deux groupes benzoyle qui font partie de la famille des acyles. Ces deux groupes benzoyle sont reliés par un groupe peroxyde-O-O-. C'est un amorceur radicalaire très utilisé en chimie organique d'une masse molaire 242.2268 g /mol.

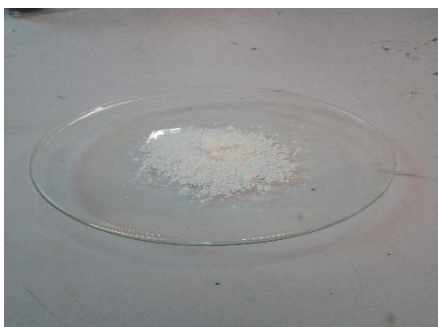


Figure IV.4: Structure de peroxyde benzoyle.

IV.2.5. Le chlorure de sodium NaCl

Il présente sous un aspect de cristaux blanc avec une masse molaire de 58.44g/mol, ce dernier a été utilisé dans l'échange cationique de la montmorillonite purifiée et pour obtenir ainsi une montmorillonite sodique.

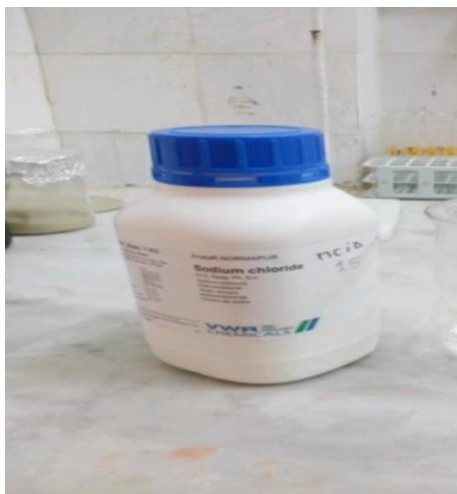


Figure IV.5: Flacon du chlorure de sodium NaCl.

Tableau IV.1: Les matériels et produits utilisés.

Les verreries	Les appareillages	Les matériaux
-Eprouvettes	-Chauffe ballon	-Eau distillée
-Ballon	-Balance analytique	-Papier filtre
-Fiole jaugés	-Mortier	-NaCl
-Burettes	-Agitateur magnétique	-Rouge Congo
-Pipettes pasteur	-Chambre noire à UV	-AgNO ₃
-entonnoir	-Tamis	-Peroxide benzyls
-Béchers	Bain marin	
-Barreau		
Picno mètre		

Tableau IV.2: Les solvants utilisés.

Les Solvant	Heptane	Dioxine	Dichloroethane
Formule	C₇H₁₆	C₄H₈O₂	C₂H₄Cl₂
M moléculaire (g /mol)	100.20	88.11	98.96
La densité (kg /m³)	684	1.033	1.33

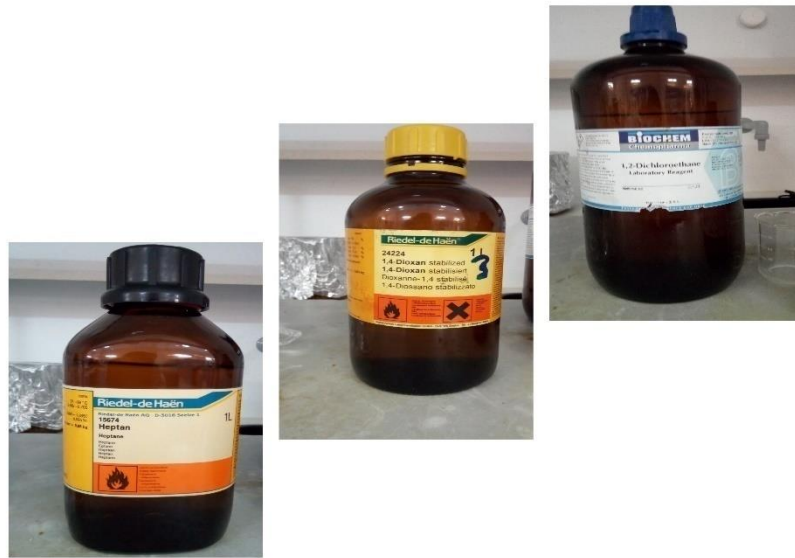


Figure IV.6: Les Flacon des solvants utilisés.

IV.3 .Le mode opératoire

Pour aboutir à notre résultat qui celui de la préparation des nano composites (PS/argile) par polymérisation in-situ nous devons traiter l'argile selon les étapes suivantes :

- Broyage de la bentonite
- Tamisage de la bentonite
- Purification de la bentonite
- Echange cationique
- Lavage ; rinçage ; séchage ; broyage
- Polymérisation in-situ

IV.3.1.Broyage de l'argile

La bentonite est extraite du minerai de *Maganai* sous forme de petits blocs de diamètre moyennes de 1 à 10cm du point de vue pratique il est primordial de la faire broyer à l'aide d'un broyeur afin de réduire sa granulométrie ; autrement dit la transformer en poudre très fine ayant un diamètre compris entre 60-90 μ m pour mieux la travailler.



Figure IV.7: Broyage de l'argile.

IV.3.2 .Tamisage de l'argile

Après avoir effectué le broyage de notre argile il nécessaire de tamiser on la faisant passé dans un tamis dans le but de récupérer les particules qui ont tous la même granulométrie et récupérer donc une poudre homogène et de se débarrasser des grosses particules retenues par le tamis et qui ont été mal broyer (voire la figure IV.8).



Figure IV.8: Tamisage de l'argile

IV.3.3. Purification de l'argile

L'objectif de la purification est d'obtenir une bentonite naturelle dépourvue de toutes les impuretés et phase cristalline quelle contient (quartz ; feldspath, calcite, matière organique....) pour cela nous prenons 30g notre argile après l'avoir pesé dans une balance électronique fabriqué par le groupe japonais SHMADZU AUW2200 (voire la figure IV.9) qu'on l'introduit dans bécher de 1l, ensuite on lui additionne 30 ml d'eau oxygéné et puis on complète avec de l'eau distillé jusqu'à ce qu'attint la graduation de 1000ml. Enfin on met le bécher dans un agitateur a champ magnétique de type *SCIOLOGEX MS-LH5* et laisse sous agitation durant 24h

(Voir figure IV.10), on répète la même opération trois fois afin de traiter toute la quantité d'argile qu'on a.

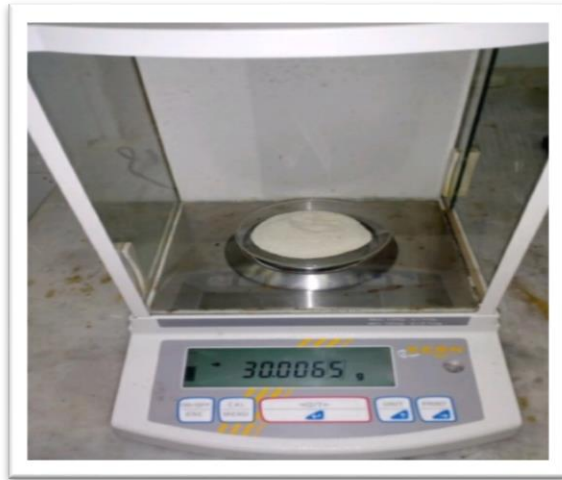


Figure IV.10: Agitateur à champ

Figure IV.9: balance électronique

Magnétique

Après avoir récupéré chaque bécquet on les met dans des éprouvettes de 1l et on les laisse pendant un temps assez important afin qu'elles puissent décanter ; après un certain temps nécessaire pour que la décantation s'effectue on constate l'apparition de trois phases la première phase qui se trouve en bas de l'éprouvette contient de l'argile contenant quelques impuretés, la deuxième phase et qui est la phase qui se trouve au milieu de l'éprouvette

Comprend des particules d'argile purifiées en suspension dans l'eau, et la troisième phase contient de l'eau dépourvue d'argile (voir figure IV.11)



Figure IV.11: séparation de phase dans l'étape de purification.

On laisse les béchers et les éprouvettes décanter pendant 24h après leur décantation on sépare l'eau d'argile et on récupère notre argile purifiée. L'argile ainsi récupérée est séchée dans une étuve sous $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24h l'ensemble de toutes ces opérations du traitement préliminaire de l'argile sont récapitulés dans le schéma ci-dessous :

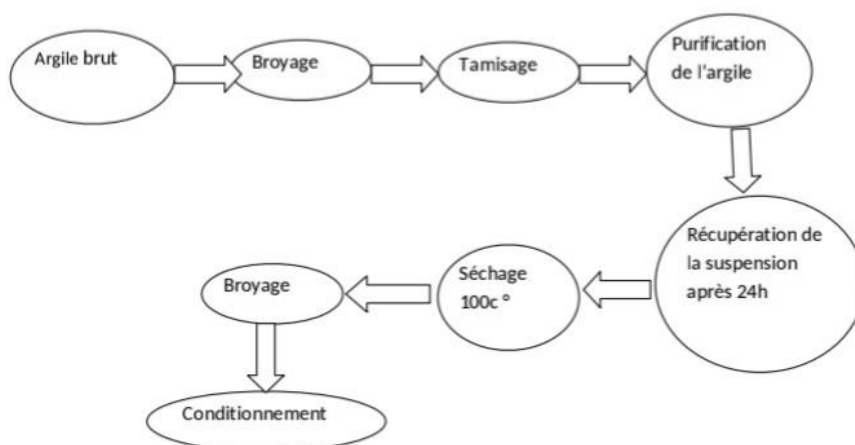


Figure IV.12: Schéma du traitement préliminaire de l'argile.

IV.3.4. Préparation de la montmorillonite sodique

Pour obtenir une montmorillonite sodique noté (Ment -Na) nous devons préparer une Solution NaCl une fois molaire qui on lui ajoute 30g de montmorillonite purifiée, on laisse le mélange sous agitation durant 24h.

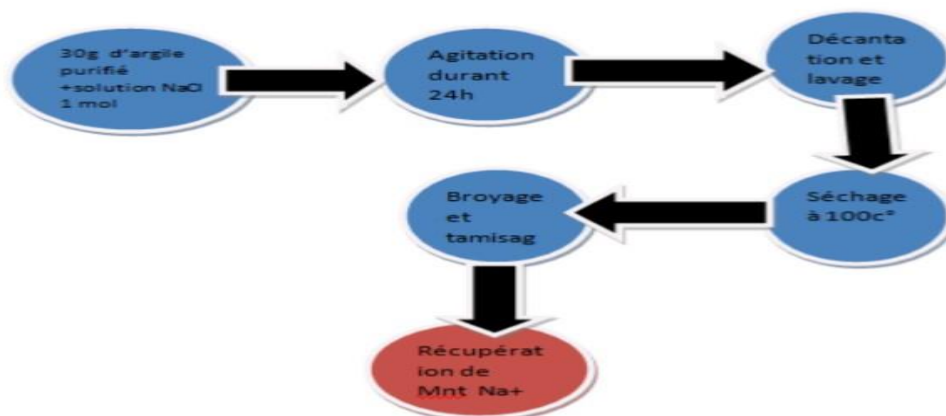


Figure IV.13: Schéma récapitulatif du traitement sodique de l'argile.

IV.3.5. Lavage ; rinçage et séchage de l'argile

Après la décantation de la montmorillonite sodique, il est nécessaire d'éliminer définitivement tous les ions chlorure Cl^- qui se trouve dans la partie supérieure de bécher sous forme d'un précipité blanc ayant une couleur blanche on faisant subir à notre montmorillonite une série de lavage intensif qui va de 6 à 7 lavages ; pour cela nous devant tout d'abord verser le surnageant du bécher qui c'est décanter dans l'étape précédente et puis compléter le bécher avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'on atteigne la graduation 1000 ml. On met le tout sous agitation durant 15 minutes après arrêt totale de l'agitation on laisse le bécher se décanter durant un quart d'heure et on recommence la même opération qu'auparavant jusqu'à ce qu'on réalise 7 lavages d'affiler. Afin d'être sûre que la quantité de chlore a été totalement éliminée on vérifie avec un indicateur qui est nitrate d'argent (AgNO_3). On l'ajoute à un petit volume du surnageant. Dans le cas contraire on constate la formation d'un précipité qui a une apparence blanche et qui noircit après l'avoir exposé à la lumière du jour. Le précipité ainsi formé est un halogénure d'argent et qui est le chlorure d'argent (AgCl).

IV.3.6. Elaboration des nano composites (PS/argile) par polymérisation In-Situ

Pour réaliser la synthèse du polystyrène, on prélève 10ml du monomère styrène et on l'émet dans un bécher adéquat, (il est primordial de travailler sous la hotte, afin d'éviter l'inhalation des vapeurs de styrène qui peuvent s'avérer dangereuse pour la santé), ce volume sera mis dans un ballon de 250 ml on additionne au monomère une faible proportion du peroxyde de l'ordre de 0.5g et ajoute une petite masse 0.45 g de argile. On attache ensuite le ballon à un réfrigérant dont le rôle est de refroidir l'ensemble du dispositif de la température élevée de la réaction de polymérisation qui s'effectue à 80°C et on l'occurrence de condenser les vapeurs du monomère qui s'évaporent durant la réaction, et cela on fait circuler de l'eau du robinet à température ambiante entre les parois du réfrigérant. Le ballon est immergé dans un bain d'huile chauffé à 80°C par une plaque chauffante placée en-dessous du dispositif (voir figure IV.14), Durant le déroulement de la réaction on constate que la viscosité du milieu réactionnel augmente avec le temps cela veut dire que la réaction de polymérisation s'est réellement passée. Enfin on récupère notre polystyrène du ballon et on le met dans un cristalliseur et le laisse à l'air pour sécher de son monomère.

Afin de synthétiser notre matériau nano composite nous avons utilisé la méthode de la polymérisation in-situ on a donc mis dans un ballon 10ml du monomère styrène et on lui ajoute 0.45 g de montmorillonite (Argile purifié), cette formulation sera agitée durant 30 mini

cela représente le temps nécessaire pour que le styrène s'intercale entre l'espace interfolié des feuillets de la montmorillonite.



Figure IV.14: Le dispositif utilisé pour la réaction de polymérisation.

Après cela on ajoute au mélange 0.5g de peroxyde et on fait augmenter la température Jusqu'à 135°C toute on gardant le même dispositif qui a été utilisé durant la synthèse du polystyrène vierge. Après un heure de temps on peut récupérer notre nano composites on le fait séché pour le récupérer à son état solide et on répète la même opération avec les autres échantillons de la montmorillonite. Le schéma récapitulatif de cette méthode est représenté dans (figure IV.15).

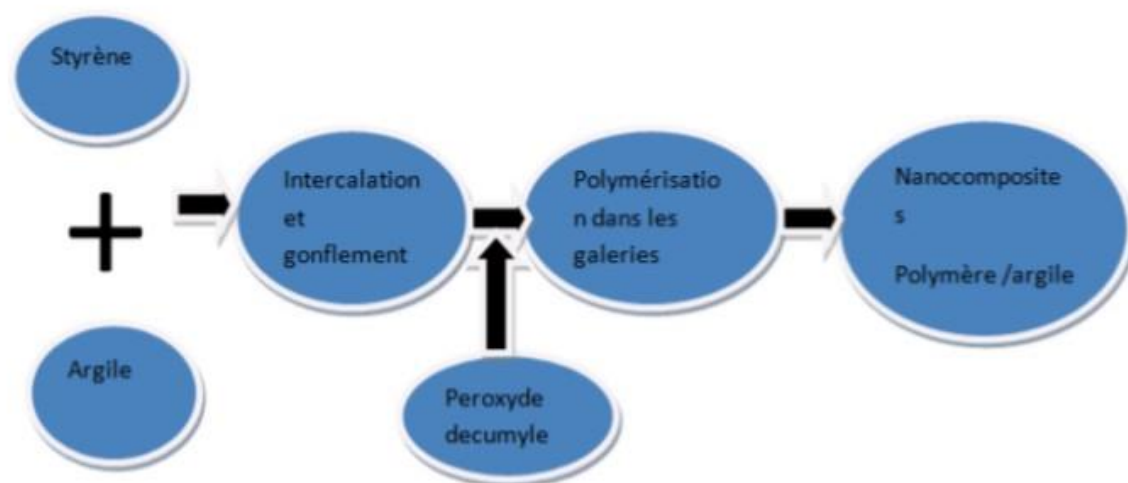


Figure IV.15 : Schéma récapitulatif de méthode d'élaboration des nanocomposite.

Tableau IV.3 : Déférénts formulation préparent.

Formulation	Arg. Brut	Arg.P	Arg. Na ⁺
Styrène (ml)	10	10	10
Peroxyde(%)	0.5	0.5	0.5
Argile(%)	0.45	0.45	0.45
Température	80	80	80

IV.4. Rouge Congo

- Définition

Le rouge congo est une molécule diazoïque de formule, $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ obtenu par l'action de la Diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique qui vire au bleu en solution acide. C'est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur des sites positifs. Il est à la fois un colorant organique et un indicateur de ph.



Figure IV.16: Poudre de rouge congo

L'ensemble des propriétés de rouge congo est récapitulé dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.4: Principales caractéristiques physico-chimiques du rouge congo.

Nom	Rouge Congo(RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Synonymes	C.I. Direct Res 28
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
λ_{max}	500 nm
Structure	
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	Textile
Tension de Vapeur	Faible

- **Utilisations**

Utilisé pour teindre les textiles, le papier, les plastiques, l'impression, etc. utilisé aussi très rapidement en histologie, c'est-à-dire pour étude de tissus biologiques, cellules éosinophiles, dépôts protéiques pathologiques, cellules de la muqueuse gastrique, kératine, os embryonnaire, ciment de dent jeune, parois cellulaires, champignons filamenteux, il connut un grand succès dans la teinture des polysaccharides. et en histologie, ou science fongique, c'est un colorant universel qui convient particulièrement aux murs.

- **Toxicité**

- Toxique par contact avec la peau.
- Provoque des brûlures.
- En cas d'ingestion, les métabolites s'accumulent dans l'organisme et peuvent avoir des effets mutagènes et cancérigènes.
- Pour le traitement des eaux contaminées, le rouge Congo est difficilement biodégradable et photodégradable. La fonction azoïque présente dans la structure du colorant est à l'origine de sa toxicité. Elle se libère par réduction des amines aromatiques, provoquant l'apparition des tumeurs chez l'homme.

IV.5. Les Techniques de caractérisation

IV.5.1. Caractérisation de la bentonite brute et traité

IV.5.1.1. Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

La caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF de nos échantillons de la bentonite brute et traité ont été réalisés au niveau du laboratoire de génie des polymères de l'université de Ferhat Abbas de Sétif à l'aide d'un spectromètre de type *NICOLET IS10*. Le spectromètre infra rouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Son principe est basé sur l'irradiation des molécules par des ondes électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge et d'étudié par la suite les vibrations des molécules qui en résultent.

◆ **Protocole expérimentale**

Les sept échantillons d'argile à savoir l'argile brute, sodique, et purifier, Arg. P.P.TA, Arg. P. Per. Ils ont été conditionnés sous forme d'une dispersion dans une pastille KBr de 1 mg à l'aide d'une presse adéquate. A partir du logiciel de l'appareil on a pu tracer les

spectrographes des échantillons d'argile dans un intervalle de nombre d'onde compris entre (4000 - 400 cm⁻¹).

VI.5.1.2 .Le Taux d'humidité

La détermination du taux d'humidité a été réalisé au niveau du laboratoire du département de technologie au sein de l'université de Skikda.

◆ Protocole expérimentale

On pèse 5g de chaque échantillon d'argile on attend jusqu'à ce que la balance se stabilisée puis on note ce poids m_0 , ensuite on les sèche dans une étuve à 105°C durant 24heures, après l'écoulement de ce temps on retire les échantillons et on les fait pesé a nouveau et on note le nouveau poids de chaque échantillon m_1 . Enfin on calcule le taux d'humidité selon la relation suivante :

$$H (\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} * 100 \quad \text{Eq}$$

IV.5.1.3Le Taux de gonflement

La détermination du taux de gonflement a été réalisé lui aussi au niveau du laboratoire du département de technologie au sein de l'université de Skikda.

◆ Protocole expérimentale

On met dans une éprouvette de 100 ml un volume de 10 ml de chaque' échantillon d'argile (chaque' échantillon d'une éprouvette sépare) et on le note V_1 de chaque échantillon d'argile et puis on complète avec de l'eau distillé jusqu'à 100 ml on laisse le tout pendant 48 h et pison note les volumes de gonflement V_2 enfin on calcule le taux de gonflement selon la relation suivante :

$$IG(\%) = \frac{(V_2 - V_1)}{V_1} * 100 \quad \text{Eq}$$

IV.5.1.4.Le potentiel d'hydrogène (pH)

La détermination du pH a été au niveau du laboratoire de Skikda l'aide d'un pH mètre de Type *PHS_3BW MICROPROCESSOR*, (voire la Figure IV.16).

◆ Protocole Expérimentale

On prend 5 g de chaque échantillon d'argile et puis on l'ajoute dans une éprouvette remplie de 100 ml d'eau distillé et on les agiter durant 5 min, après un heure de temps on lit la valeur du PH à l'aide d'un PH mètre munie de deux électrodes qu'on l'introduit dans le surnageant de l'éprouvette.

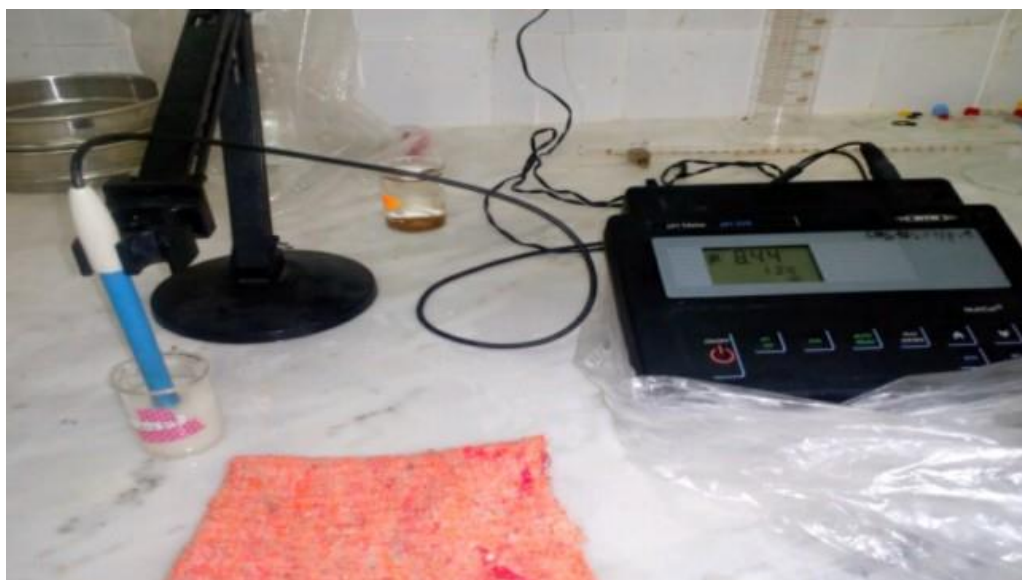


Figure IV.17 : PH mètre

IV.5.2 caractérisations du polystyrène et des nanocomposites**IV.5.2.1 L'infra Rouge a Transformé de Fourier (IRTF)**

La caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTE de nos échantillons (styrène, les films de polystyrène) ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche scientifique au sein de l'université de 20 aout 1955 Skikda à l'aide d'un spectromètre de type *NICOLET Is10*, et au sein du laboratoire de génie des polymères de l'université de Ferhat Abbas de Sétif.

◆ Protocole Expérimentale

Les films de polystyrène vierge, et de nano composite brute, sodique et le styrène ils sont été directement introduit dans un porte échantillon adéquat. Le spectromètre est relié à un ordinateur qui munie d'un logiciel qui nous a permis de tracer les spectrographes comportant des pics caractéristiques de nos échantillons sur les axes de l'absorbance (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) qui comprise dans un intervalle allant de 400 ; 4000cm^{-1} .

- Le Rendements des nanocomposites

$$R(\%) = \frac{m_0 - m_x}{m_0} \cdot 100$$

m_0 : masse polymère pure.

m_x : masse de nanocomposite

IV.5.2.2. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement Les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre (UV-120-02), Type : *Hélios Gamma* piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.



Figure IV.18: Spectroscopie UV-Visible.

◆ Protocole Expérimentale

On met 0.03g de colorant rouge congo dans un 1000 ml, on laisse la mélange sont agitation durant 4 minute .On prend 300 ml du mélange précédent et on y ajoute 0.2g de l'argile ; en laisse la mélange sont agitation, et toutes les 5 minutes on prélève une quantité du mélange pendant 90 minute et met dans un tubes plastiques en vue de la décantation, puis le mettre dans les cuve pour mesurer le taux d'absorption de chaque échantillon au moyen d'un appareil UV, et répète la même opération avec les autres échantillons.



Figure IV.19: Etape d'absorption du rouge congo.

IV.5.2.3 La chromatographie

La caractérisation par chromatographie de nos échantillons ont été réalisés au niveau du laboratoire de science et technologie de l'université de 20 aoute 1955. La chromatographie est une technique de séparation des composés basée sur la différence d'affinité existant entre ces composés, son principe repose sur la détermination de la masse molaire des échantillons et on va comparer.

◆ Protocole Expérimentale

On pèse 0.06 g chaque échantillon on atteint jusqu' à ce que la balance se stabilise et Puis on note ce point, ensuite on les dissoute dans 10 ml de dichloroethane CCM et on réalise une ligne du haut de plaque. On utilise un ébouant doit être adapté ou composés constituants à 4.5 ml de dioxine et 5 ml d'heptane. On dépose à l'acide d'un capillaire les espèces et on place la plaque dans une cuve qui contient l'éluent. Lorsque le front de solvant arrive du gout de la plaque on la retire et laisse sécher.



Figure IV.20: Etape immergé d'un les place CMM.

On à: $M_{(PC)}=50000$,

$$h_x \rightarrow M \text{ (ps/arg)}$$

$$h_0 \rightarrow M \text{ (pc)}$$

h_x : hauteur de nanocomposite.

h_0 : hauteur de polystyrène commerciale.

IV.5.2.4. densité

La densité est mesurée à l'aide d'un pycnomètre a bouchon capillaire de type *BLAUBRAND ISO 3507* au niveau du laboratoire 02 de génie des procédés à l'université 20 aout 1955 Skikda. Il est généralement composé de deux éléments en verre s'assemblant précisément par joints en verre rodé, le premier élément est une fiole d'une capacité de 50ml et le deuxième élément est un bouchon percé d'un tube très fin (capillaire). Il suffit de peser au moyen d'une balance de précision le pycnomètre rempli d'eau et le pycnomètre contenant notre échantillon pour déterminer par calcule la densité.

◆ Protocole Expérimental

On remplit la fiole du pycnomètre d'eau et puis on ajuste le bouchon capillaire, un certain volume d'eau va déborder à travers le tube capillaire qu'on essuie, on pèse le pycnomètre rempli et on note cette masse m_1 . Ensuite on pèse un morceau de petite dimension de notre échantillon

et on note cette masse m_2 . Puis on introduit le petit morceau dans la fiole on ajuste ensuite le bouchon et on essuie l'excès d'eau qui déborde, on pèse une nouvelle fois le pycnomètre contenant notre échantillon et on note cette masse m_3 . Enfin on calcule la densité à partir de la formule suivante :

$$d = \frac{m_2}{(m_1 + m_2) - m_3} \times d_{eau}$$

m_1 : La masse du pycnomètre rempli d'eau ;

m_2 : La masse de l'échantillon ;

m_3 : La masse du pycnomètre rempli d'eau avec l'échantillon.

IV.6. Application d'adsorption

❖ Choix du colorant

Le choix de colorant étudié répond aux critères suivants :

- ▶ Solubilité élevée dans l'eau
- ▶ Tension de vapeur faible voire nulle
- ▶ Analyse par spectrophotomètre UV-visible
- ▶ Stabilité permanente

IV.6.1. Préparation des solutions mère de rouge Congo (RC).

Pour préparer la solution mère, nous avons pris 0.03g du rouge congo (RC) et nous l'avons dilué avec l'eau distillé jusqu'à 1 litre dans une fiole jaugée. A l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène.



Figure IV.21: Solution mère de RC.

IV.6.2. Préparation des solutions diluées

A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (1, 5, 10, 15, 20, 35,). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (35 ml) pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

C_1 : concentration de la solution mère (mol/l) ;

C_2 : concentration de la solution fille ;

V_1 : volume de la solution mère à prélever ;

V_2 : volume de la solution fille.



Figure IV.22: Échantillons d'étalonnage du rouge Congo.

IV.7. L'absorption des membranes

◆ Protocole Expérimentale

On pèse 0.06 g chaque échantillon on atteint jusqu' à ce que la balance se stabilise et puis on note ce point, ensuite on les dissoute dans 10ml de dichloroéthane On laisser pendant 2 heures jusqu'à dissolvent et prendre petite quantité dans cuve pour mesurer le taux d'absorption de chaque échantillon au moyen d'un appareil UV, et répète la même opération avec les autres échantillons.



Chapitre V

V.1.Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats ainsi que leurs interprétations, après avoir réalisé les différents essais dans la partie expérimentale sur les bentonites et les nanocomposites.

V.2.Argile et modification

V.2.1. Spectrométrie Infrarouge

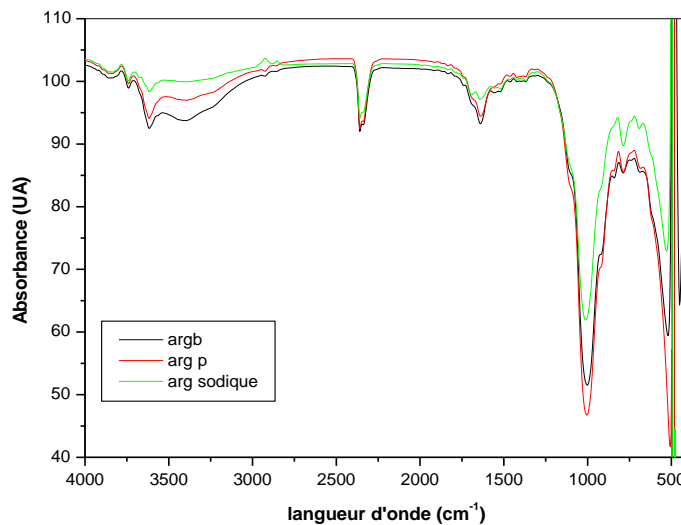


Figure V.1: Spectre infrarouge de montmorillonites (brut, purifiée et sodique).

La figure illustre les spectres infrarouges pour trois type de montmorillonites (brut, purifiée et sodique) d'après la figure ;

- On observe pour les trois montmorillonites (brut, purifiée et modifiée) la présence d'un pic à 3451 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence des groupements (-OH) de l'eau de constitution qui se trouve dans le réseau cristallin. On observe aussi la présence d'un pic d'absorption à 1637 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation des groupements (-OH) des molécules d'eau qui se trouve dans les galeries (l'espace inter foliaire) ;
- Le pic situé à $1035,5\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O qui se trouve dans la couche tétraédrique, on constate aussi que ce pic est de forte intensité dans l'argile brute cela revient à la présence d'autre silicate cristallin tel que le quartz et feldspath ;

- Les pics situées a 520 cm^{-1} et 466cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg respectivement qui se trouve entre la couche octaédrique et la couche tétraédrique ;
- On remarque aussi l'existence d'un faible pic qui se situe à 915 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence des liaisons Al-OH de la couche octaédrique.

V.2.2. Le taux d'humidité

Tableau V.1: Evaluation du taux d'humidité avec la modification de l'argile.

	$m_0(\text{g})$	$m_1(\text{g})$	Taux d'humidité (H%)
Argile brut	5	4.3	14
Argile purifié	5	4.4	12
Argile sodique	5	4.2	16

Observation

Les résultats de taux d'humidité montrent bien que la montmorillonite sodique possède taux d'humidité la plus élevé par rapport à la montmorillonite brut et purifié, cela due au l'échange cationique de la surface de l'argile et par conséquence augmente le vole, interfolier donc augmente du caractère hygroscopique de l'argile sodique.

V.2.3. Le taux de gonflement

Tableau V.2: Evaluation du taux de gonflement avec la modification de l'argile.

	V1 (ml)	V2 (ml)	Taux de gonflement (IG%)
Argile brut	13.33	17.33	30
Argile purifié	16	18.66	16.625
Argile sodique	15.66	36.33	93.67

On observe que le taux de gonflement dans la montmorillonite sodique est plus élevé 93.67% et cela à cause de la quantité d'impureté qui a été éliminée d'une part et d'autre part l'échange sodique de notre argile. En revanche le taux de gonflement dans la montmorillonite brute est 30 par ce que l'étape de séchage élimine l'eau absorbée pendant le test et ainsi élimine l'impureté de l'argile brut.

V.2.4. Le potentiel d'Hydrogène (PH)

Tableau V.4: Evaluation du potentiel d'hydrogène (PH) la modification de l'argile.

Argile	Argile brut	Argile purifié	Argile sodique
PH	9.18	9.22	9.58

D'après tableau V.4 on observe que les valeurs du PH de l'argile brute purifiée et sodique sont respectivement 9.18; 9.22 et 9.58 ;

Ceci est dû à la basicité de la montmorillonite à cause de sa surface tétraédrique qui joue le rôle d'une base en présence des molécules d'eau et des doublets non-liés portés par l'oxygène lié aux atomes de silicium Si - O - Si qui vont réagir avec les molécules d'eau et vont libérer des anions OH qui vont à leur tour augmenter le pH de la solution aqueuse ;

Mais tout de même on remarque que la montmorillonite sodique est plus basique que la montmorillonite brute car l'argile brute comporte des sels carbonate et bicarbonate alcalin qui vont être éliminés dans l'étape de la purification et aussi dans les séries de lavage.

V.3. Nanocomposites

V.3.1. Spectrométrie Infrarouge

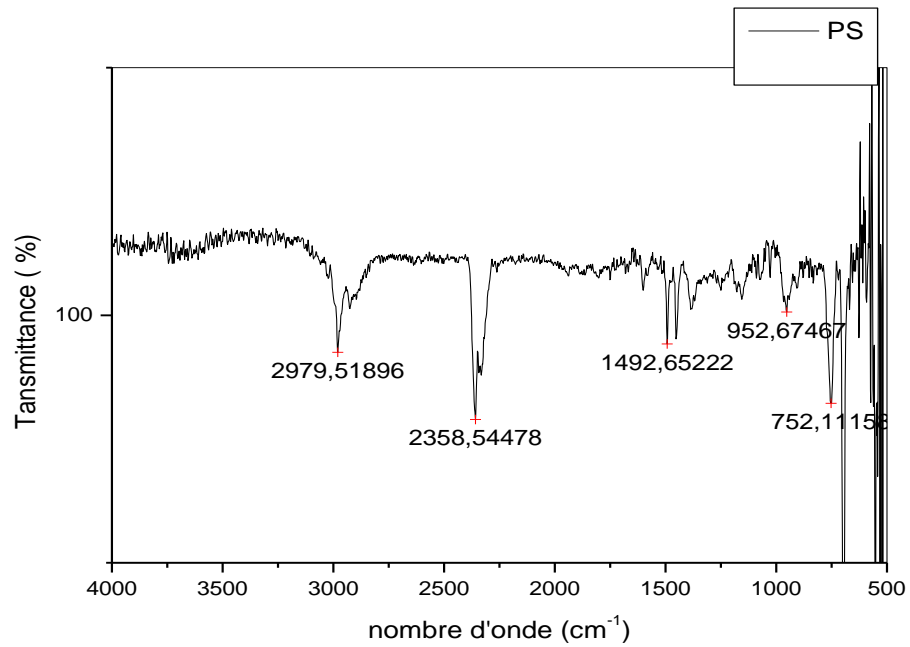


Figure V.2: Spectre infrarouge de polystyrène

Tableau V.5: spectre IRTF du polystyrène.

Bande et pic (cm ⁻¹)	Groupement
2974	Vibration de valence asymétrique et symétrique respectivement de la liaison (-CH ₂ -)
1492 et 752 et 952	Vibration de déformation des groupements méthylènes (-CH ₂ -)

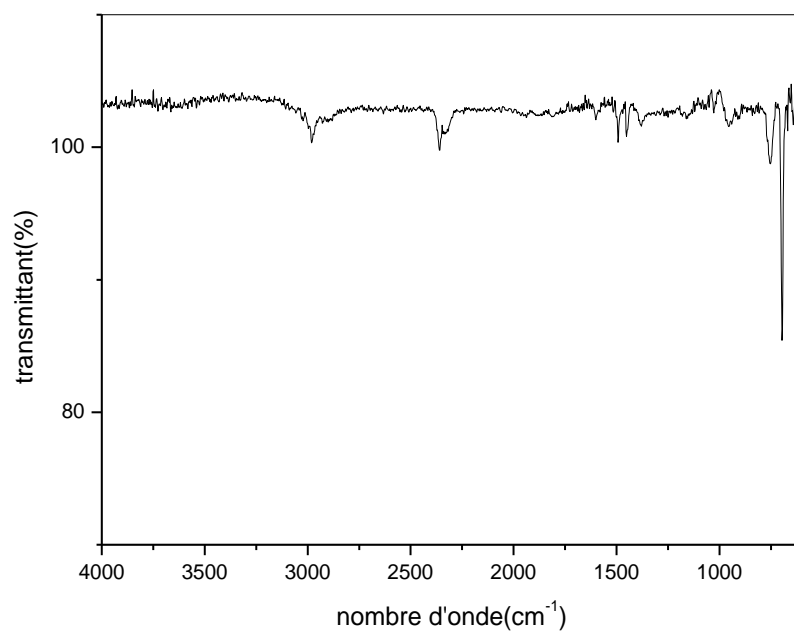


Figure V.3: Spectre infrarouge 5% Argile brute

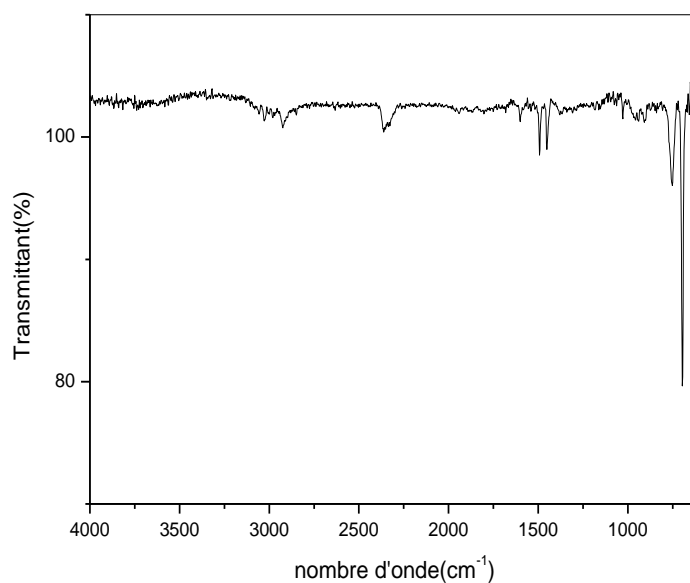


Figure V.4: Spectre infrarouge 5% Argile purifié.

D'après le spectre de comparaison de PS/Arg on remarque disparation des pics 1368 ; 1237 et 960 cm^{-1}

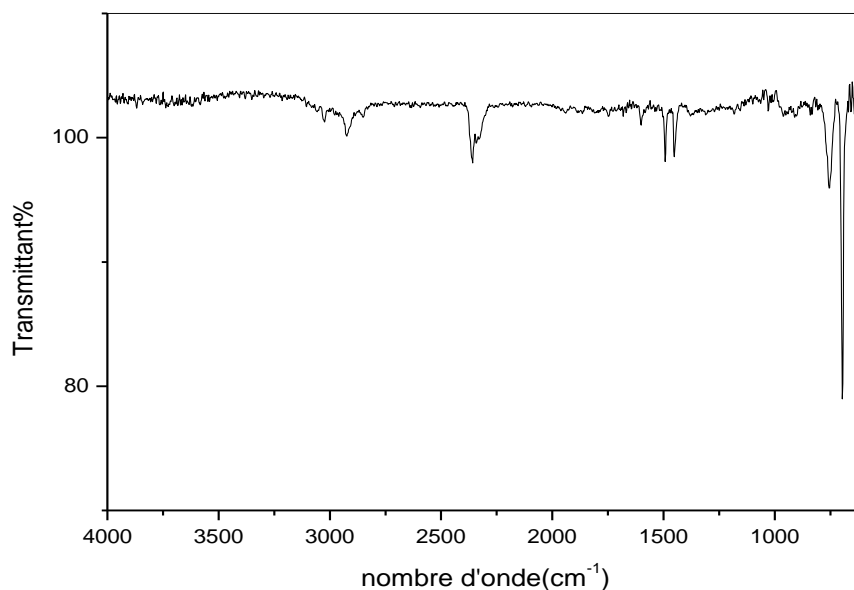


Figure V.5: Spectre infrarouge 5 % Argile Na⁺

- **Spectre d'infrarouge comparative de PS /Arg Na⁺**

Les observations pour l'argile sodique disparaissent des pics au 1368 1237 et 960 cm⁻¹ ceci due aux interactions entre argile et le C-H de polystyrène ce qui rend les liaisons indétectables,

La présence des pics propres au noyau aromatique et des groupements méthylène(-CH₂-) relatifs au polystyrène vierge et qui sont combinés aux pics de vibration de valence de la liaison Si-O et de vibration de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg et qui sont propres à l'argile montmorillonite, montre bien que l'échantillon analysé est un composite homogène (Polymère/Argile), et que les deux phases en contact sont bien miscibles. La forte intensité des pics du polystyrène par rapport aux pics de l'argile font preuve que le polystyrène est le constituant majoritaire donc représente la matrice et que l'argile montmorillonite est le renfort.

- **Les Rendements**

Tableau V.7: Les résultats du rendement des nanocomposites.

(PS/arg)	(PS/Brut)	(PS/purifier)	(PS/sodique)	(PS/vierge)
Rendement (%)	0.157	0.658	0.537	0.585

-On observe que le rendement de membrane purifiée augment par rapport le rendement polystyrène vierge ceci due au la structure inerte d'argile qui joue le rôle d'un catalyseur de polymérisation.

V.3.2. Spectroscopie UV-Visible

Tableau V.6: Résultats d'absorption du nanocomposite.

La Longeur d'onde				Abs		
Solvant	402.00	290.00	240.00	0.108	0.007	-0.019
(PS/ vierge)	234.00	276.00	240.00	3.863	3.760	3.864
(PS/Brut)	236.00			3.386		
(PS /purifié).	248.00	236.00	250.00	3.650	3.550	3.609
(PS /sod).	236.00			3.704		

Daprès les tableaux on observer que polystyrène vierge présente trois pic absorption avec longueur d ondes variable;

Pour les membranes avant un seul pic d'absorption sauf le PS/argile purifiée ce dernier présente trois bonds d'absorptions peu eidétiques à ceux de polystyrène vierge ceci due au la structure inerte de l'argile qui n'affet pas la capacité d'absorption de polymère.

V.3.3. Chromatographie

Tableau V.8: Les résultats de la chromatographie des nanocomposite.

(PS/arg)	PS/brut	PS/ purifié	PS/ sodique	PS/vierge
Masse molaire (g/mol)	52175.9	48275.86	54545.45	5370.70

On observe que la masse molaire du nanocomposites élevées par rapport au celle de polymère vierge ceci est toujours due au l'argile au joue le rôle d'un catalyseur donc il augmente l'activation des centre actives pendant synthèse

V.3.4. La densité

Tableau V.9: Résultats de densité par le pycnomètre

Echantillon	Polystyrène (vierge)	Polystyrène (brute)	Polystyrène (purifier)	Polystyrène (sodique)
La densité (mg /L)	1.0019	1.0068	1.0038	1.0118

D'une manière générale la densité augment dans les nanocomposites par rapport à celle du polystyrène vierge cela est due à la présence de l'argile plus dense que polystyrène.

D'après les résultats on remarque que la densité de polymère argile sodique est supérieur à ceux des autres composites, ce ci est due à l'interaction entre les chaines et arg Na^+ de cette dernier réduire le volume libre entre les chaines;

Par contre la nature de l'argile purifiée inerte augmente la distance entre les chaines ce qui diminuée la valeur de la densité par rapport à l'argile sodique.

V.4.Résultats d'adsorption

▪ Courbe d'étalonnage

L'analyse de colorant étudié RC a été réalisé par spectrophotométrie UV Visible. Le tableau indique les longueurs d'onde maximum (λ_{\max}) pour ce colorant.

Tableau V.9: Valeurs de λ_{\max} du colorant.

Colorant	Rouge Congo
λ_{\max} (nm)	500

Le courbe d'étalonnage établis à partir des solutions diluées du colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montrent (figure IV.6) une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ce colorant.

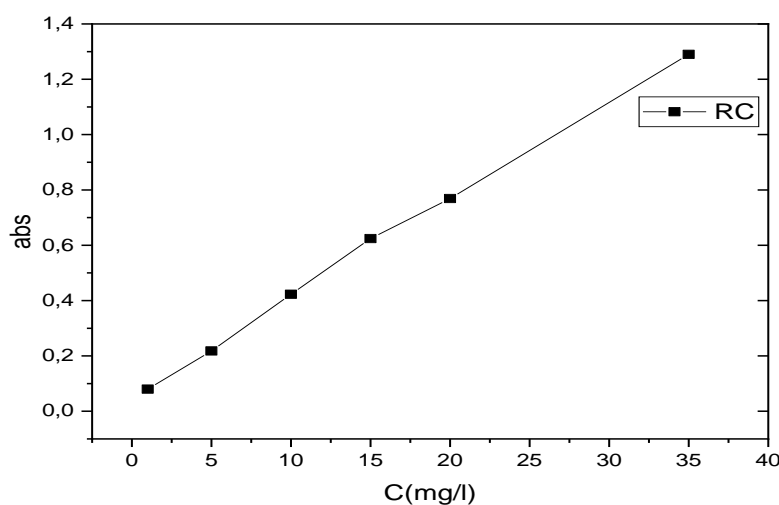


Figure IV.6: Courbe d'étalonnage du RC à 500 nm.

Graphique qui représente absorbance en fonction de la concentration s'appelle le courbe étalonnage .il permet de déterminer la concentration d'une solution à partir de la mesure de l'absorbance de solution concentration connues, où observe que l'absorbance et la concentration de la solution sont des quantités proportionnelles.

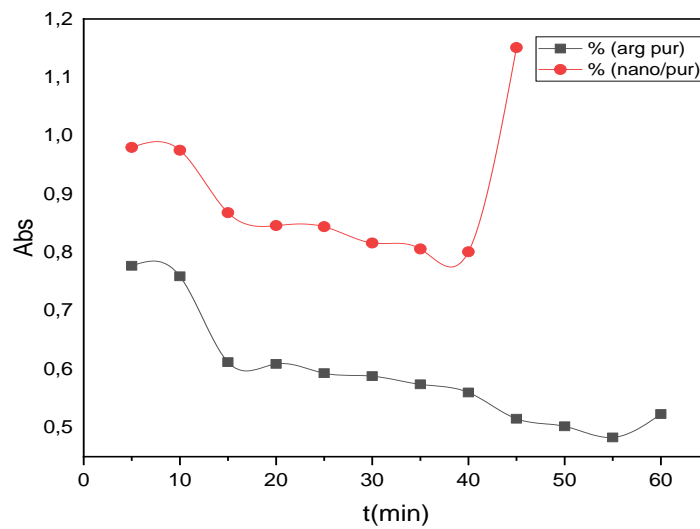


Figure IV.7: Courbe Comparaison d’adsorption de RC sur membrane purifier et argile purifier.

On observe que la courbe d'adsorption argile purifier diminue j'ce qu'a valeur ménément saturation 55 min par apport saturation de la membrane j'ai ce qu'a valeur 40 min.

Parce que on a mauvais dispersion de l'argile dans le polymère se qui réduire la surface de contact avec la solution.

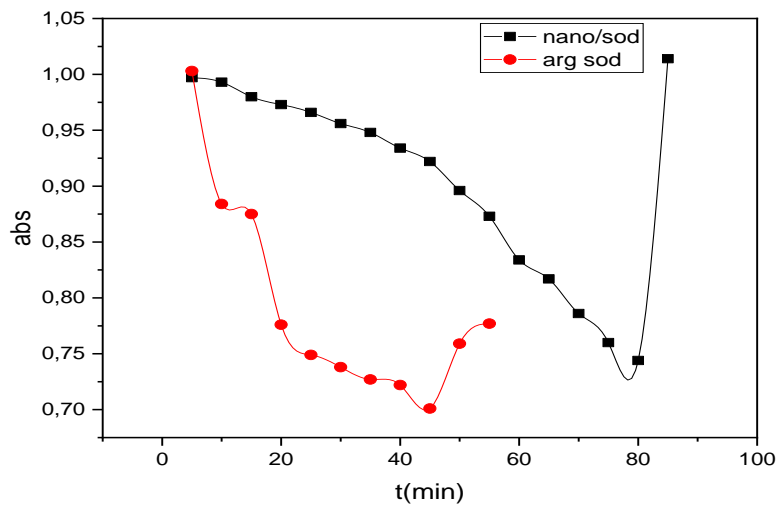


Figure IV.8: Courbe comparaison d'adsorption de RC sur membrane sodique et argile sodique.

On observe que la courbe d'adsorption argile sodique diminue rapidement en fonction du temps jusqu'à la valeur 45 min, atteint la limite de saturation. Par contre la courbe d'adsorption membrane diminue lentement jusqu'à la valeur 80 min.

Ceci est dû à la bonne dispersion de l'argile au sein de notre polymère la surface de contact est augmentée par échange sodique.



Conclusion

Conclusion générale

Cette étude a été menée sur la fabrication de nanocomposites à base d'argile et leur application dans le domaine de purification, nous avons donc proposé l'argile Maghnia comme charge renforçant.

Divers échantillons ont été obtenus par polymérisation in situ du styrène avec du peroxyde, notamment de l'argile purifiée et de l'argile sodique

Les caractéristiques physiques et spectroscopiques montrent la formation de polystyrène par ce type de polymérisation mais avec un rendement faible,

D'après le résultat en conclu que le m'embrant à base de argile sodique est convenable pour la purification et traitement de eau;

Pour une éventuelle suite de ce travail nous proposons :

Augmente le temps de polymérisation pour avoir un rendement élevé. Etude des propriétés rhéologiques dans le système dynamique des nanocomposites (DMA).

Étudier la morphologie des nanocomposites par microscopie électronique à balayage et (DRX), et étudier les propriétés thermiques par analyse calorimétrique différentielle (DSC).



Annexe

Tableau (A/01): Etalonnage des solutions.

C (mg /l)	1	5	10	15	20	35
Abs	0.080	0.218	0.423	0.624	0.769	0.984

Tableau (A/02) : données expérimentales de l'effet de membrane brut sur l'adsorption de Rogue Congo.

T (min)	5	10	15	20	25	30	35
nano/But	1.155	1.150	1.144	1.137	1.127	1.097	1.120

Tableau (A/03) : données expérimentales de l'effet de membrane purifiée sur l'adsorption de Rogue Congo.

T (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Arg pur	0.777	0.759	0.612	0.609	0.593	0.588	0.574	0.560	0.515	0.502	0.483	0.523
nano/pur	0.980	0.975	0.868	0.846	0.844	0.816	0.806	0.801	1.151			

Tableau (A/04) : données expérimentales de l'effet de membrane sodique sur l'adsorption de Rogue Congo.

T (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
arg. sod	1.003	0.884	0.875	0.776	0.749	0.738	0.727	0.722	0.701	0.759	0.777
nano/S od	0.997	0.993	0.980	0.973	0.966	0.956	0.948	0.934	0.922	0.896	0.873
T (min)	60	65	70	75	80	85					
nano/S od	0.834	0.817	0.786	0.760	0.744	1.014					

Résumé

L'objectif de ce travail est de fabriquer des nanocomposites à partir de l'argile purifiée et sodique afin d'améliorer l'exfoliation de l'argile. À cet effet, nous avons effectuée les caractérisations par spectroscopie infrarouge à transformée de fourriers, afin de mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement de notre système en présence de peroxyde, ainsi que les techniques suivantes chromatographies, pH et densité. Dans notre travail, nous avons également abordé l'étude de l'absorption des colorants à l'aide de l'argile. Les résultats des nanocomposites ont montré que l'argile est un support idéal dans le processus de polymérisation du styrène et qu'elle est facteur catalytique dans le phénomène d'absorption.

Abstract

The objective of this work is to manufacture nanocomposites from the purified and sodium clay in order to improve the exfoliation of the clay. To this end, we have carried out the characterizations by fourier transform infrared spectroscopy, in order to understand the operating mechanism of our system in the presence of peroxide, as well as the following chromatography, pH and density techniques. In our work we have also approached study of the absorption of dyes using clay the results of the nanocomposites have shown that clay is an ideal support in the process of polymerization of styrene and that it plays a role in the phenomenon of absorption.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تصنيع مركبات نانوية من الطين المنقى والصوديوم لتحسين تقشير الطين. تحقيقاً لهذه الغاية، قمنا بتنفيذ التوصيفات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فوريه، من أجل فهم آلية تشغيل نظامنا في وجود البيروكسيد وكذلك تقنيات الكروماتوغرافيا ودرجة الحموضة والكثافة التالفة. دراسة مقارنة لامتصاص الأصباغ باستخدام الطين أظهرت نتائج. المركبات النانوية أن الطين هو دعامة مثالية في عملية بلمرة السترين وأنه يلعب دوراً في ظاهرة الامتصاص