**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**UNIVERSITÉ DE MEDEA**



**Faculté de Technologie**

**Mémoire de Fin d'Etudes pour l'Obtention du Diplôme de Master**

**En Génie des Procédés de l'Environnement**

*Thème :*

# ETUDE DE LA SEPARATION-SEQUISTRATION DES GAZ A EFFET DE SERRES PAR LES MOFS


**Présenté par :**
Yanes Nadjia

**Encadré par :**
Pr. Krea Mohammed.

**Co-encadré par :**
Dr. Hasnaoui Hanaa.

**ملخص :**

يتضمن هذا العمل تطوير قاعدة بيانات النفاذية للمواد الهجينة لفصل الغازات الدفيئة. سمح الفرز بالكلمات الرئيسية بجمع الأعمال المنشورة على المواد الهجينة من الدرجة الثانية وبشكل أكثر دقة الفئتين الفرعيتين "الإطار المعدني العضوي" (MOF) و "إطار إيميدازولات الزيوليت " (ZIF)، المستخدم في فصل الغازات. يشكل هذان النوعان خليط من المواد العضوية وغير العضوية شبكات بلورية تحتوي على أقفاص أو بشكل هيكلي يمكن أن يلعب دور مناخل جزيئية. سمح لنا البحث الببليوغرافي الذي تم إجراؤه بتجميع الأعمال المنشورة حول نفاذية الغازات الدفيئة (CO2، CH4) وفصلها عن N2. تم اختيار 40 مادة MOFs وZIFs، تستخدم كأغشية نشطة، تحتوي على بيانات النفاذية. أظهر تحليل أداء فصل هذه المواد، استنادًا إلى حد النطاق العلوي Robeson، 11 غشاء MOF مع نفاذية أعلى من المواد البوليمرية المستخدمة سابقًا كغشاء لفصل هذين الغازين.

**الكلمات الاستدلالية:** المواد المهجنة، النفاذية Robeson’s upper bound , $CO_2$, MOF, ZIF

**Résumé :**

Ce travail consiste à élaborer une base de données de perméabilité des matériaux hybrides pour la séparation des gaz à effet de serre. Le criblage par mots clés a permis de collecter les travaux réalisés sur les matériaux hybrides classe II et plus précisément les deux sous-classes "Métal organique Framework" (MOF) et "Zéolitic Imidazolate Framework" (ZIF), publiés sur la séparation des gaz. Ces deux types de matériaux organiques-inorganiques forment des réseaux cristallins contenant des cages ou à structure charpente peuvent jouer le rôle de tamis moléculaire. La recherche bibliographique menée nous a permet de collecter des travaux réalisés sur la perméabilité des gaz à effet de serre ($CO_2$, $CH_4$) et leur séparation de $N_2$. 40 matériaux MOFs et ZIFs, utilisés comme membrane active, et contenant les données de perméabilité ont été retenus. L’analyse de performances de séparation de ces matériaux, basée sur la limite supérieure de Robeson a permis d'observer 11 membranes MOFs présentant une permselectivité supérieure aux matériaux polymériques utilisés dans la séparation membranaire des gaz.

**Mots clé :** matériaux hybrides, perméabilité, Robeson’s upper bound, $CO_2$, MOF, ZIF.

**Abstract:**

This work involves the developing a permeability database of hybrid materials for the separation of greenhouse gases. The screening by key words made it possible to collect works published on hybrid materials class II and more precisely the two subclasses "Metal-Organic Framework" (MOF) and "Zeolitic imidazolate framework" (ZIF), used in gas separation. These two types of organic-inorganic materials form crystal lattices containing cages or with a framework structure which can act as molecular sieves. The bibliographical research carried out allowed us to collect works carried out on the permeability of greenhouse gases (CO2, CH4) and their separation from N2. Forty MOFs and ZIFs materials, used as an active membrane, containing permeability data were selected. Analysis of the separation performance of these materials, based on the Robeson upper band limit, showed 11 MOF membranes with higher permeselectivity than the polymeric materials previously used as membranes for the separation of these gases.

**Keywords:** hybrids Materials, permeability, Robeson’s upper bound, $CO_2$, MOF**,** ZIF

# *Remerciement*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de mémoire monsieur le professeur Krea Mohamed. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé, conseillé et surtout pour leur Patience et son encouragement continue.*

*Je remercie. Monsieur Omar Khaledi qui fut la première à me faire découvrir le sujet qui a guidé mon mémoire. Je lui souhaite de la réussite au doctorat.*

*J'adresse aussi mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger et d'évaluer ce travail.*

*Mes sincères et profonds remerciements à mes professeurs de la Faculté de la technologie en particulier ceux du département du Génie des Procédés et Environnement, je leur exprime un profond respect.*

*Mes remerciements à tous mes amis de la section génie des procèdes de l'environnement.*

*Nadjia Yanes.*

## *Dédicace*

***A ma très chère mère Attari Baya,***

*Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour Mener à bien mes études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

***A mon cher Père Ahmed,***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le Dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

***A mes très chères sœurs et mes très chers frères,***

*En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que Je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de Bonheur, de santé et de réussite.*

***A mes amies Karima Berrah, Zineb Touati,***

*Témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les Moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce Travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

Y. Nadjia

# Table des matières

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

ABREVIATION

Introduction générale :.....1

I Généralités sur les polymères :.....3

I.1 Historique :.....3

I.2 Définition des polymères :.....3

I.3 Différents types des polymères :.....3

I.3.1 Les homopolymères :.....3

I.3.2 Copolymères :.....4

I.4 Classification des polymères :.....4

I.4.1 Classification selon l'origine :.....4

I.4.2 Classification selon la structure :.....4

I.4.3 Classification selon le comportement thermique :.....6

I.4.4 Classification selon l'usage technologie :.....7

I.4.5 Classification selon l'importance économique :.....7

I.5 Réaction de polymérisation :.....7

I.5.1 Polycondensation :.....7

I.5.2 Polyaddition :.....8

I.5.3 Procède de polymérisation :.....8

I.6 Polymères amorphes ou cristallins :.....9

I.6.1 Polymères amorphes :.....9

I.6.2 Polymères cristallins :.....9

I.6.3 Polymères semi- cristallins :.....10

I.7 Propriétés thermomécaniques des polymères :.....11

I.7.1 Propriétés thermiques :.....11

I.7.2 Propriétés mécaniques, transition vitreuse : 11
I.7.3 Autres propriétés : 11
I.7.4 Principales caractéristiques des polymères cristallins et amorphes : 12
I.8 Transport dans les polymères : 12
I.8.1 Phénomène de diffusion : 12
I.8.2 Sorption : 16
I.9 Membranes polymériques : 18
I.9.1 Généralités sur les membranes : 18
I.9.2 Propriétés et caractérisations des membranes : 19
I.9.3 Classification des membranes : 20
I.9.4 Différents procédés membranaires : 23
I.10 Perméabilité des polymères : 23
I.10.1 Définition : 23
I.10.2 Le modelé solution-diffusion : 24
I.10.3 Perméabilités : 25
I.10.4 Facteurs influençant la perméabilité : 27
II Généralités sur les matériaux hybrides : 31
II.1 Généralités : 31
II.2 Définition : 31
II.3 Classement des matériaux hybrides : 31
II.4 Procédé d'élaboration : 33
II.4.1 Elaboration par voie physique : 33
II.4.2 Dépôt par voie chimique : 34
II.4.3 Procédé sol-gel : 35
II.4.4 Dépôt par spin-coating : 35
II.5 Interaction moléculaire dans les matériaux hybrides : 37
II.5.1 Interactions de Van der Waals : 37

II.5.2 Liaisons hydrogène : ..... 39
II.5.3 Liaisons ioniques :..... 40
II.6 Applications :..... 40
III Métal organique Frameworks : 43
III.1 Matériaux MOFs : ..... 43
III.2 Définition :..... 43
III.3 Structures des MOFs : ..... 44
III.4 Synthèse des MOFs : ..... 47
III.5 Caractérisation des MOFs : ..... 49
III.6 Propriétés des MOFs : ..... 50
III.6.1 Architecture des MOFS :..... 50
III.6.2 Porosité :..... 51
III.6.3 Flexibilité : ..... 52
III.6.4 Autres caractéristiques : ..... 53
III.7 Applications des MOFs : ..... 54
III.8 Secteur de l'environnement :..... 54
III.8.1 Secteurs médicaux :..... 54
IV Etude de la permsélectivité des MOFS et ZIFS 57
IV.1 Introduction : ..... 57
IV.2 Collecte des polymères hybrides type II : ..... 57
IV.3 Etude des systèmes $CO_2/N_2$, $CO_2/CH_4$ :..... 59
IV.3.1 Etude de la perméabilité des MOFs :..... 59
IV.3.2 Comparaison MOFs, ZIFs et polymères :..... 63
IV.4 Conclusion :..... 65
Conclusion Générale :..... 66
Réference bibliographies
Annex

# LISTE DES FIGURES

Figure I-1: présentation de composition d'un polymère ..... 3
Figure I-2: représentation des homopolymères, a) - homopolymère linéaire, b) homopolymère, branchés, c) - homopolymère étoilé ..... 4
Figure I-3: représentation des copolymères, a) - copolymères statistiques, b) - copolymères alternés, c) - copolymère bloc, d) - copolymère greffé ..... 4
Figure I-4: : représentation d'un polymères linéaires ..... 5
Figure I-I-5 : représentation d'un polymère ramifié. ..... 5
Figure I-6: représentation d'un polymère réticulé ..... 5
Figure I-7: changement d'état d'un polymère thermoplastique sous l'effet de la ..... 6
Figure I-8: réticulations des polymères thermodurcissables. ..... 6
Figure I-9: représentation des élastomères. ..... 7
Figure I-10: structure d'un polymère amorphe ..... 9
Figure I-11: structure d'un polymères cristallins ..... 10
Figure I-12: structure d'un polymère semi-cristallin ..... 10
Figure I-13: Sens de diffusion du flux de particules ..... 14
Figure I-14: le changement de flux entrant et le flux sortant dans le volume ..... 15
Figure I-15: Les cinq types d'isothermes de sorption (définie par le nom du modèle ..... 17
Figure I-16: d'une membrane permsélective : les espèces traversent la membrane ..... 19
Figure I-17: Représentation schématique d'une membrane symétrique ..... 21
Figure I-18: Représentation schématique d'une membrane asymétrique ..... 22
Figure I-19: schéma du transfert de la matière à travers un film. ..... 25
Figure II-1 : réseau interét ..... 32
Figure II-2: Nanocomposite particulaire ..... 32
Figure II-3: Précurseur hybride ..... 33
Figure II-4: Etapes de la procédure de spin-coating. ..... 36
Figure II-5: Etapes de la procédure de spin-coating. ..... 37
Figure II-6: Interaction de Keesom dans un polyester linéaire ..... 38
Figure II-7: Interaction de Debye ..... 38
Figure II-8: Schéma représentatif d'une liaison H ..... 39
Figure II-9: schéma représentatif d'une liaison H dans un polymère ..... 39
Figure II-10: Schéma d'une Liaison ionique ..... 40

Figure III-1: schéma générale pour la préparation des MOFs..... 43
Figure III-2: Représentation schématique des différentes classes de matériaux poreux..... 44
Figure III-3: Assemblage des SBU organiques et inorganiques d'après Yaghi et al ..... 45
Figure III-4: Représentation de la structure des IRMOFS en fonction de la taille du ligand utilisé d'après Eddaoudi et al ..... 45
Figure III-5: Représentation des « super tétraèdres » du MIL-101 et du MIL-101_NDC.[35] 46
Figure III-6: Exemples de connectivité pour les zéolithes ..... 47
Figure III-7: Schéma des stratégies de formation d'un cristal de MOF. ..... 49
Figure III-8: Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges). ..... 50
Figure III-9: Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c). ..... 51
Figure III-10: Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration ..... 53
Figure III-11: Structures de MIL-53 et MIL-100 ..... 55
Figure IV-1 : Robeson's upper Bound pour CO2/N2 ..... 60
Figure IV-2 Modèle microscopique d'une membrane nanoporeuse. La zone blanche ouverte représente la zone à travers laquelle la molécule peut passer et les zones bleu foncé représentent les parois de la membrane. Les canaux membranaires sont constitués de cavités et de fenêtres. L'énergie des molécules dans la cavité est Uc et l'énergie d'une particule dans la fenêtre est Uw ..... 62
Figure IV-3 : Robeson's upper Bound pour CO2/CH4..... 62
Figure IV-4 : Robeson's upper Bound de systèmes CO2/N2 pour différent membrane ..... 64
Figure IV-5 : Robeson's upper Bound de systèmes CO2/CH4 pour différent membrane..... 64

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau I-1: les principales caractéristiques des . ..... 12
Tableau I-2: Influence du système gaz/polymère et de la température sur D, S, et P..... 29
Tableau IV-1 : Perméabilités des MOFS collectés au gaz CO2, CH4 et N2 ..... 57
Tableau IV-2: Top 11 MOF performance pour la séparation de mélange $CO_2/N_2$..... 60
Tableau IV-3 perméabilité de CO2, N2, CH4 de polymères de références ..... 63

## ABREVIATION

**PVC** Polychlorure de vinyle.

**PE** Polyéthylène.

**PP** Polypropylènes.

**PET** Polyéthylène Téréphtalate.

**PS** Polystyrènes.

**PU** Polyuréthannes.

**PEHD** Polyéthylène haute densité.

**BET** Brunauer-Emmet et Teller.

**MF** Microfiltration.

**UF** Ultrafiltration.

**NF** Nanofiltration.

**PVD** Physical Vapor Deposition.

**CVD** Chemical Vapor Deposition.

**IBS** Ion Beam Sputtering.

**DC** Courant Continu.

**RF** Radio-Fréquence.

**PLD** Pulsed Laser Deposition.

**PECVD** Plasma Enhanced Chemical Vapor Depositions.

**PACVD** Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition.

**COV** Composés organique volatils.

**UV** Ultra-Violet.

**IR** Infrarouge.

**MOFs** Metal-Organic Frameworks.

**PCP** Porous Coordination Polymers.

**IRMOF** Iso–Reticular Metal-Organic Frameworks.

**MIL** Matériaux de l'Institut de Lavoisier.

**ZIF** Zéolitic Imidazolate Frameworks.

**CIF** Fichier d'information cristallographe

# Introduction générale

Les matériaux organiques ou les polymères constituent l'une des trois grandes classes des matériaux tels que les matériaux métalliques, céramiques ...etc. ; cette classification a été établie selon les structures, le comportement et le domaine d'utilisation. Les domaines d'utilisation de ces polymères sont variés. Ils sont utilisés dans le but de produire de l'énergie, dans la construction, emballages, canalisation et même stockage des produits. Les recherches actuelles sont menées dans le but d'améliorer les propriétés de ces matériaux et leurs domaines d'applications exemple la perméabilité des films des polymères aux gaz.

Depuis quelques années, et suite aux limites d'utilisation des polymères comme la dégradation des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la température, la dégradation sous l'effet des agents extérieurs comme l'oxygène, l'eau et l'air et en fin, suite à leur faible dureté, faible résistance à l'attraction ; une classe particulière est intensivement étudiée. Il s'agit des matériaux hybrides organiques inorganiques qui est un mélange entre deux phases organique et inorganique. L'intérêt de ces matériaux hybrides réside d'une part dans la combinaison des propriétés des matériaux inorganiques (propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ...) et organiques (souplesse, facilité de mise en œuvre, légèreté ...) des blocs qui les constituent, et d'autre part ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de nouveaux matériaux à propriétés modulables et ciblées.

Les matériaux Métal Organique Frameworks MOF ou Zéolitic Imidazolate Framework" (ZIF) sont des composés organiques-inorganiques qui forment un réseau cristallin, ces matériaux nanoporeux cristallins ayant une importance dans plusieurs domaines d'applications selon leurs propriétés intrinsèques, tels que leurs capacités de mise en œuvre, la flexibilité et la porosité (volume libre des pores), parmi ces domaines d'application : séparation des gaz, purification, stockages des gaz ...etc.

Ce travail s'inscrit dans la continuité logique des travaux antérieurs au niveau du Laboratoire Matériaux et Environnement de l'université de Médéa sur l'exploitation des données expérimentales publiées sur les différents matériaux qui sont utilisés dans des procèdes de séparation des gaz que ce soit emballage, préparations des produits médicaux ou dans le domaine agroalimentaire.
Cette étude consiste à enrichir la base de données existante en polymères et principalement ceux donnant des matériaux hybrides classe II avec de nouveaux matériaux récemment publiés et en particulier les deux sous-classes à structures charpente les MOFs et les ZIFs. Elle consiste à prévoir leur perméabilité aux gaz en exploitant la relation entre la microstructure de ces matériaux et la propriété de perméabilité aux gaz à effet de serre.
Ce travail s'organise en deux parties :
La première partie est une synthèse bibliographique formée de trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre présente des généralités sur les polymères et leurs différentes classifications, définition de la perméabilité et comment calculer cette dernière et le transfert de gaz dans les films polymériques.

- ✓ Le deuxième chapitre présente généralités sur les matériaux hybrides leurs classements, leurs procèdes d'élaboration et leurs applications.

- ✓ Le troisième chapitre présent les métal organiques Framework, leurs structures, leurs caractérisations, propriétés et applications.

La deuxième partie est consacrée d'une part à la collecte des données sur les MOFs, ZIFs et en particulier les données sur leur perméabilité au gaz à effet de serre, et d'autre part à l'analyse de ces données pour en déduire les matériaux les plus performants et qui possède une bonne capacité de séparation des gaz à effet de serre en utilisant la limite supérieure de Robeson de 2008.

# I Généralités sur les polymères

## I.1 Historique :

Ce n'est que dans les années 1900, que les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus et que les molécules organiques sont classées en deux catégories :

a. les cristalloïdes : sont des composés organiques cristallisables de température de fusion et de masse molaire définies.

b. les colloïdes : sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies, leur masse molaire est supérieure à 100 000 ; cela renforçait la notion des macromoléculaires.

En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes (théorie de la chimie macromoléculaire).

Depuis 1950, les chimistes admettent et montrent que les masses molaires à 100 000 existent.

A cette époque, on a établi que la notion des polymères permette à faire une recherche systématique sur les principaux généraux sur les polymères.[1]

## I.2 Définition des polymères :

Les polymères sont des molécules constituées de la répétition de plusieurs sous unités appelées monomères, l'assemblage de plusieurs monomères forme les macromolécules avec des liaisons covalentes qui donne un polymère (c'est la réaction polymérisation).

Example :

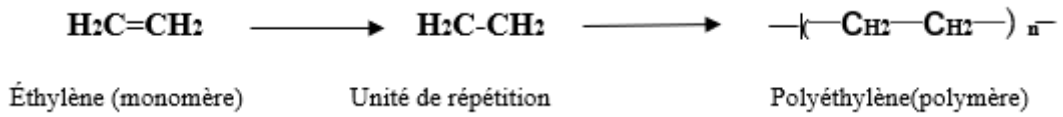



**Figure I-1: présentation de composition d'un polymère**

## I.3 Différents types des polymères :

On distingue deux types de polymères :

### I.3.1 Les homopolymères :

Sont des polymères en chaine linéaire avec la répétions 'n'fois du même motif (monomères)[2], on trouve 3 types d'homopolymères .(Voir **Figure** I-2) :




**Figure I-2: représentation des homopolymères, a) - homopolymère linéaire, b) homopolymère, branchés, c) - homopolymère étoilé**

### I.3.2 Copolymères :

Qui sont en chaines non linéaire avec une répétition de deux motifs[2]. On trouve 4 types différents. (Voir Figure I-3) :

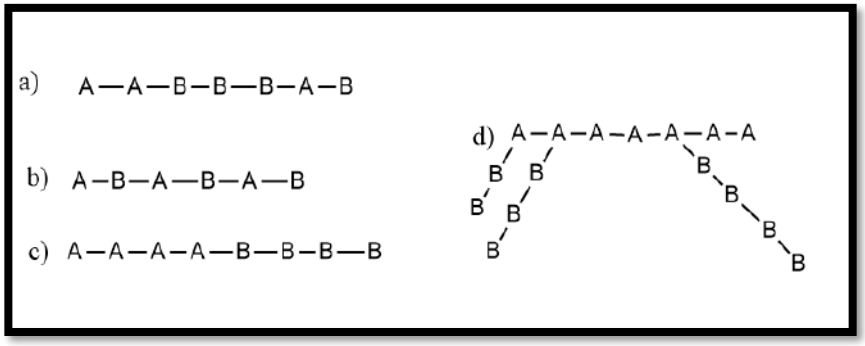



**Figure I-3: représentation des copolymères, a) - copolymères statistiques, b) - copolymères alternés, c) - copolymère bloc, d) - copolymère greffé**

## I.4 Classification des polymères :

### I.4.1 Classification selon l'origine :

Les polymères classés selon l'origine peuvent être[3] :

- **Polymères naturels ou biopolymères :** sont des compose organique formé par les êtres vivants, comme les acides nucléiques, la cellulose … etc.

- **Polymères artificiels** : sont des polymères résultent par la modification des polymères naturels :
  - **Végétale** : la cellulose est extraite, entre autres, du bois et du coton puis Transformée en esters de cellulose, éthers de cellulose… etc.

  - **Animale** : la caséine, du lait, mélangée au formaldéhyde donne la Galalithe.

- **Polymères synthétiques :** ils sont obtenus par la polymérisation des molécules monomères.

### I.4.2 Classification selon la structure :

En classifiant les polymères selon le type d'enchainement des unités répétitives par[4] :

- **Polymères linéaires** : les polymères monodimensionnels sont constitués de chaines, constituées d'un nombre défini de monomères, reliés entre eux par des liaisons secondaires assurant la stabilité des polymères (voir **Figure** I-4).

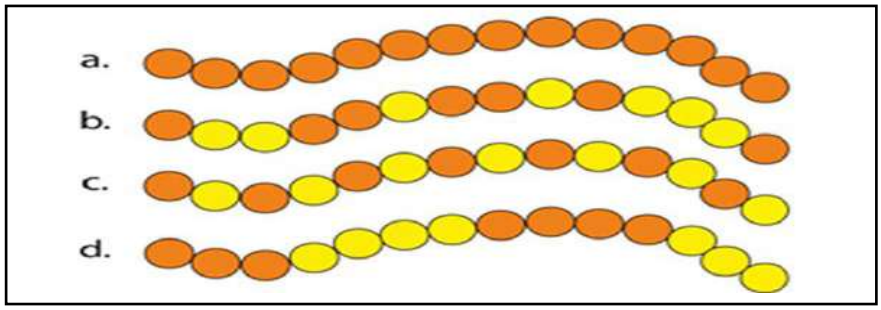



**Figure I-4: : représentation d'un polymères linéaires**

**Polymères ramifié ou branché** : ils contiennent au moins un point de ramification entre les deux groupes terminaux, et sont représentés sous forme des feuilles bidimensionnelles (voir figure I-5).

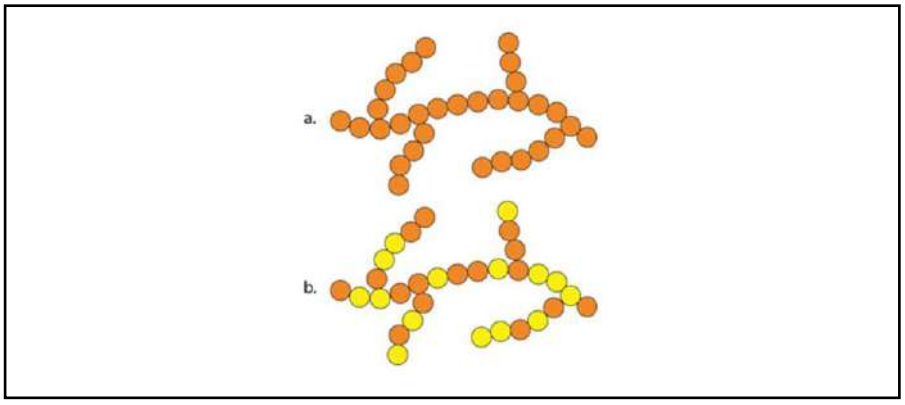



**Figure I-I-5 : représentation d'un polymère ramifié.**

**Polymères réticulés :** la réticulation correspond à la formation de liaison chimique suivant les différentes directions de l'espace par la réaction de polymérisation qui vat former un réseau tridimensionnel. (Voir **la Figure** I-6) :

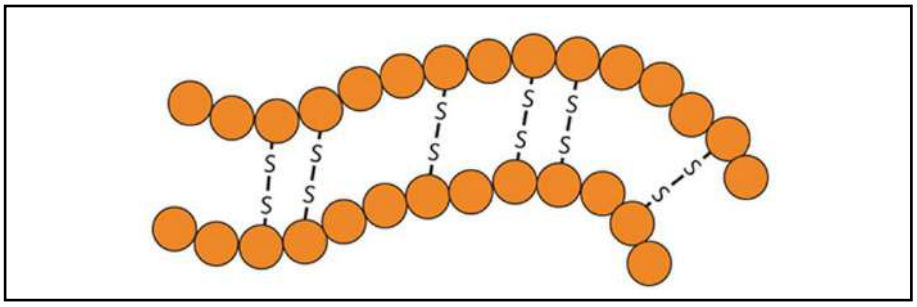


**Figure I-6: représentation d'un polymère réticulé**

### I.4.3 Classification selon le comportement thermique :

#### I.4.3.1 Polymères thermoplastiques :

Les thermoplastiques sont des polymères linéaire ou ramifié, sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable (changement de leur état physique et leur viscosité), En se refroidissant, ils se durcissent en conservant la forme à l'état initial (voir **la figure** I-7). [5]

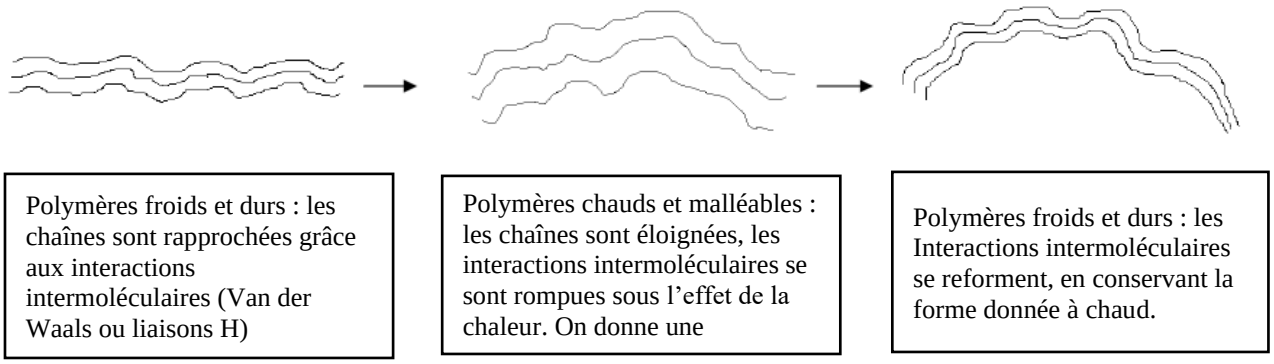



**Figure I-7: changement d'état d'un polymère thermoplastique sous l'effet de la Chaleur.** [5]

#### I.4.3.2 Polymères thermodurcissables :

Les polymères thermodurcissables sont réticulés par réaction chimique sous l'effet de la chaleur, sa forme et sa rigidité ne peuvent plus être modifiées par la suite de façon réversible, contrairement aux thermoplastiques (ils ne sont pas recyclés)[5] ; (voir **la figures** I-8).

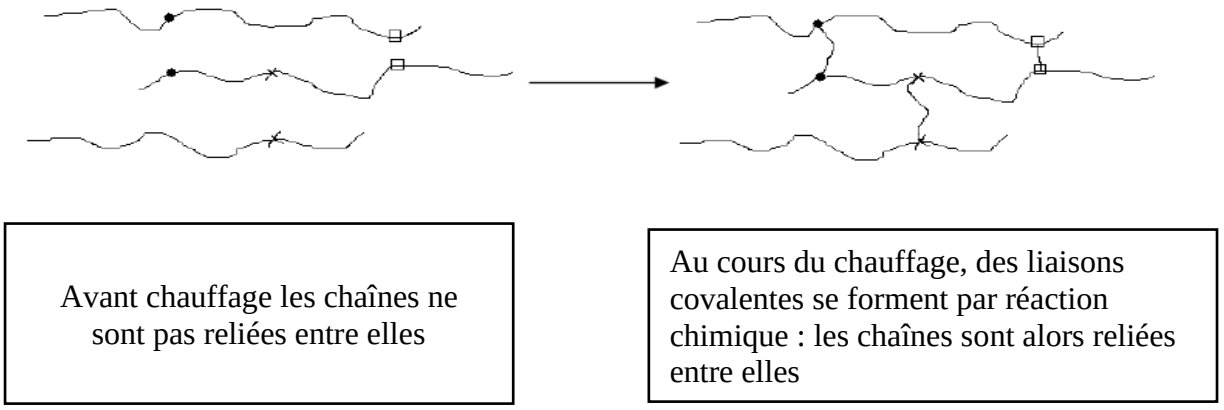
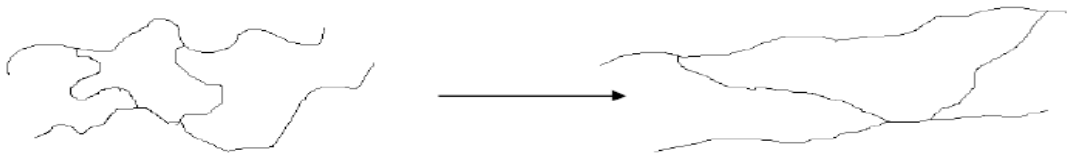



**Figure I-8: réticulations des polymères thermodurcissables.**[**5]**

#### I.4.3.3 élastomères *:*

Les élastomères sont des polymères réticulés, leurs températures de transition vitreuse inférieure à la température ambiante, ils sont ajoutés comme additifs dans la composition des certains thermoplastiques pour améliorer la résistance au choc[5].( voir **la figure** I-9).



Sans action mécanique : les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes incassables a priori.

Avec action mécanique : les chaînes S'étirent, mais sont toujours reliées entre
Elles grâce aux liaisons covalentes.

**Figure I-9: représentation des élastomères. [5]**

### I.4.4 Classification selon l'usage technologie :

Les polymères sont à la base de plusieurs matériaux et sont utilisés dans différents domaines, comme :

- **Les polychlorures de vinyle (PVC) :** utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité.
- **Les polyéthylènes (PE) :** utilisés comme emballages transparents, pièces rigides.
- **Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS) :** pièces rigides, fibres
- **Les polyesters saturés :** cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernies plastifiants pour autres polymères.
- **Les polyesters insaturés :** films, fibres textiles, matériaux composites.

### I.4.5 Classification selon l'importance économique :

On distingue trois catégories des polymères commerciaux selon : la production, la vente et le prix :

- **Les polymères à grande diffusion** : le volume de vent et la production augment, le prix diminue comme : PP, PVC.
- **Les polymères à haute performance :** le volume de vente diminue, le prix augmente.
- **Les polymères techniques** : le volume et le prix intermédiaire entre les deux comme : Les polyamides.

## I.5 Réaction de polymérisation :

Deux mécanismes différents sont utilisés pour la synthèse des polymères :

### I.5.1 Polycondensation :

Ce type de réaction est appelé polymérisation par étape, c'est le résultat d'une réaction chimique entre les groupements fonctionnels dès les réactifs, des monomères, avec libération d'un sous-produit ou des molécules légères, exemple : $H_2O$, HCl, $NH_3$, $CH_3OH$ … etc.

**HOOC-R-COOH+ HO-R'-OH→HOOC-R-CO-R'+$H_2O$**

La réaction de polymérisation se fait selon deux possibilités :

La première implique deux monomères, chacun avec deux groupements caractéristiques aux deux extrémités.

La deuxième implique un seul monomère avec deux groupements terminaux différents chacun à une extrémité[3].

### I.5.2 Polyaddition :

Ce type de réaction est appelé polymérisation en chaine et résulte de la formation d'un centre active (soit : radicalaire, cationique, anionique ou ouverture de cycle), noté A (Amorceur), qui fixe successive de nombreuses molécules de monomères.

$$A \longrightarrow A^* \quad \{\text{Amorçage}\}$$

$$M + A^* \longrightarrow MA^* \quad \{\text{Propagation}\}$$

$$M^*n + M^* \longrightarrow M^*n+1 \quad \text{centre inactif } \{\text{Terminaison}$$

Cette réaction de polyaddition se fait sans libération de sous-produits[3].

### I.5.3 Procède de polymérisation :

#### I.5.3.1 Polymérisation en masse :

L'amorçage de cette polymérisation se fait le plus souvent par voie thermique ou photochimique sous irradiation ultra-violet. Le polymère obtenu est un monolithe qui doit être broyé et tamisé pour obtenir des particules de taille désirée. La perte de sites actifs lors du broyage, l'irrégularité des particules obtenues et leurs larges distributions en taille font que la recherche de nouvelles techniques de synthèse devient primordiale pour pallier ses problèmes. Différentes stratégies de synthèses (émulsion, précipitation, suspension et corn-sheller) pour obtenir directement des billes et éviter l'étape de broyage ont été étudiées.

#### I.5.3.2 Polymérisation en solution :

En présence d'un solvant du monomère, dont le rôle est de contrôler la température du milieu réactionnel et donc de maîtriser la réaction chimique. Il est intéressant quand le solvant du monomère ne solubilise pas le polymère (le polymère précipite pendant la polymérisation). C'est un procédé industriel utilisé quand il n'a pas besoin d'éliminer le solvant (utilisation directe du polymère) : c'est le cas des colles et peintures.

#### I.5.3.3 Polymérisation en suspension

Le monomère est dispersé sous forme de fines gouttelettes dans un liquide non miscible (ni avec le monomère ni avec le polymère) par exemple l'eau. L'initiateur est dissous dans le monomère par agitation mécanique. On peut considérer chaque gouttelette comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse. On obtient ainsi des perles de diamètre de taille avoisinant 1 mm que l'on sépare par centrifugation.

#### I.5.3.4 Polymérisation en émulsion :

Le monomère est dispersé en fines gouttelettes dans un liquide non miscible comme l'eau, additionnée d'un émulsifiant (un tensioactif) qui forme des micelles (agrégats sphériques). Ces micelles peuvent dissoudre une partie du monomère. Il se produit une polymérisation micellaire dont la vitesse de réaction est élevée, avec une bonne maitrise de la température, et un degré de

polymérisation élevé d'où une masse moléculaire élevée. Le seul inconvénient serait la séparation du polymère du tensioactif.

#### I.5.3.5 Polymérisation en phase gazeuse (ou en lit fluidiser) :

Un flux gazeux de monomère s'établit de bas en haut dans un réacteur et l'on injecte le catalyseur sous forme de micro grains. Le polymère recouvre progressivement le grain de catalyseur et se trouve en suspension dans le flux gazeux puis il est retiré régulièrement : c'est un procédé en continu par exemple pour le PEHD et le PP, ce qui a permis des réductions d'investissements intéressants.

### I.6 Polymères amorphes ou cristallins :

#### I.6.1 Polymères amorphes :

A l'état amorphe, une chaîne se replie et se déploie dans l'espace pour adopter une configuration dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle. Les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance, ce qui le distingue des composés cristallisés[6]

.

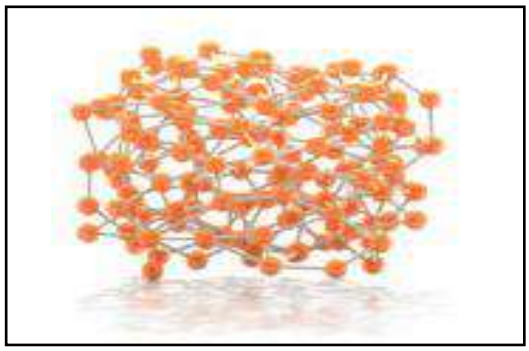


**Figure I-10: structure d'un polymère amorphe**

Cette absence d'ordre donne au polymère une structure de liquide « figé » dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Pas de point de fusion $T_f$.
- Existence d'un point de transition vitreuse **Tg** (voir § 3 Transition vitreuse) marquant le passage de l'état liquide / caoutchoutique à l'état vitreux.
- Transparence dans le visible pour certains plastiques : comme, le PS « cristal » ou le PVC « cristal » sont transparents parce qu'ils ne sont pas du tout cristallins.

#### I.6.2 Polymères cristallins :

L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande distance. Les chaînes, ayant adopté une conformation régulière en zig-zag, plan ou en hélice, sont arrangée de façon ordonnée et compacte.

On peut dès lors définir une maille cristalline qui se répète de manière périodique dans les trois directions de l'espace. Ce type de structure diffracte les rayons « x »[6].

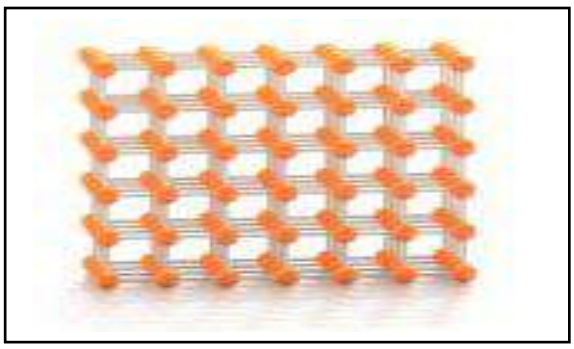


**Figure I-11: structure d'un polymères cristallins**

Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont les suivantes :

- Compacité supérieure à celle de la phase amorphe.
- Existence d'un point de fusion **Tf**.
- Indice de réfraction supérieur à celui de la phase amorphe.
- Rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

### I.6.3 Polymères semi- cristallins :

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges des phases cristallines et des phases amorphes, d'où le nom des polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué, donc il existe un taux de cristallinité dans chaque polymère. (Voir figure I-16), La notion du taux de cristallinité permet de quantifier, en masse (xc) et en volume (vc), la proportion de phase cristalline dans un échantillon :

$$X_c = Mc/M \qquad V_c = V_C/V$$

Où Mc et Vc sont la masse et le volume de la phase cristalline, et M et V la masse et le volume de tout échantillons,[7] .

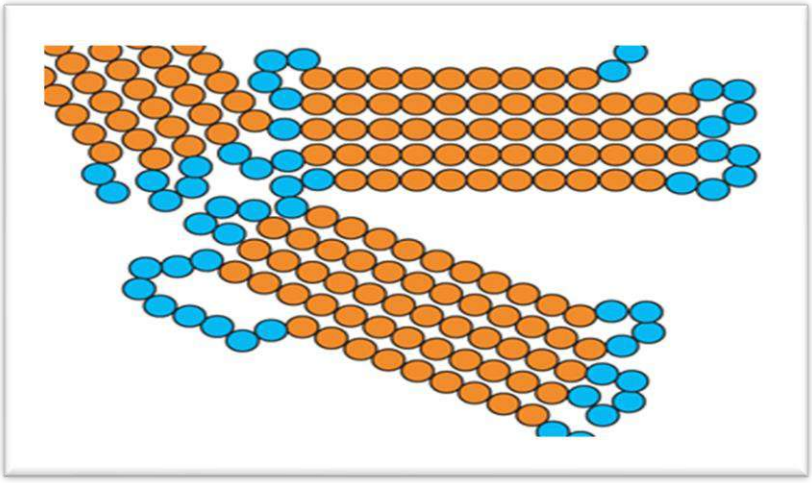


**Figure I-12: structure d'un polymère semi-cristallin**

## I.7 Propriétés thermomécaniques des polymères :

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont, il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur[8]

### I.7.1 Propriétés thermiques :

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur : les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les thermoplastiques fondent lorsqu'on les chauffe, C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, et de certains polyesters. L'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler ou les extruder dans la forme que l'on veut. Pour produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines poly époxydes, certains polyuréthanes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation complète [8].

### I.7.2 Propriétés mécaniques, transition vitreuse :

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très plastiques, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères).

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur.

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification. Au-dessous de leur température de vitrification, ou transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus souples, plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques[8].

### I.7.3 Autres propriétés :

D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications[8].

#### I.7.3.1 Propriétés optiques :

Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration.

#### I.7.3.2 Propriétés électriques et électro-optiques :

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères

conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide.

### I.7.3.3 Propriétés de protection physique et chimique :

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses : imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets. Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc…

### I.7.4 Principales caractéristiques des polymères cristallins et amorphes :

Le tableau suivant présent les différentes principales caractéristiques entre les polymères cristallins et amorphes :

**Tableau I-1: les principales caractéristiques des polymères amorphes et cristallins [9].**

| Pourcentage hautement cristallin | Pourcentage hautement amorphe |
|---|---|
| Grande résistance à la chaleur | Faible résistance à la chaleur |
| Point de fusion précis | Point de fusion graduel |
| Plus opaque | Plus transparent |
| Plus de contraction au refroidissement | Moins de contraction au refroidissement |
| Endurance réduite à basse température | Endurance accrue à basse température |
| Stabilité dimensionnelle supérieure | Stabilité dimensionnelle inférieure |
| Moins de déformation | Plus de déformation |

## I.8 Transport dans les polymères :

### I.8.1 Phénomène de diffusion :

La diffusion a été découvert par Joseph Priestley à la fin du 18ème siècle. A la suite de ses travaux, Thomas Graham et John Dalton permirent des avancées considérables sur la compréhension des gaz, avec notamment les premières mesures de diffusion dans les gaz qui apparurent vers 1830. Le phénomène de diffusion est un transfert de matière (donc de particules) qui tend à uniformiser la distribution, donc s'effectuant dans le sens des concentrations décroissantes donc la diffusion est un phénomène irréversible[10].

#### I.8.1.1 Lois de diffusion de Fick :

**a. Première loi de Fick :**

La première loi de Fick constitue l'équation fondamentale de diffusion de molécules. Elle s'applique aussi bien au gaz, qu'aux liquides ou qu'aux solides. Considérons le flux de particules d'une certaine espèce, les particules peuvent être des molécules, des atomes, des défauts ponctuels, des électrons libres ou des trous électroniques, etc....soit C (x, t) leur concentration, exprimée en nombre de particules ou d'atomes par unité de volume.

On définit le flux de diffusion J comme la quantité de matière (particules) qui traverse par seconde l'unité d'aire d'une surface normale au mouvement de transfert étudié. J est aussi appelé la densité de courant de particules.

En présence d'un gradient de concentration, on admet qu'il s'établit un flux de particules (un écoulement de particules) dans les sens descendant le gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} = -DgradC \ldots\ldots\ldots I.$$

Où D est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité, il est généralement exprimé en $cm^2/s$ ou $m^2/s$.

C : est la concentration de particules exprimée en atome/$m^3$ ou atome/$cm^3$.

Le signe négatif indique que le flux diffuse de la région ayant une forte concentration de particules à la moins forte (voir Figure I-17)[11].

Si l'on considère le cas de la diffusion plane qui s'effectue suivant la direction normale à un plan se trouvant à la distance x de l'origine, le flux d'une espèce « i » à travers ce plan au temps t noté Ji (x, t) représente le nombre de moles de « i » traversant ce plan par unité de temps et par unité de surface (mol $m^{-2}$ $s^{-1}$).

Les lois de Fick décrivent le flux d'une espèce et sa concentration en fonction du temps t et de la distance x.

La première loi de Fick établit que le flux est proportionnel au gradient de concentration ($\partial ci\ \partial x$). La constante de proportionnalité Di est le coefficient de diffusion ($m^2$ $s^{-2}$ ) :

$$J_i(x,t) = -D_i\left[\frac{\partial Ci\ (x,t)}{\partial x}\right] x \ldots\ldots\ldots\ldots I.2$$

$D_i$ = Coefficient de diffusion ($m^2$ $s^{-1}$) de l'espèce « i »

$$J = -\left[Dx\frac{\partial C}{\partial x} + D\mathrm{y}\frac{\partial C}{\partial y} + Dz\frac{\partial C}{\partial z}\right]\ldots\ldots\ldots \text{I.3}$$

Si D est une constante quelle que soit la direction dans l'espace (milieu isotrope), on peut écrire :

$$J = -D\left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z}\right]\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{I.4}$$

La relation (I.1) est connue sous le nom de première équation de Fick. Elle se généralise à 3 dimensions :

$$J = -D\nabla C\ldots\ldots\ldots\ldots\text{I.5}$$

∇ est l'opérateur LAPLACIEN.

La loi de Fick affirme alors qu'il y a proportionnalité entre le gradient de concentration et le flux de diffusion.

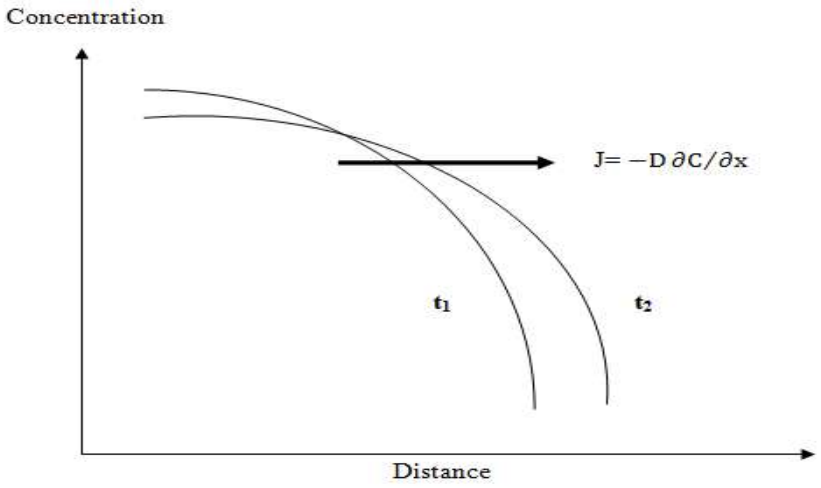



**Figure I-13: Sens de diffusion du flux de particules**

**b. Deuxième loi de Fick :**

Aussi appelée équation de la diffusion, la seconde équation de Fick exprime en tout point x la variation temporelle de la concentration C (x, t) en fonction de sa variation spatiale au voisinage de ce point. La première équation de Fick (1) est utilisée en régime permanent seulement, c'est-à-dire lorsque le flux de particules ne dépend pas du temps.

La deuxième loi de Fick exprime non plus un régime permanent de diffusion, mais un régime transitoire où l'on suppose $\partial C/\partial t \neq 0$. La variation de la concentration en fonction du temps est alors définie par la relation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \text{.....I.6}$$

La deuxième équation de Fick décrit comment le changement dans la concentration dans un élément de volume est déterminée par le changement (variation)de flux entrant et le flux sortant dans le volume (voir **Figure** I-14**).**

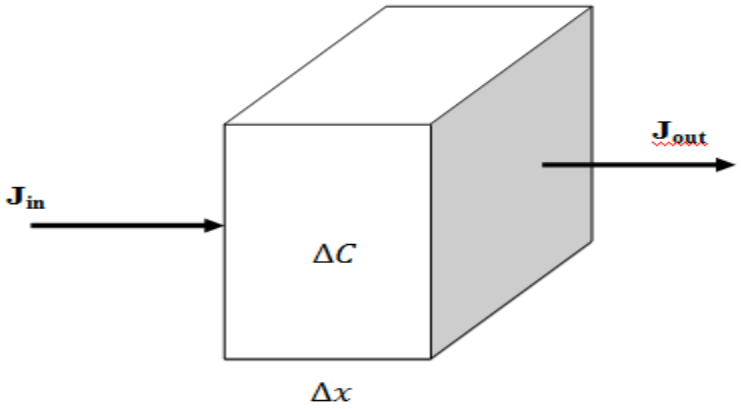



**Figure I-14: le changement de flux entrant et le flux sortant dans le volume**

En combinant les équations (I.1) et (I.6), on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C}{\partial x} \text{.....I.7}$$

L'équation générale de la diffusion (ou deuxième équation de Fick), la relation (I.7) est une équation aux dérivées partielles du second ordre de type parabolique, qui caractérise un processus irréversible. Elle intervient ainsi dès que l'on s'intéresse à la diffusion en tant que processus spatio-temporel. Elle est pratiquement impossible à résoudre analytiquement. Par contre si D est indépendant de la concentration, elle se simplifie notablement. L'équation (I.6) s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \text{.....I.8}$$

C'est la seule forme de la deuxième loi de Fick qui peut être analytiquement résolu. On pourra considérer un nombre fini de solutions. L'équation (I.8) admet des solutions analytiques qui expriment la forme du profil de diffusion C (x, t) et permet de calculer le coefficient de diffusion D à partir de profils expérimentaux[12]

### I.8.1.2 Mécanismes de diffusion :

Dans l'étude de la diffusion de solvants dans les polymères, différents comportements peuvent être observés. La diffusion du solvant est liée aux propriétés physiques du polymère et aux interactions entre le polymère et le solvant.

On distingue une diffusion soit Fickienne (Cas I), soit non Fickienne (Cas II) ou soit une diffusion anormale. La quantité du solvant absorbée par unité de surface de polymère et par unité de temps t, Mt, est représentée par :

$$M_t = Kt^n \text{.....I.9}$$

Où K est une constante et n un paramètre relié au mécanisme de diffusion dont la valeur peut être comprise entre ½ et 1.

L'équation peut être utilisée pour décrire le comportement diffusionnel du solvant pour n'importe quel système polymère/pénétrant quelles que soient la température et l'activité du pénétrant[13].

- **Cas 1 : Diffusion Fickienne :**

Le Cas 1 est généralement observé quand on travaille au-dessus de la température de transition vitreuse (Tg). Quand le polymère est à l'état caoutchoutique, les chaînes macromoléculaires ont une mobilité élevée qui permet une diffusion facilitée du solvant, donc la vitesse de relaxation du polymère est supérieure à la vitesse de diffusion du solvant[13].

$$M_t = Kt^{1/2} \text{.....I.10}$$

- **Cas 2 : Diffusion non Fickienne :**

Ce cas est principalement observé pour les polymères vitreux, quand la température de l'étude est en dessous de Tg.

En général, l'étape de diffusion est le facteur limitant dans le transfert de matière. Cette diffusion, pour une température constante, est un phénomène complexe qui dépend fortement de la concentration locale en solvant dans le film polymère et donc du degré de gonflement de ce dernier. Ce qui veut dire que le coefficient de diffusion varie à son tour entre l'amont et l'aval du film polymère. En conséquence, cela reste un défi de comprendre, prédire et contrôler la diffusion des molécules à travers un matériau polymère.

Les modèles qui permettent d'étudier la diffusion des solvants organiques à travers un film polymère dense, peuvent être classés en deux types :

- Les lois de diffusion qui sont une fonction exponentielle de la composition locale.

- Les lois de diffusion dont la variation est linéaire avec la composition locale, ces dernières étant souvent des développements limités au premier ordre des précédentes[13].

### I.8.2 Sorption :

Il est nécessaire de connaître la relation entre les concentrations et les pressions partielles des composés gazeux, i.e. l'équilibre thermodynamique de sorption.

Cet équilibre de sorption est très variable selon le couple pénétrant-polymère. En réalité, le terme 'sorption' inclut différents phénomènes : l'absorption dans la phase polymère, mais

aussi l'adsorption dans des cavités ou en encore la formation d'amas de molécules de pénétrants. Les isothermes de sorption observées peuvent d'ailleurs être très différentes. Les cinq cas les plus courants sont représentés sur **la figure I-15,** [14]**.**

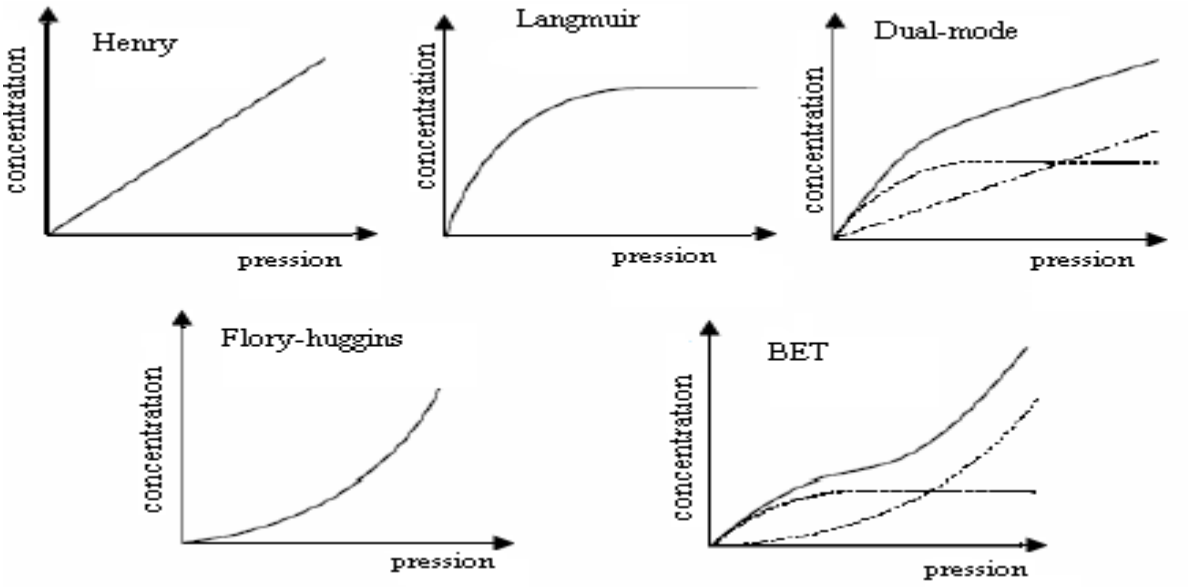



**Figure I-15: Les cinq types d'isothermes de sorption (définie par le nom du modèle généralement associe)** [14]

Comme nous l'avons vu, la description de l'isotherme de sorption d'un liquide ou d'une vapeur dans un polymère n'est pas possible avec une loi linéaire (comme celles de Henry ou Raoult).

- **Loi de Henry pour la sorption :**

Les conditions aux limites du problème de diffusion dépendent de la sorption aux interfaces polymère/gaz. La sorption est un terme général pour la dissolution de l'espèce transportée dans le polymère, qui inclut l'absorption, l'adsorption, et le piégeage dans des micro-vides. La loi la plus simple est celle de Henry, qui suppose une relation linéaire à température fixée entre la concentration de l'espèce dissoute dans la membrane à l'interface et sa pression partielle dans la phase gazeuse :

$$C = X_i P \text{.....I.11}$$

$X_i$ est le coefficient de solubilité, c'est une constante à température donnée si la Loi de Henry est respectée. La Loi de Henry est le plus souvent respectée pour les gaz parfaits à faible pression en sorption dans les élastomères[14].

- **Modèle de Flory-Huggins :**

Le modèle de Flory-Huggins est le plus célèbre et le plus usité. Il a été établi pour des systèmes idéaux, c'est à dire pour des solvants non-polaires qui ne présentent pas de fortes interactions solvant-solvant et solvant-polymère.

Cette théorie se permet de calculer d'une part, les contributions entropiques et d'autre part les contributions enthalpiques qui accompagnent la pénétration de molécules de solvant dans un polymère. Dans sa plus simple expression, elle ne fait intervenir qu'un seul paramètre ajustable $\chi$, le paramètre d'interaction :

$$\ln(a_s) = \ln \emptyset_s + (1 - \emptyset_s) + x(1 - \emptyset_s)^2 \text{.....} 1.12$$

Les deux premiers termes représentent l'entropie traduisant la pénétration des molécules de solvant dans le réseau polymère. Le dernier terme traduit l'enthalpie correspondant aux affinités plus ou moins fortes solvant polymère.

- **Le mécanisme Brunauer-Emmet et Teller (BET) :**

Ce dernier cas correspond à la combinaison des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins. En pratique, il peut être représentatif de la sorption de l'eau dans des polymères fortement hydrophiles : initialement, les molécules d'eau sont fortement sorbes dans des sites spécifiques correspondant aux groupes polaires, puis à de plus hautes pressions, le processus d'agglomération se produit.

Il est important de souligner que lorsqu'un polymère est fortement plastifié par un perméant, les coefficients de diffusion et de solubilité deviennent fonction de la concentration et du temps. Par conséquent, le problème devant être résolu est non- Fickien. Pour avoir une idée du mécanisme de transport impliqué, une pratique standard consiste à ajuster les résultats de sorption par une loi du type :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \text{ ... ... ... ... ... ... ... ... ... ...} I.13$$

Où$M_t$ et $M_\infty$ représentent respectivement la prise de masse du pénétrant au temps t et au temps infini. Donc M est une constante lorsque l'équilibre est atteint. La valeur de n informe du type de mécanisme de transport. Une valeur n=0.5 de indique que la diffusion est Fickienne alors que n=1 est associé au cas non-Fickien.

Des valeurs intermédiaires suggèrent une combinaison de ces deux mécanismes. D'un autre côté, les divergences entre les courbes expérimentales de sorption et de désorption sont représentatives de cinétiques différentes et donc d'un coefficient de diffusion dépendant de la concentration[14].

On utilise la sorption et la diffusion à travers les polymères comme membranes pour séparer les mélanges liquides et gazeux.

## I.9 Membranes polymériques :

### I.9.1 Généralités sur les membranes :

Pour séparer, purifier, concentrer on fait appel à des techniques dites séparatives, qui sont très variées et très répandues quand l'état physique du constituant est liquide ou gazeux : distillation, congélation, électrolyse, centrifugation, échange ionique, extraction liquide-liquide, adsorption, piégeage cryogénique ; les techniques membranaires n'en sont qu'une partie. La membrane joue un rôle clé.

C'est une barrière mince sélective qui, sous l'effet d'une force de transfert, permet le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. La nature de la membrane doit être adaptée aux caractéristiques des espèces à séparer. La membrane polymère, inorganique ou hybride peut être homogène ou hétérogène, souvent de structure asymétrique. Elle peut être solide ou liquide, neutre ou porteuse de charges positives ou négatives ; elle peut être poreuse ou dense[15].

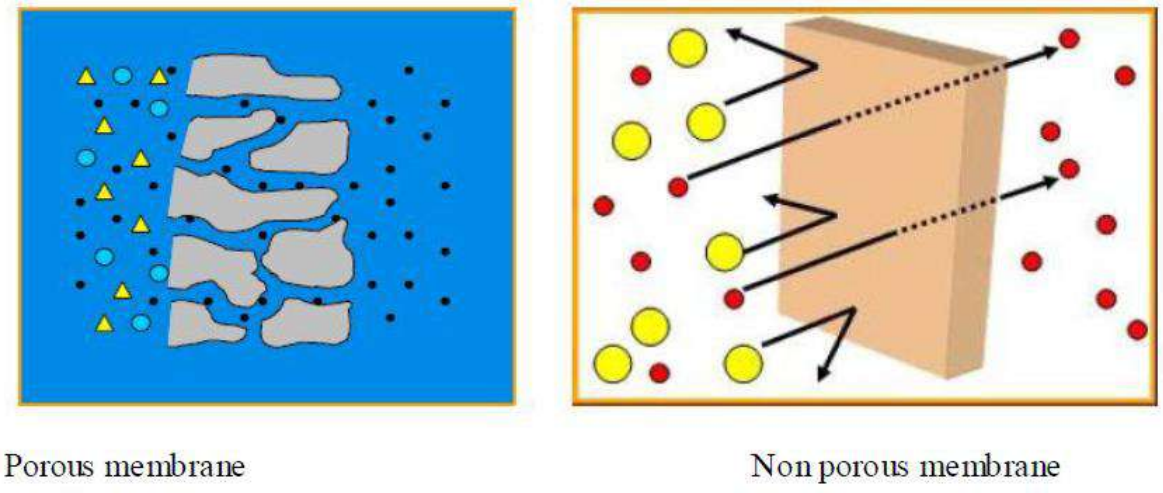



**Figure I-16: les caractéristique d'une membrane permsélective : les espèces traversent la membrane alors que les espèces sont retenues** [15]

### I.9.2 Propriétés et caractérisations des membranes :

#### I.9.2.1 Caractéristiques physiques :

Les propriétés physiques des membranes de filtration sont nombreuses. Parmi celles-ci figurent, le diamètre moyen des pores, la porosité, la résistance membranaire, la sélectivité et la perméabilité qui sont des caractéristiques couramment investiguées et suivies pendant le fonctionnement des procédés membranaires[15].

**I.9.2.1.1** Taille des pores :

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. En deçà du nanomètre, le mécanisme de transfert de solvant est plutôt de diffusion de la solution que convection ; l'eau n'est pas seulement poussée pour s'infiltrer au travers de la membrane, mais aussi elle diffuse au travers du matériau membranaire.

La structure polymérique du matériau change en fonction des énergies d'activation, donc de la température. La sélectivité de ces membranes dépend de l'affinité chimique du matériau avec les différents composés qui traversent la membrane.

**I.9.2.1.2** Porosité d'une membrane :

La porosité membranaire est un critère essentiel dans une opération de séparation par membrane. Elle correspond à la fraction de vide dans le matériau membranaire et désigne l'ensemble de vide par lequel le flux liquide traverse l'épaisseur filtrante. Le sens physique de cette propriété est donné par l'équation. (I .14).

$$\varepsilon_m\% = \frac{\boldsymbol{volume\ de\ vide}}{\boldsymbol{volume\ de\ solide + volume\ de\ vide}} \ldots\ldots\ldots \boldsymbol{I.14}$$

L'estimation de la valeur de cette propriété de la membrane peut se faire soit pendant la mise au point du matériau, soit avant son usage régulier dans un procédé. Les méthodes d'estimation sont expérimentales et regroupent par exemple la microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à balayage, une étape de traitement ou d'analyse d'images est nécessaire pour estimer la porosité de la paroi filtrante membranaire.

### I.9.2.2 Propriétés chimiques :

La stabilité chimique d'une membrane de filtration est un critère essentiel lors de sa fabrication. Elle dépend des propriétés chimiques des matériaux constitutifs et garantit la durée de vie de la membrane. De façon générale, ce critère se traduit en termes de résistance aux conditions de pH acides ou basiques. Dans le cas des membranes organiques (polysulfone, ou en polyéthylène), cette résistance est limitée, à une gamme de pH généralement comprise entre 2 et 11 sous des températures maximales variant entre 40 et 50°C voir 60 à 80°C pour certains types de membranes. Par contre pour les membranes minérales, la plage de pH tolérable s'étend de 1 à 14 avec des températures maximales avoisinant les 80 voire 100°C.

Par ailleurs, l'ensemble des membranes (minérales comme organiques) résistent à certains agents oxydants utilisés pour la désinfection chimique. Ce sont par exemple, l'hypochlorite de sodium (NaClO), le formaldéhyde, l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les concentrations applicables ainsi que les conditions de pH admissibles sont généralement données par les fournisseurs des membranes[15].

### I.9.3 Classification des membranes :

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes en vue d'un type de séparation donné repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au pénétrant, sélectivité ou rétention, durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à une séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité la perméabilité et la durée de vie.

### I.9.3.1 De par leur porosité :

#### I.9.3.1.1 Membranes poreuses :

Ce type de membrane est similaire par structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0.01 à 1 micron. Les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenus, et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores.

Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrée autour d'une seule valeur :

- Soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores.
- Soit diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores.

- Soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores.

#### I.9.3.1.2 Membranes denses :

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer les composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère, ce type de membrane est souvent utilisé dans la pervaporation et la perméation du gaz.

### I.9.3.2 Selon leur fabrication :

Pour obtenir une perméabilité sélective élevée, compatible avec un usage industriel, il est nécessaire que la barrière soit la plus mince possible. Il en résulte une certaine fragilité qui a été palliée par la consolidation de la barrière mince par différents moyens que ce soit, un support à pores de même nature ou de nature différente, un support tissé…etc.

#### I.9.3.2.1 Membranes symétriques (ou isotropes) :

Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope)**.** (Voir **Figure** I-17)

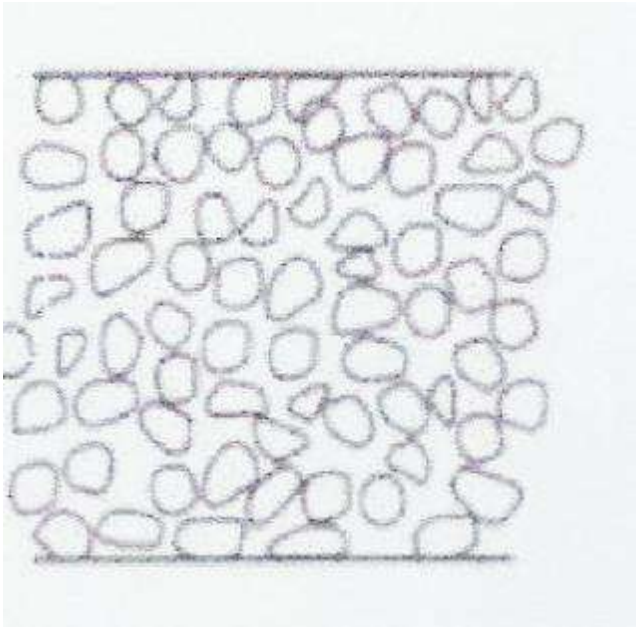


**Figure I-17: Représentation schématique d'une membrane symétrique**

#### I.9.3.2.2 Membranes asymétriques ou (anisotropes) :

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation et de perméabilité sont assurées par la fine couche extérieure. Le flux à travers la membrane est inversement proportionnel à son épaisseur. Les membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique) préparées par inversion de phase est un sou –type des membranes asymétriques. La majeure partie de la membrane est constituée d'une structure très ouverte assurant une tenue mécanique sans

opposer de résistance au transfert, alors que le rôle de séparation est tenu par une couche moins poreuse ne comptant que pour 1 à 10% de l'épaisseur totale de la membrane. L'alimentation en fluide à traiter se fait alors du côté présentant la porosité la plus faible aussi appelé « peau », (Voir **figure** I-18).

Les membranes utilisées par les industriels sont des membranes asymétriques possédant une peau dense qui apporte la sélectivité.

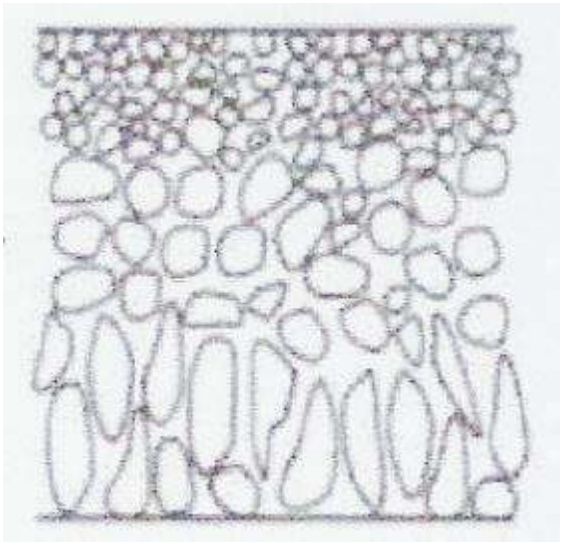


**Figure I-18: Représentation schématique d'une membrane asymétrique**

**I.9.3.2.3 Membranes composites :**

Ces membranes sont de type organique et anisotrope. Cependant les deux couches le composant est formé de polymères différents. Ils ont l'avantage que les propriétés de chaque couche peuvent être modulées et optimisées indépendamment pour obtenir la sélectivité exigée, la perméabilité, et la stabilité thermique, etc. Ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

- Peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec le mélange à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité.
- Couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

**I.9.3.2.4 Membranes échangeuses d'ions :**

Une membrane échangeuse d'ions, appelée aussi membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau.

Cette membrane peut être dense ou poreuse. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage de cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions. Donc la séparation avec des Membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores.

### I.9.3.3 Selon leur nature chimique :

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques, de matériaux inorganiques ou mixtes (polymères organiques et inorganiques). Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple, la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères organiques et de matériaux inorganiques. Le choix entre ces deux types de membranes s'effectue en fonction de la nature des milieux à traiter et des conditions de fonctionnement.

#### I.9.3.3.1 Membranes inorganiques :

Les membranes inorganiques sont constituées à base de couches poreuses de céramique (oxydes de silicium, d'aluminium, de zirconium ou titane). Elles sont largement répandues, car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être altérées.

Ces membranes ont une excellente stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus couteuses que les membranes organiques.

#### I.9.3.3.2 Membranes organiques :

Elles sont fabriquées, pour la plupart d'entre elles, à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, poly sulfones, etc.). Sont de plus en plus répandus, car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température. 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.

### I.9.4 Différents procédés membranaires :

Les techniques de filtration membranaires ont recours à des membranes de type poreuses. Les composés retenus sont sélectionnés sur une base stérique, c'est-à-dire en fonction de la taille des molécules qui les composent. Aux effets stériques peuvent s'ajouter des effets d'interaction électrostatique lorsque des membranes à petites tailles de pores sont utilisées. On distingue trois niveaux de filtration membranaire, principalement par la taille des pores :

**a.** La microfiltration (**MF**) pour laquelle la taille des pores est de l'ordre du micromètre se situant généralement entre 0 ,1 à 10 μm.

**b**. L'ultrafiltration (**UF**) se situe entre la microfiltration et la nanofiltration, avec une taille de pores variant de 1à 100 nm (0,001 à 0,1μ m) ;

**c.** La nanofiltration **(NF)** où la taille de pores est de l'ordre du nanomètre (0,01 μ m).

## I.10 Perméabilité des polymères :

### I.10.1 Définition :

On appelle perméabilité **(P)**, la capacité d'une molécule à traverser un milieu solide (i.e. film polymère). La perméabilité consiste à mesurer au cours du temps la quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence de concentration de l'espèce considérée [16] ;En principe, il existe deux modèles pour étudier la perméabilité à travers les membranes neutres :

- Le modèle dit de sorption-diffusion est associé aux membranes denses. Les perméants se dissolvent dans la membrane et diffusent ensuite dans les volumes libres présents entre les chaînes de polymère sous l'effet de leur gradient de concentration.

- Le "Pore flow model" se base sur la loi de Darcy et il est utilisé pour décrire la perméabilité des membranes poreuses. D'après ce modèle, les perméants sont séparés, selon leur taille, sous l'effet d'un gradient de pression transversal.

Dans cette étude, seul le modèle de solution-diffusion sera détaillé.

### I.10.2 Modèle de solution-diffusion :

La perméation d'un mélange à travers une membrane dense, repose sur un mécanisme dit de « sorption-diffusion » ***(*Figure I-19**) trois étapes sont généralement prises en compte pour expliquer le transfert de matière [17]:

- **Sélectivité de solvatation :**

La membrane gonfle d'une façon sélective face au mélange liquide adjacent.
Cette différence de sélectivité est due à l'affinité du matériau formant la membrane avec les différents composés présents dans la charge, ce qui veut dire que la composition du liquide qui entre dans la membrane à la face amont peut être très différente de celle de la charge liquide.

- **Diffusion :**

Etape cinétique, généralement la plus lente, assurée par le gradient d'activité de chaque espèce entre la face amont et la face aval. En général la diffusivité est considérée comme une fonction de la composition locale.

- **Désorption :**

Etape finale, les molécules migrantes arrivant à la face aval se désorbent, soit sous l'influence d'une pression réduite (pervaporation sous vide) soit par balayage d'un gaz inerte (pervaporation sous balayage). Cette étape est généralement considérée comme non sélective et sans influence sur les caractéristiques globales du transfert du perméat, si la pression partielle aval tend vers zéro.

Ce modèle de solution-diffusion a été décrit pour la première fois par Graham dans les années1800 puis repris par Paul et Al en 1970.

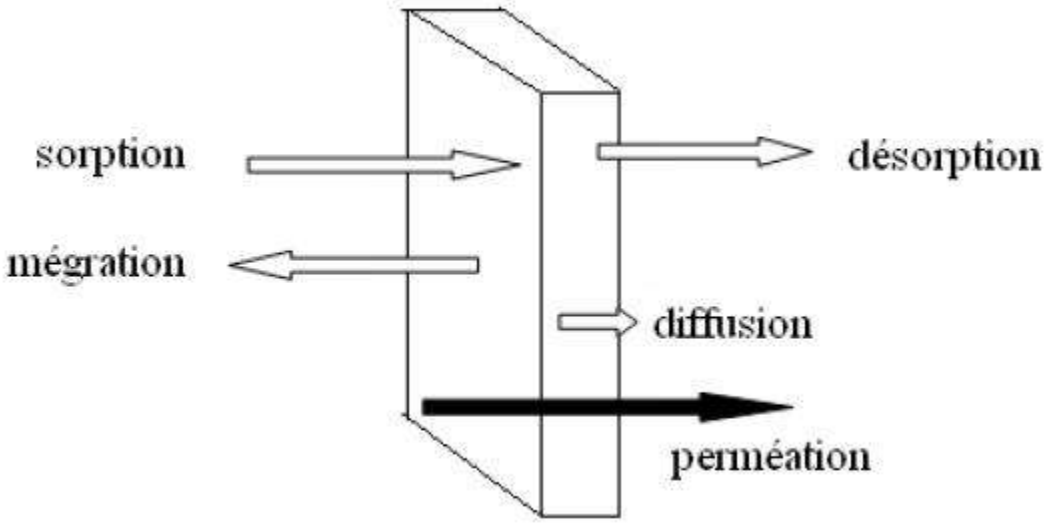



**Figure I-19: schéma du transfert de la matière à travers un film.** [17]

### I.10.3 Perméabilités :

Quand la loi de Henry est satisfaite ("à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide")[16], le flux diffusif à l'état stationnaire est donné par :

$$J = DS\left[\frac{PM - PV}{I}\right] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{I.13}$$

Avec :
**I :** est l'épaisseur de la membrane ;
**$P_M$ et $P_V$ :** Les pressions partielles des deux côtés de la membrane ;
**D :** Coefficient de la Diffusion ;
**S :** Coefficient de sorption.

D'une manière très générale, la perméabilité d'un composé dépend de la nature du polymère, du composé, des pressions en amont et en aval et de la température. Pour quantifier et caractériser les propriétés d'un film polymère ou d'une membrane, on utilise le plus souvent le coefficient de perméabilité défini par P [16]:

$$P = D*S = \frac{Q*E}{S*t*G} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{I.14}$$

Avec:
**Q :** Quantité du perméant.
**E :** Epaisseur du film.
**S :** Surface.
**t :** Temps.
**G :** gradient de pression.

**Le coefficient de perméabilité P :** est une propriété intrinsèque du matériau polymère. Il est indépendant de l'épaisseur du film et de la différence de pression amont/aval (force motrice).

**Le coefficient de diffusion D (en $m^2.s^{-1}$)** : est le paramètre cinétique du transport global. Comme nous l'avons vu, il décrit la mobilité du pénétrant dans la membrane et dépend Principalement de la taille de la molécule de pénétrant, des mouvements des segments de chaînes du polymère et du volume libre de celui-ci ainsi que la température et la concentration.

**Le coefficient de solubilité S :** est la grandeur thermodynamique du transport global. Il représente la quantité de molécules de gaz dissoutes dans la membrane dans les conditions d'équilibre. Il est lié aux interactions gaz/polymère et au volume libre de la membrane.

Le coefficient de perméabilité P suit en général la loi d'Arrhenius

.

$$P = P_0 . exp^{\frac{-E_P}{RT}} \text{.....I.15}$$

Avec :
**$P_0$ :** facteur pré-exponentiel de perméabilité égal à $D_0.S_0$ ($mol.m^{-1}. S^{-1}. Pa^{-1}$)
**$E_p$ :** énergie d'activation du transport global.
**R :** La constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}. K^{-1}$).

Plusieurs autres grandeurs sont aussi utilisées pour caractériser le passage du gaz à travers un film :

- **Taux de Perméance (Perméation rate) :**
  C'est le coefficient de perméabilité sans tenir compte de la différence de pression.

$$\text{Taux de perméance} = \frac{\text{Quantité permeance} * \text{Epaisseurfilm}}{Aire * temps} \text{.....I.16}$$

- **Perméance :**
  C'est le coefficient de perméabilité sans tenir compte de l'épaisseur du film. Quand l'épaisseur du film est inconnue, on préfèrera utiliser la perméance plutôt que la perméabilité.

$$\text{Perméance} = \frac{\text{Quantité permeance}}{Aire * temps * \Delta P^{\text{amont/aval}}} \text{.....I.17}$$

- **Le flux de gaz :**
  Il est donné par la relation :

$$\text{Flux de gaz} = \frac{\text{Quantité permeant}}{Aire * temps} \text{.....I.18}$$

### I.10.4 Facteurs influençant la perméabilité :

#### I.10.4.1 Facteurs liés à la matrice polymérique :

Les propriétés d'un polymère affectent le transfert de petites molécules au travers de celui-ci. Trois paramètres dont le rôle est essentiel pour les transferts de masse à travers des matrices polymériques sont généralement décrits[18] ; Ce sont :

##### I.10.4.1.1 Température de transition vitreuse et volume libre :

Quand le polymère est refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse (Tg), il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère est utilisé à une température supérieure à sa Tg, il est à l'état caoutchouteux, donc mou et flexible.

Dans les polymères semi-cristallins (PP, PE, PET…), le volume libre est lié à la température de transition vitreuse (Tg) de la partie amorphe. En effet, le volume libre du PE augmente avec la Tg lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre. La diffusivité change de façon importante au niveau de la Tg. À titre d'exemple, la plastification par l'eau, réduit la Tg et provoque une augmentation du volume libre, ce qui entraîne une augmentation des transferts. Inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la Tg et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts, comme dans les systèmes CO2/ polysulfone et toluène/polystyrène[18].

##### I.10.4.1.2 Cristallinité :

La sorption et la diffusion ont lieu (presque) exclusivement dans les régions amorphes.

Les zones cristallines agissent comme des volumes exclus du processus de sorption et sont des barrières imperméables pour le processus de diffusion. Plus exactement, ces zones cristallines ont deux effets sur la diffusion des molécules. D'un côté, elles augmentent la longueur du chemin effectif pour la diffusion et d'un autre côté, elles semblent réduire la mobilité des chaînes de polymère dans la phase amorphe (parce que les terminaisons des chaînes sont piégées dans les lamelles cristallines environnantes), ce qui entraîne donc une énergie d'activation de diffusion plus haute.

Il a été montré que lorsque la cristallinité du polypropylène augmente, la sorption de vapeurs de dichlorométhane diminue. D'une façon générale, la perméabilité, la diffusion et la sorption des gaz et des composés organiques volatils diminuent lorsque la cristallinité augmente[18].

#### I.10.4.2 Facteurs liés aux molécules transportées :

L'état des composés volatils transportés (liquide ou vapeur) ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que le poids moléculaire, la polarité, l'hydrophobicité ont un effet sur les phénomènes de sorption et de diffusion. La concentration des molécules peut également moduler ces phénomènes de transfert [19]:

**I.10.4.2.1 Poids moléculaire :**

La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. La sorption est également influencée par le poids moléculaire des molécules qui sont transportées, mais de façon inversée à la diffusion : au sein d'une même famille chimique, plus elles présentent un poids moléculaire important, plus leur sorption est grande, mais cet effet peut être lié à la modification de la polarité par augmentation de la taille de la partie hydrophobe.

**I.10.4.2.2 Polarité et hydrophobicité :**

Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes les deux liées.

L'hydrophobicité d'une molécule peut être évaluée par une valeur sans dimension représentant le coefficient de partage P de la molécule entre l'Octanol et l'eau dont le résultat est exprimé en échelle logarithmique (log *P*). Les molécules hydrophiles ont des valeurs de (log *P*) négatives alors que les molécules hydrophobes ont des valeurs de (log *P*) positives, supérieures à 2. La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par sa constante diélectrique.

Les composés sorbent plus facilement si la polarité ou la constante diélectrique (**ε**) du composé et du polymère sont proches.

Les molécules linéaires sorbent plus facilement dans la matrice du polymère que les molécules cycliques parce que leur volume molaire est plus petit.

**I.10.4.3 Facteurs liés à l'environnement :**

**I.10.4.3.1 Température :**

Les variations des coefficients de diffusion, de sorption et de perméabilité avec la température sont décrites par la relation d'Arrhenius ci-après :

$$D = D_0 \, exp^{\frac{-ED}{RT}} \quad \text{.....I.19}$$

$$S = S_0 \, exp^{\frac{\Delta HS}{RT}} \quad \text{..... I.20}$$

$$P = P_0 \, exp^{\frac{-Ep}{RT}} \quad \text{.....I.21}$$

**ΔHs** est l'enthalpie de sorption, D0, et S0 sont les facteurs pré-exponentiels. ED et Ep sont l'énergie d'activation de diffusion et de perméabilité, respectivement.

$$E_p = E_D + \Delta Hs \quad \text{.....I.22}$$

$E_D$ est toujours positif, alors que le signe de l'EP dépend de l'EP et ΔHs. Dans le cas où, la valeur résultante de l'EP est positive, la perméabilité augmente avec l'augmentation de température. Dans le cas contraire, où l'enthalpie de sorption dépasse largement l'énergie d'activation de diffusion, la valeur résultante de l'Ep ; est négative et dans ce cas-là, la perméabilité diminue avec l'augmentation de température[20]

L'influence de l'humidité relative sur le transfert des composés d'arômes a été largement étudiée. Les polymères hydrophiles peuvent être plastifiés par la sorption d'eau, ce qui entraîne une augmentation des coefficients de diffusion et de perméabilité des composés d'arôme lorsque l'HR (Humidité relative) augmente**.** En effet une compétition peut également se produire entre la vapeur d'eau et les gaz pour la sorption dans le film, mais sans effet de plastification ; le Tableau I-2 : suivant résume l'influence de quelques paramètres sur la perméabilité[20].

**Tableau I-2: Influence du système gaz/polymère et de la température sur D, S, et P**

| **Paramètre influent** | **Effet sur D** | **Effet sur S** | **Effet sur P** |
|---|---|---|---|
| **Taille du gaz** | -- | + | - |
| **Condensabilité du gaz** | 0 | + | + |
| **Réticulation** | - | 0 | - |
| **Cristallinité** | - | - | - |
| **Flexibilité des chaines** | + | 0 | + |
| **Température** | ++ | - | + |

# II Généralités sur les matériaux hybrides

## II.1 Généralités :

Les matériaux hybrides constituent l'objet de nombreux travaux de recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée. Ces travaux portent en général sur l'étude du changement des propriétés des hybrides notamment mécanique thermique électrique et magnétique comparées à celles des polymères organiques purs. Cette partie a pour objet une présentation générale sur les matériaux hybrides[22]

## II.2 Définition :

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes…).

La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples courants de composites organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques.

Les matériaux hybrides ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux. Les deux composants peuvent être intimement liés. Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la somme des contributions des deux composants, mais le type d'interface entre les deux matériaux élémentaires peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telle ou telle propriété. Selon la nature des interactions entre les différents constituants[22].

## II.3 Classement des matériaux hybrides :

On définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et d'une phase inorganique, dans lequel au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre le dixième et la centaine de nanomètre. Il apparaît donc que l'hybride de Sanchez est un nanocomposite organique/inorganique de. En outre, on distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants[23]

- **Les hybrides de classe I :**sont des matériaux dans lesquels les interactions organique-inorganique sont faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques)[23].

- **Les hybrides de classe II :** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique-inorganique sont fortes (de type covalent, ou iono-covalentes).
  L'utilisation du terme "hybride" est intrinsèquement plus précise que celle de "nanocomposite", et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique. C'est pourquoi nous emploierons cette terminologie dans la suite de notre étude pour désigner les matériaux étudiés.
  Préalablement à la description des différentes méthodes de synthèses conduisant à la formation de phyllosilicates hybrides, nous nous proposons de préciser le cadre d'emploi

du terme hybride ainsi que de décrire les différents modes d'organisation possibles des matériaux hybrides lorsque leur partie inorganique se présente sous la forme d'empilements de feuillets, pour ça, on prendre un exemple bibliographique sur la méthode de synthèse le matériau phyllosilicate hybride[23].

Pour préparer un matériau hybride de classe I, deux méthodes sont utilisées :

- **La première méthode** : consiste en une dispersion d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité. Le résultat est un réseau interpénétré **(figure II-1)** sans avoir recours à de fortes interactions (i.e. liaisons covalentes).

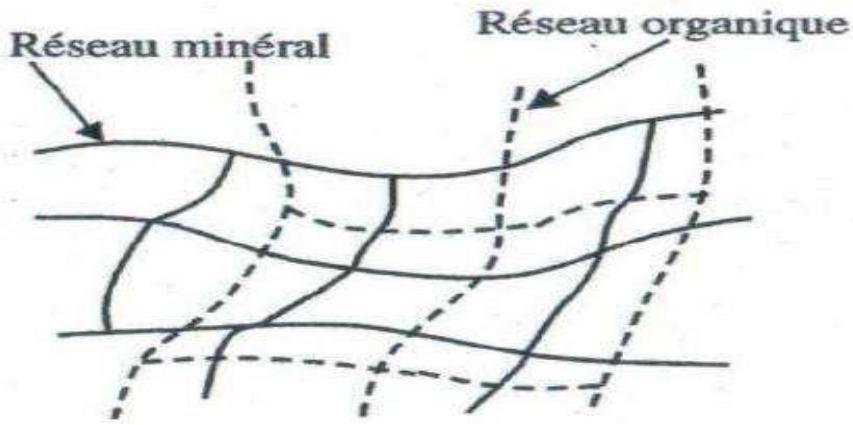



**Figure II-1 : réseau interét**

- **La deuxième méthode :** consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nanocomposite particulaire avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la **figure II- 2**. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide.

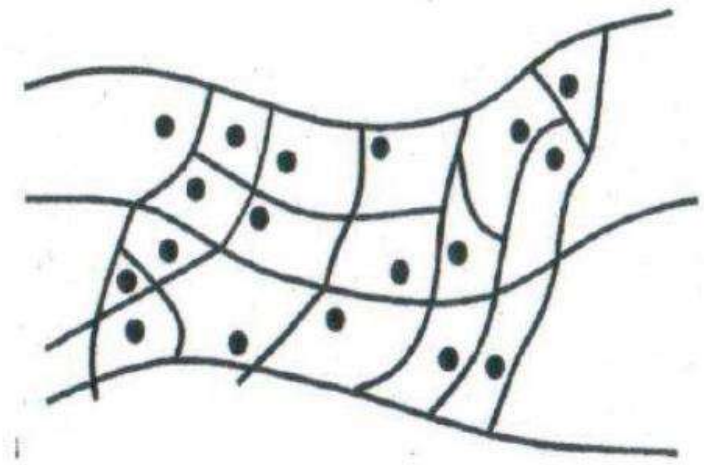


**Figure II-2: Nanocomposite particulaire**

Indépendamment de la méthode mise en œuvre, la classe I : correspond à un système hybride où le composant organique est piégé dans un réseau inorganique. Seules des liaisons

hydrogène, de Van der Waals ou encore ioniques apportent la cohésion de la structure entière. Les liaisons entre les deux phases sont faibles, mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales.

Concernant l'obtention des films hybrides de classe II, on utilise des précurseurs mixtes (ou hybrides) déjà porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale tels que les organoalcoxysilanes comme le montre l'exemple présenté dans **la figure II-3.**

La classe II correspond à un système où le composant organique, cette fois, est lié au réseau inorganique par des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes selon sa nature, le groupement organique peut jouer le rôle de modificateur, conférant au réseau d'oxyde de silicium des propriétés nouvelles ou de formateur de nouvelles liaisons chimiques.

Dans ce dernier cas, le groupement peut être, par exemple, un groupement vinylique permettant de générer un polymère organique simultanément ou ultérieurement au réseau minéral. Ce groupement peut aussi être porteur d'une fonction réactive assurant la compatibilité avec les différents composants du réseau[22].

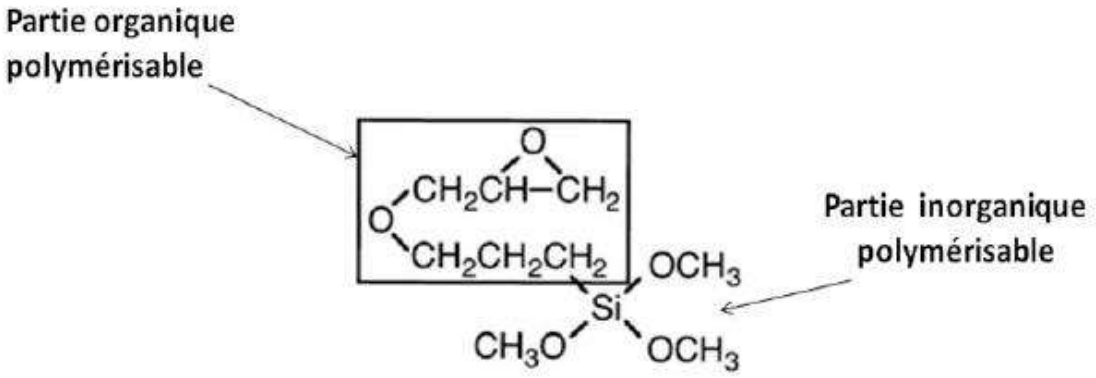



**Figure II-3: Précurseur hybride** [22].

## II.4 Procédé d'élaboration :

Les procédés d'élaboration des matériaux hybrides sont essentiellement de deux types les procédés par voie physique et ceux qui par voie chimique. Les premiers utilisent notamment les méthodes PVD (Physical Vapor Deposition), faisceau d'électrons ou ablation laser. Les seconds utilisent des méthodes telles que CVD (Chemical Vapor Deposition) ou sol-gel.

Pour pouvoir définir les avantages et les inconvénients de ces procédés, une description synthétique s'impose en premier lieu.

### II.4.1 Elaboration par voie physique :

On peut distinguer 4 méthodes de dépôt selon le procédé utilisé pour générer le faisceau ionique ou atomique.

Ces faisceaux peuvent être générés en utilisant un canon à ions, une décharge électrique, par pulvérisation ou encore par ablation laser[24].

### II.4.1.1 Dépôt ionique :

La pulvérisation par faisceau d'ions, Ion Beam Spotting (IBS) en anglais, consiste à éroder une cible de matériau à déposer à l'aide d'ions. Les ions sont souvent neutralisés par un faisceau d'électrons juste avant la cible. Les atomes sont émis dans une direction privilégiée formant un cône, aussi appelé plume d'éjection. Le substrat à revêtir est placé dans la trajectoire des atomes pulvérisés. La faible pression de travail permet un libre parcours moyen du matériau pulvérisé de plusieurs dizaines de centimètres. Le bombardement ionique permet de contrôler la morphologie, la composition et les propriétés physiques du revêtement pendant sa croissance, ce qui représente un avantage considérable de cette méthode. Cependant, le coût élevé, l'encombrement lié au dispositif expérimental ainsi que la faible vitesse de dépôt rendent cette méthode moins attractive.

### II.4.1.2 Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur la pulvérisation d'une cible solide à partir d'un plasma généré dans un gaz à basse pression. Suivant la nature de la cible, deux types de pulvérisation cathodique sont possibles : la pulvérisation cathodique en courant continu (DC) et la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF).

**Dépôt par ablation laser :**

L'ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement. Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire permettant le dépôt d'une multitude de matériaux allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères.

### II.4.2 Dépôt par voie chimique :

On considère deux catégories de dépôts par voie chimique selon leur assistance ou non par plasma[24].

### II.4.2.1 Procédé non assisté :

Ce procédé permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures, mais aussi fluorures, chlorures, bromures, iodures, organométalliques. L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à quelques dizaines de millimètres avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure. Cette technique a une limite de température que peut supporter le substrat selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C.

### II.4.2.2 Procédé assisté par plasma :

Le procédé par voie chimique assistée par plasma, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux et de réactions

chimiques assistées par une décharge électrique à l'aide d'un arc électrique (plasma thermique) ou une décharge alternative radio-fréquence entretenue (plasma froid).

### II.4.3 Procédé sol-gel :

. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux inorganiques le plus souvent par des réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques ou autres dérivés organométalliques à des températures relativement faibles en comparaison avec l'habituelle technologie céramique ou verrière. Elle permet par exemple d'obtenir des polymères inorganiques ou hybrides parfaitement transparents, de porosité contrôlable, qui peuvent être dopés avec diverses substances afin de leur conférer des propriétés optiques spécifiques[25].

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines, mais c'est sans doute dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

Avant d'aborder en détail les réactions chimiques impliquées dans le procédé sol-gel, il serait utile de rappeler son principe de base et de définir les termes suivants[22] :

- Le sol : c'est une dispersion de particules colloïdales dans un liquide.
- Les particules colloïdales : ce sont des particules solides en suspension dans un liquide dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables et les interactions entre elles sont de type Van der Waals.
- Le gel : c'est un réseau rigide et réticulé présentant des pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau.
- Le séchage : opération d'extraction du liquide contenu dans les pores du gel. Les séchages par voies supercritique et évaporative conduisent respectivement à la formation d'aérogel (solide très poreux formé à partir d'un gel dans lequel le liquide est remplacé par un gaz) et de xérogel (gel dont la forme finale contient peu ou pas de milieu de dispersion utilisé. C'est un matériau très peu poreux, voire dense).
- Les précurseurs : Ce sont des monomères liquides ou solides pour la plupart, solubles dans des solvants usuels, et existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes à partir de ces précurseurs.

#### II.4.3.1 Principe de base :

Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique impliquant des sels métalliques (sous forme de nitrates ou de chlorures) et la voie métallo-organique, à base d'alcoxydes métalliques. Cette dernière est la plus intéressante et sera amplement décrite ci-après. Les alcoxydes métalliques sont des molécules de formule générale M(OR)n où M désigne un atome métallique, « OR » un groupe alcoxyde et « n » la valence. La réaction de conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire procède en deux étapes. Une étape d'hydrolyse totale ou partielle des groupes alcoxydes M-OR en groupes hydroxyle M-OH suivie de l'étape de polycondensation des groupes M-OH entre eux pour former des oligomères, puis des macro chaînes. Au cours de cette dernière, des liaisons chimiques M-O-M (métal-oxygène-métal), appelées liaisons siloxanes dans le cas du silicium, vont être formées. [25]

### II.4.4 Dépôt par spin-coating :

Les méthodes de dépôt les plus utilisées sont sans conteste la méthode de dip-coating (c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution) ou par la méthode de spin-coating (c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat). Les deux méthodes sont schématisées ci-

dessous.

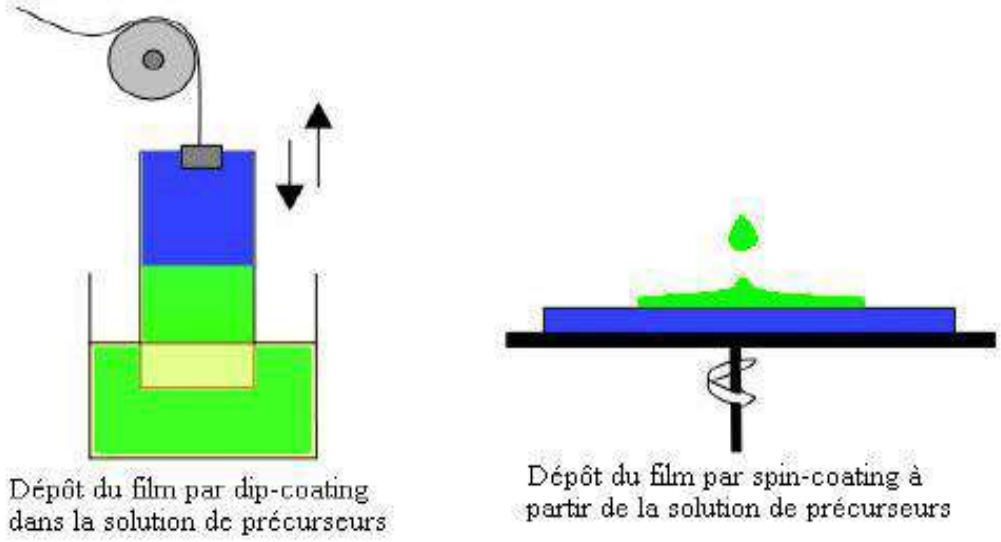



**Figure II-4: Etapes de la procédure de spin-coating**[25].

Etant donné que la méthode de spin-coating a été choisie pour élaborer nos films hybrides minces, un rappel synthétique de ses différentes étapes est donc nécessaire. Divise la procédure de spin-coating en quatre étapes schématisées sur **la figure II-5 :**

- La première étape consiste à déposer quelques gouttes de liquide sur le substrat puis à les étaler lentement en faisant tourner celui-ci à faible vitesse angulaire.

- Au cours de la deuxième étape d'accélération radiale, la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.

- Au cours de la troisième étape le substrat tourne à vitesse constante pendant une durée bien déterminée. Cette étape permet au film liquide de s'homogénéiser en épaisseur et à l'excès de liquide de s'évacuer du substrat par la force centrifuge.

- Dans la dernière étape de gélification, l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes)[22].

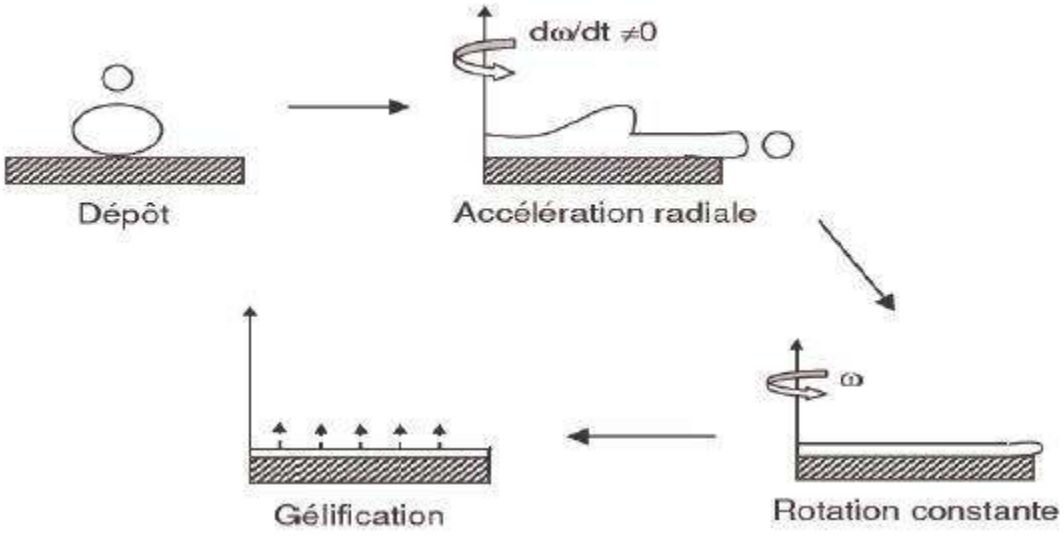



**Figure II-5: Etapes de la procédure de spin-coating**[22]**.**

## II.5 Interaction moléculaire dans les matériaux hybrides :

L'interaction entre la phase organique et inorganique dans les martiaux hybrides et selon la classe des martiaux est généralement des liaisons de Van der Waals, liaison d'Hydrogène et liaison ionique.

### II.5.1 Interactions de Van der Waals :

Ce sont des forces d'attraction entre dipôles qui peuvent avoir différentes origines.
Les forces de Keesom correspondent à l'attraction mutuelle de deux dipôles permanents.
L'énergie de l'interaction (εK) est donnée par la relation :

$$\varepsilon K = -\left(\frac{2\mu 4}{3RT}\right) r^{-6} \text{.....II.3}$$

Dans laquelle **μ** est le moment dipolaire du groupement moléculaire polarise, **r** la distance inter dipolaire, comme il est illustré dans la **Figure II-6.**
**R** la constante des gaz parfaits et **T** la température absolue.

On rencontre ces interactions dans les polymères qui possèdent des groupements polaires tels que les poly (acrylates d'alkyle), les esters cellulosiques...etc. L'énergie de cohésion Correspondante varie de ~0,5 à 3 (kJ.mol-1).

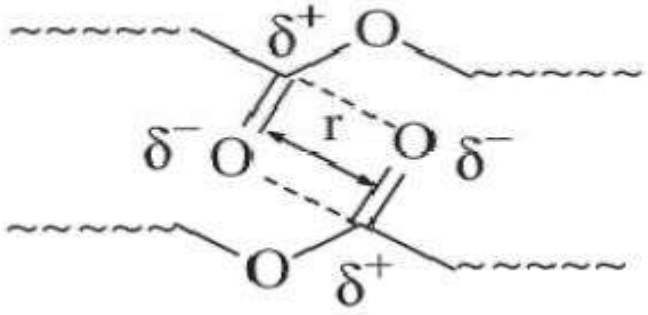



**Figure II-6: Interaction de Keesom dans un polyester linéaire**

Les forces de Debye (ou forces d'induction) (**Figure II-7)** correspondent à l'attraction mutuelle d'un dipôle permanent avec le dipôle qu'il induit sur un groupement moléculaire polarisable voisin :

$$\varepsilon D = -2\alpha\mu r^{-6} \text{.....II.4}$$

**α** étant la polarisabilité du groupement moléculaire polarisable.
L'énergie de cohésion correspondante varie de 0,02 à 0,5 (kJ mol-1).

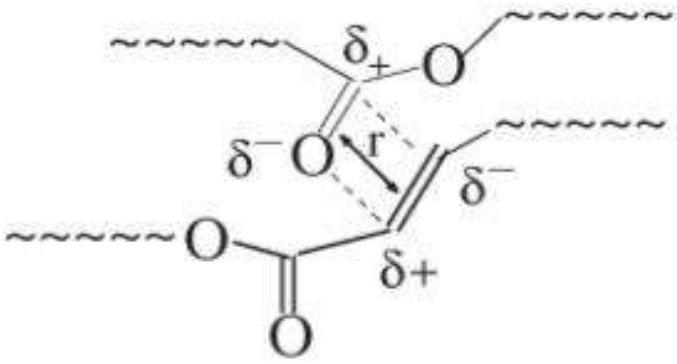



**Figure II-7: Interaction de Debye**

Les forces de London (ou forces de dispersion) résultent de la dissymétrie de la configuration électronique instantanée des atomes. L'énergie développée entre deux dipôles instantanés est donnée par :

$$\varepsilon L = -\frac{3}{2}\left[\frac{\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{I_1+I_2}\right] r^{-6} \text{.....II.5}$$

Relation dans laquelle $\alpha_1$ et $\alpha_2$ représentent les polarisabilités des groupements interactifs, $I_1$ et $I_2$ les énergies d'ionisation correspondantes. Ces forces sont plus énergétiques que les

Précédentes (0,5 à 30 kJ.mol$^{-1}$) et interviennent dans tous les composés, en particulier ceux que ne possèdent pas de groupements polaires (polyéthylène, polybutadiène…).

Quel qu'en soit le type, on remarque que l'énergie des interactions de Van der Waals est toujours proportionnelle à (**r-6**), ce qui permet d'expliquer l'influence majeure des arrangements intra et inters macromoléculaires sur la cohésion des systèmes polymères.

### II.5.2 Liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène se différencient des interactions de Van der Waals par leur intensité. On peut leur attribuer une origine électrostatique ou ionique et même, dans certains cas, covalente. Elles se développent entre un atome d'hydrogène porte par un atome d'un élément fortement électronégatif (F, O ou N) et un autre groupement moléculaire contenant un atome fortement électronégatif (O, N, F… et parfois Cl) [6](voir **Figure II-8)**




**Figure II-8: Schéma représentatif d'une liaison H[6]**

Quelle qu'en soit l'origine, ces liaisons **H** représentent une énergie qui peut varier de 5 à 40 kJ.mol$^{-1}$, valeur élevée trouvant sa cause dans la forte polarité des liaisons mises en jeu et la petite taille de l'atome d'hydrogène qui permet son rapprochement des groupes interactifs. Les liaisons H induisent des cohésions particulièrement élevées dans les matériaux polymères (voir **Figure II-8**) qui les contiennent. De telles interactions se développent dans les protéines et le chimiste a copié la nature lorsqu'il a synthétisé les polyamides). L'existence de ces liaisons H permet aussi d'expliquer la grande ténacité des fibres à base de cellulose ainsi que leur hydrophile élevé malgré leur insolubilité dans l'eau.

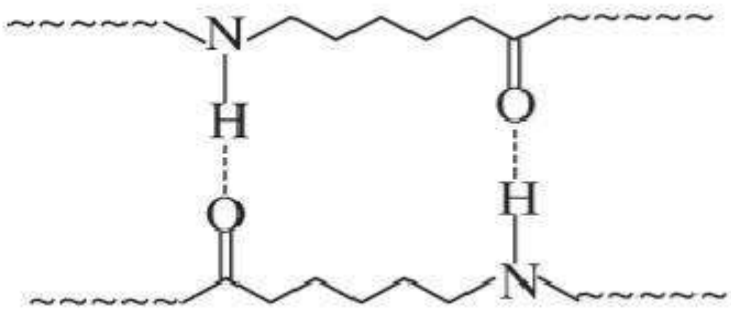



**Figure II-9: schéma représentatif d'une liaison H dans un polymère**[6]

### II.5.3 Liaisons ioniques :

Les liaisons de ce type sont parfois créées pour accroitre la cohésion des polymères. Ceux-ci sont alors appelés ionomères. Lorsque les anions (carboxylates, sulfonates…) sont associés à des cations monovalents, ils génèrent des paires d'ions qui s'assemblent en agrégats, conduisant ainsi à une réticulation physique des systèmes macromoléculaires. Lorsque ces anions sont associés à des cations bivalents (Ca++, Zn++...), (voir **Figure II-9**) ces derniers forment, en plus des agrégats, des ponts entre les chaines. Par exemple, l'acide acrylique peut être copolymérisé avec un ester (méthacrylique pour donner, après traitement par un sel de zinc, un pontage ionique entre les chaines[6].

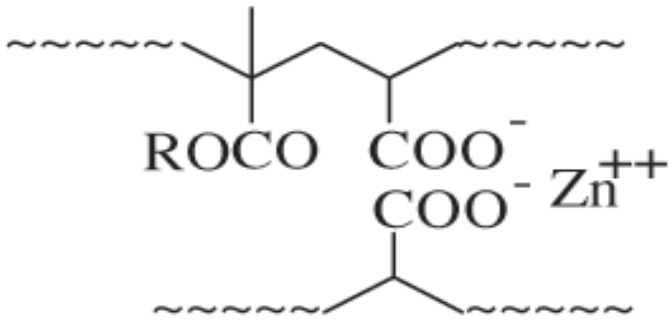



**Figure II-10: Schéma d'une Liaison ionique** [6]

### II.6 Applications :

- **Applications optiques et optoélectroniques :**
  Les matériaux hybrides permettent d'obtenir des réseaux de lentilles facilement que ce soit diffraction ou réfraction. Selon le terme optoélectronique, leur très bonne qualité permet de réaliser des guides d'ondes sur substrats souples dans des dispositifs optoélectroniques comprenant des transmetteurs et récepteurs pour les télécommunications, des commutateurs thermo-optiques et des coupleurs.
  Les hybrides sont aussi sur le marché de la microélectronique en tant que diélectriques, isolants, agents de scellement ou de moulage[29].
- **Application médicale :**
  Les nanocomposite à matrice polymères sont très intérêt pour les technologies biomédicales telles que l'ingénieries des tissues, des os artificiels, des pièces plates d'acier, des broches ou les thérapies géniques[30]
  Aussi, les chercheurs sont développés les nanocomposite concernent les organes artificiels pour le traitement du diabète, les tests diagnostiques (immobilisation d'antigènes pour tests immunologiques) et l'imagerie du petit animal.
- **Applications industrielles**
  On applique les matériaux hybrides selon leurs dimensions à l'échelles nanométriques, leurs résistances, et leurs rigidités élevées sur la fabrication des papiers et emballages, fabrication des composites structurales (domaines constructions), fabrication des pièces à membrane pour appareil électroacoustique pour les automobiles, fabrications des produit cosmétiques, ...etc.[29]

De plus, les matériaux hybrides peuvent appliques en tant que pour ultrafiltration, échange d'ions, piles à combustible, ...etc.

# III Métal **organique** Frameworks

## III.1 Matériaux MOFs :

Les MOFs pour « Metal-Organic Frameworks » sont des matériaux dits nano-poreux dans le sens où ils contiennent des cavités dont la taille est de l'ordre du nanomètre (1 nanomètre = $10^{-9}$m). La taille de petites molécules essentielles ($O_2$, $H_2O$, $CH_4$, $CO_2$...) correspond parfaitement à Ia taille de pore des MOFs, tant est si bien que de nombreuses propriétés spécifiques d'adsorption (plus grande capacité) et de séparations sélectives ont été découvertes. Les MOFs sont des solides en rupture par rapport aux deux grandes autres classes de matériaux nanoporeux que sont les zéolithes et les charbons actifs. Ils se distinguent par leur composition qui comporte à la fois une partie inorganique (métallique) et une partie organique.

Depuis la découverte du premier solide MOF en 1999, il en existe aujourd'hui plusieurs milliers à l'échelle des laboratoires. Aujourd'hui, on compte la parution de 10 articles scientifiques par jour en moyenne, un rythme qui dépasse tous les records. Cependant leur fort potentiel a été limité jusqu'à présent par leur synthèse à l'échelle industrielle pour des raisons techniques et économiques[32]

## III.2 Définition :

Les MOF représentent la classe de matériaux la plus récente. Ils sont composés d'un assemblage d'unités inorganiques (des cations métalliques) et d'entités organiques appelées également ligands pour former une structure unie, bi ou tri dimensionnelle. Il existe ainsi une grande variété de structures possibles en faisant varier soit le centre métallique, soit le ligand, ce qui permet d'ajuster au mieux la taille des pores et la réactivité de surface. **(Voir Figure III-1).**[33]

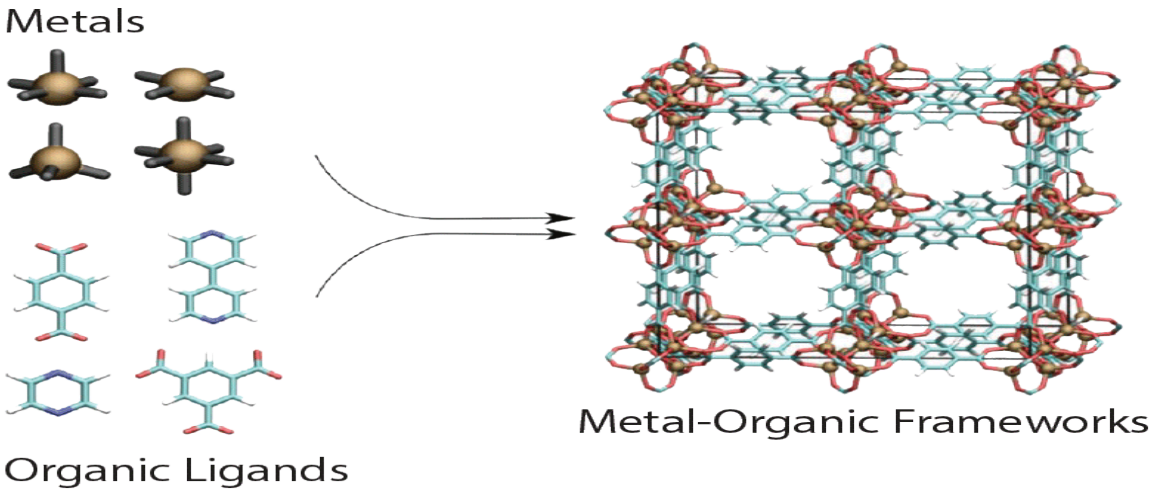



**Figure III-1: schéma générale pour la préparation des MOFs[33]**

Les MOFs sont composés de pores de 5 à 8Å en moyenne menant à des supercages d'environ 30 Å de diamètre., il est possible de constater que les MOF sont des matériaux à la frontière des zéolithes (grâce à leur structure microporeuse ordonnée) et des polymères (de par la présence de ligands organiques). (Voir Figure III-2). [33]




**Figure III-2: Représentation schématique des différentes classes de matériaux poreux**[33]

### III.3 Structures des MOFs :

On classe les métal organiques Frameworks dans les matériaux poreux cristallins présentant à l'échelle atomique un arrangements bi, tri- périodiques pour donner des MOFs a une grande variété des structures par leurs natures et leurs synthèses

.

L'aspect le plus important dans la formation des MOF est la modulation de l'assemblage des sous-unités métal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques.

Les unités de construction secondaires ou (*Secondary Building Units* notées SBUs) : sont les briques à partir desquelles la structure du MOF est construite. Les « briques » inorganiques des MOFs sont considérées comme des briques de construction réduites à un noeud du réseau. Seul le nombre de points d'extension de ces unités et l'orientation de ceux-ci seront considérés et constituent le sommet des SBUs inorganiques, organiques ou hybrides. La combinaison des géométries des unités de construction secondaires inorganiques et organiques permet dans certains cas de prévoir la topologie résultante des futurs MOFs**. (Voir Figure III-3).**[34]

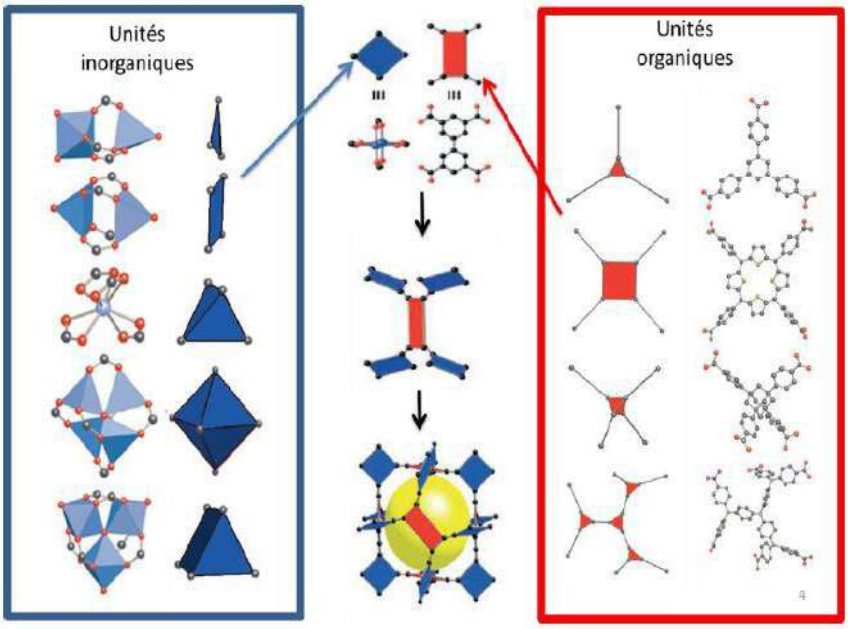



**Figure III-3: Assemblage des SBU organiques et inorganiques d'après Yaghi et al** [34]

Comme nous venons de le voir, la décomposition des structures des MOFs en SBUs simplifie beaucoup leurs descriptions. La chimie d'échelle vise à accroitre la taille de ces unités de construction afin de générer des cavités de plus en plus grandes ; donc à l'aide de ces paramètres on peut citer quelques différentes sous-familles des MOFs :

- **La série des IRMOFs (Isoreticular Metal-Organic Frameworks)** : rapportée par le groupe de Yaghi en 2002, ces matériaux ont toute la topologie cubique du MOF-5 (IRMOF-1). Les SBUs inorganiques au sommet du cube restent inchangées alors que la taille des ligands augmente, augmentant la taille des cubes. **(Voir Figure III- 4).**[34]

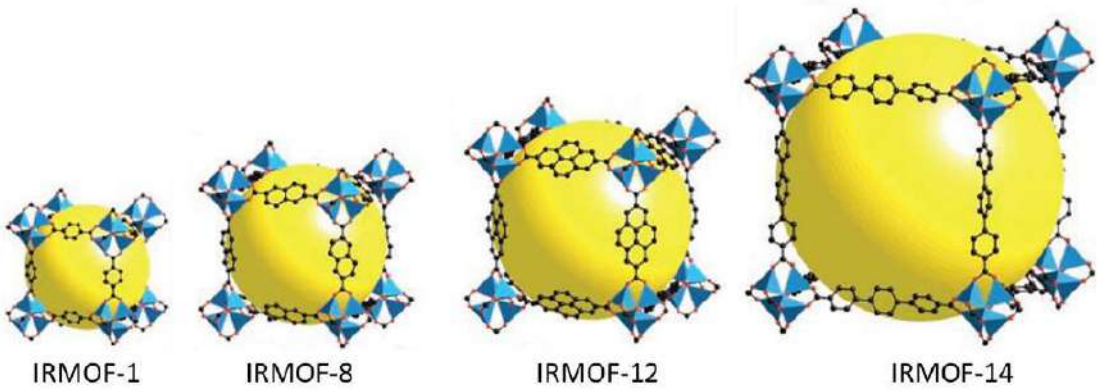



**Figure III-4: Représentation de la structure des IRMOFS en fonction de la taille du ligand utilisé d'après Eddaoudi et al** [34]

- **La série des MIL (MATERIAUX DE L'INSTITUT DE LAVOISIER)** : sont des exemples du type fer carboxylates Ces composés sont obtenus par traitement hydrothermal d'un mélange de nitrates métalliques, d'acide carboxylique et d'eau.
  Nous pouvons nous pencher sur le cas du MIL-101et MIL-101_NDC (2,6 Naphtalène di-carboxylate). L'emploi d'un ligand naphtalène di-carboxylate (MIL-101_NDC) par rapport au téréphtalate (MIL-101) permet une augmentation de la taille des « super-tétraèdres » tout en conservant la topologie de la zéolithe MTN du MIL-101 **(Voir Figure III-5)**. [35]
  Les cavités mésoporeuses résultant de l'assemblage de ces SBUs voient leur volume augmenter **(Voir Figure III-6).**[35]



**Figure III-5** : **La topologie de la zéolithe MTN du MIL-101.**[35]

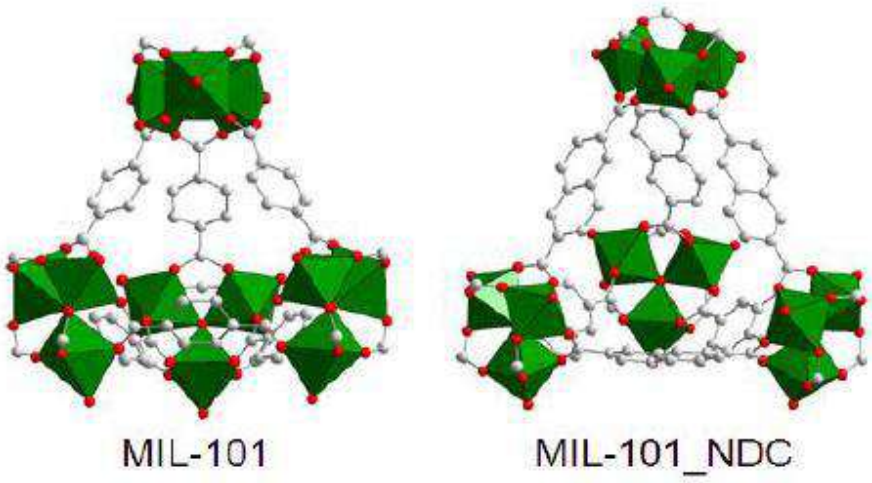



**Figure III-5: Représentation des « super tétraèdres » du MIL-101 et du MIL-101_NDC.[35]**

- **La série des ZIF (ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS) :**
  Le terme zéolithe, signifiant littéralement en grec « pierre qui bout », a été introduit en 1756 par le minéralogiste Cronstedt, suite à la découverte de la stilbite car sous l'effet de la chaleur, ce composé a dégagé une quantité importante d'eau. Avec plus de 200

structures identifiées, dont environ 150 sont synthétiques, la famille des zéolithes est l'une des plus importantes des matériaux poreux, constituée d'aluminosilicates poreux cristallins AlxSi1-xO2 et d'aluminophosphates comme AlPO4. Afin d'assurer leur neutralité, les zéolithes comprennent des cations métalliques des groupes IA et IIA du tableau périodique des éléments, hors de la charpente du composé poreux. La taille et la forme de leurs cavités sont régulières, du fait de leur état cristallin. La taille des pores est du même ordre de grandeur que de nombreuses molécules organiques et inorganiques, allant de 4 à 15 Å, avec une surface spécifique de l'ordre de 1000 $m^2.g^{-1}$ et une grande stabilité thermique.[36]

Les zéolithes naturelles sont, toutefois, rarement pures donc inadaptées aux applications industrielles, à l'inverse des zéolithes synthétiques qui sont, non seulement, pures mais constituées de structures uniformes. Celles-ci sont parfois inconnues dans la catégorie des zéolithes naturelles du fait des connectivités et structures différentes, comme représenté dans **la Figure III-7 :**

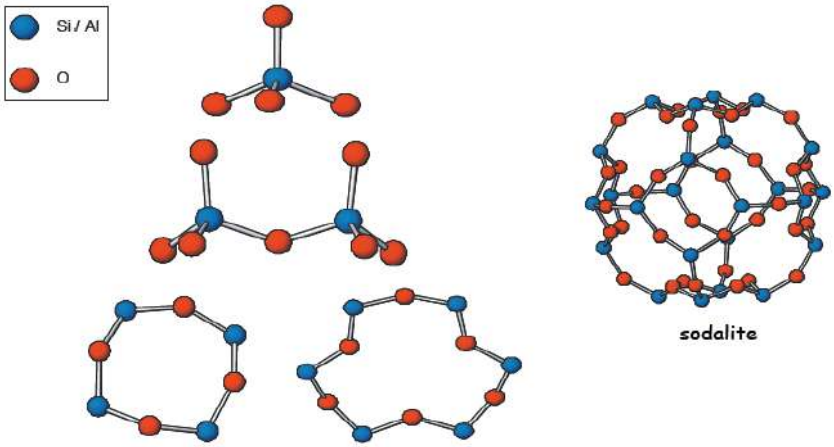



**Figure III-6: Exemples de connectivité pour les zéolithes [36]**

Ne nécessitant comme matière première que de la silice et de l'alumine, qui sont parmi les minéraux terrestres les plus abondants, le potentiel de production des zéolithes synthétiques est quasi illimité. Les domaines d'applications de cette classe de matériau sont nombreux, que ce soit comme séparateur de gaz, tamis moléculaire, ou capteurs de gaz polluants. A titre d'exemple, des membranes de zéolithes, développées et produites par BNRI (Bussan Nanotech Research Institute Inc.), étant très sélective dans la séparation d'eau dans les solvants organiques par pervaportation et perméation de vapeur, sont utilisés dans l'industrie pour la déshydratation d'éthanol.[36]

### III.4 Synthèse des MOFs :

Les cristaux des MOFs peuvent être obtenus selon différentes méthodes : par voie solvothermale, par sono chimie, par micro-ondes ou encore par mécano-chimie.

La méthode la plus conventionnelles c'est la méthodes solvothermale, les MOFs sont synthétisé par cette voie dans un solvant organique à haute température (environ 20°C jusqu'à

200°C) et haute pression en l'espace de quelques heures. Généralement, elle se fait directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique (par exemple des nitrates, sulfates ou acétates métalliques) dissoute dans une solution organique polaire. Cette solution est constituée fondamentalement par un acide carboxylique, qui est la composante organique des MOF en croissance, et un solvant amine, amide ou formamide. Sous agitation la structure désirée se forme par auto assemblage. Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et d'échange doivent être réalisées avec soin, car les MOF, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d'autres impuretés (jusqu'à 150% de leur poids). Après filtration, intervient l'opération de purification qui doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d'activer le matériau à une température supérieure.[37]

Aussi il y a une méthode plus efficace et plus utilisée ; C'est la « synthèse hydrothermale » qui consiste à utiliser l'eau comme solvant. Dans ce cas, à cause de l'insolubilité du précurseur organique dans l'eau, les températures utilisées peuvent être plus élevées.

Les paramètres expérimentaux (tels que la température, la concentration des réactifs ou la durée de synthèse) permettent de contrôler la croissance des cristaux de MOF. L'étude menée sur le MOF CAU-1(Al) montre que plus la température est élevée, plus la cinétique de croissance du MOF est rapide (c.-à-d. avec un temps d'induction faible). En plus de ces paramètres, la synthèse de MOF peut être contrôlée par ajouts d'additifs. Cela permet de contrôler la taille et la morphologie, comme avec l'ajout d'agents bloquants ou de modulateurs. Ces voies et stratégies de synthèse sont représentés par le schéma de la **figure III-8.**

Le processus de croissance est décrit en deux étapes, par une étape de nucléation puis par l'accroissement des matériaux avec une cinétique appropriée pour aboutir à une structure cristalline. Ainsi, l'ajout de modulateurs va permettre de contrôler la taille des cristaux en influençant ces deux étapes. Un modulateur est en général un ligand monodendate avec le même groupe fonctionnel que le linker organique servant à la construction du MOF. Son ajout engendre lors de la nucléation une compétition entre le linker et le modulateur pour former les clusters. Cela se traduit par une modification (ralentissement) du processus de nucléation et de croissance, entrainant une modification de la taille des cristaux, qui peut être ainsi contrôlé en taille, voir en morphologie, selon la concentration en modulateur.

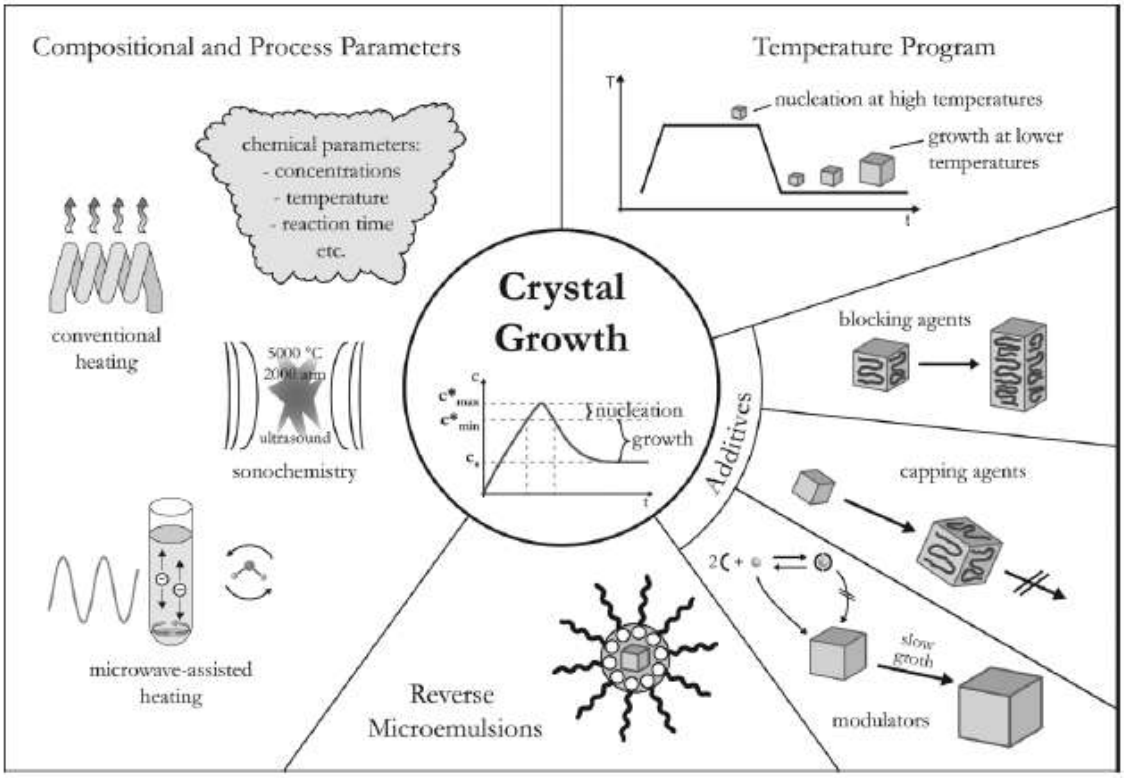



**Figure III-7: Schéma des stratégies de formation d'un cristal de MOF.** [37]

Généralement, le contrôle de la croissance des MOF se fait essentiellement via la cinétique des processus de condensation des clusters et de métallo-assemblage des SBU et des linkers.

### III.5 Caractérisation des MOFs :

En raison de la nature cristalline des MOFs, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité des MOFs est la diffraction de rayons X, que ce soit sur monocristal si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante, ou sur poudre sinon ; Cette technique est utilisée aussi pour avoir la position des atomes, les distances entre les atomes ainsi que les angles formants le réseau cristallin, ces données sont collectées dans un fichier s'appelle « CIF ».[38]

La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille. Des mesures d'adsorption d'azote à 77° K, selon la méthode BET, sont également effectuées systématiquement après synthèse pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l'échantillon.

Des études d'adsorption de gaz d'intérêt stratégique (notamment $CO_2$ et $CH_4$) à basse pression (inférieure à 1 bar) font également partie des techniques classiques de caractérisation.

Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons, sont souvent plus rares car elles nécessitent des équipements moins courants.[39]

Enfin, si les techniques de spectroscopie plus avancées (EXAFS, XANES et XPS) sont fort utiles pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques, des spectroscopies plus classiques (UV visible, IR et Raman) sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau.[39]

### III.6 Propriétés des MOFs :

#### III.6.1 Architecture des MOFS :

Les MOFs pourraient être décrits de façon simple comme étant l'assemblage de deux types de constituants : les parties inorganiques (incluant les ions métalliques) et les parties organiques, **(Voir Figure III-3)**. On voit que ces deux entités se coordonnent pour former un réseau, laissant un vide à l'intérieur des cavités. Les ions métalliques ou clusters inorganiques (partie rouge) sont les sommets de ces réseaux.

Il s'agit le plus souvent de métaux de transition ou de terres rares sous forme cationique. Les arêtes les reliant entre eux sont constituées de ligands organiques rigides (partie bleu), habituellement de type polydenté ce qui assure plus de stabilité au réseau.

En effet, un ligand simple n'a qu'un ou deux points de liaison au métal alors qu'un ligand polydenté en a plusieurs, ce qui fait que si un des liens est défait momentanément, la présence des autres augmente la probabilité que ce lien se refasse, améliorant d'autant la stabilité du complexe métal-ligand.

Les ligands les plus souvent rencontrés dans la littérature sont ceux où le lien est formé par l'oxygène ou l'azote, comme les carboxylates et les bipyridyls. Le développement de la chimie organique permet d'accroître constamment le nombre de ligands qu'il est possible d'utiliser, multipliant les nanoréseaux possibles. Récemment, des ligands métallo-organiques, aussi appelés métallo-ligands, ont même été utilisés pour construire des MOFs, accroissant ainsi le nombre de sites métalliques**. (Voir Figure III-9)**.[40]

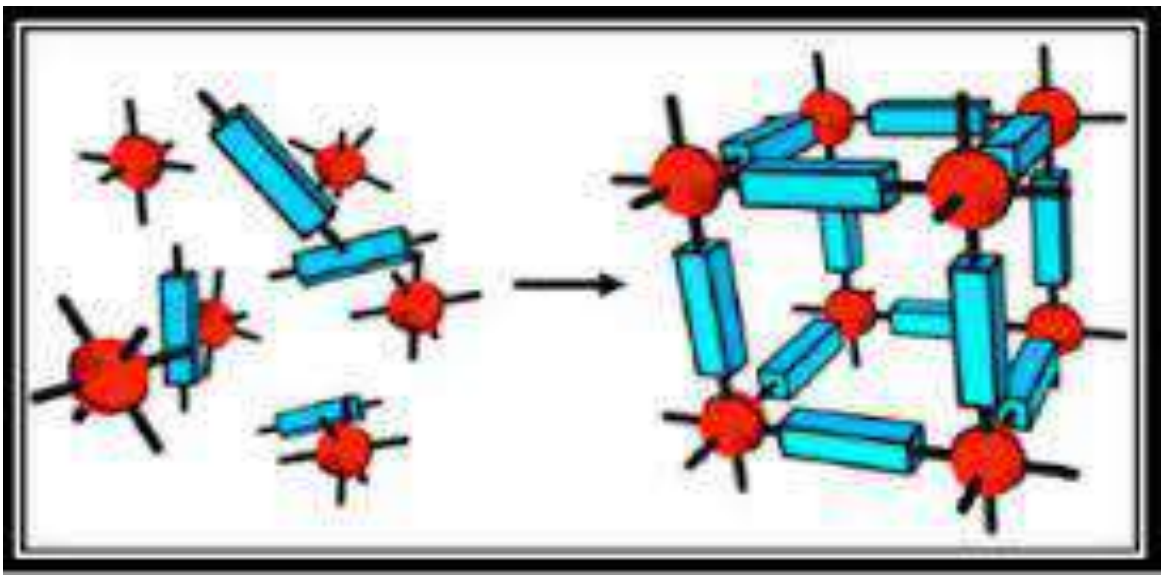


**Figure III-8: Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges).** [40]

Le lien entre les métaux et les ligands est un lien de coordination, parfois additionné de liens hydrogène ou d'autres interactions. Dans le lien de coordination, le ligand cède de la densité électronique dans les orbitales vides de plus basse énergie de l'ion métallique. Celui-ci répond habituellement en rétrodonnant de la densité électronique de ses couches de valence dans les orbitales anti-liantes du ligand, renforçant ainsi le lien créé.

## *Métal organique Frameworks*

Les réseaux formés peuvent avoir plusieurs architectures, dépendamment de la géométrie des couches de valence de l'ion et de la forme et la longueur des ligands.

Les MOFs sont caractérisés par une cristallinité très élevée. Pour porter le nom de nanoréseaux, ils doivent répondre à trois critères : des liens forts, des ligands pouvant être modifiés par la synthèse organique et une géométrie bien définie.[39]

### III.6.2 Porosité :

À l'intérieur de la gamme extrêmement large des matériaux poreux, on peut rassembler les matériaux en familles selon trois grands types de classifications. On peut tout d'abord distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC :

– les solides microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm ;

– les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm ;

– les solides macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm

Le terme de "matériaux nanoporeux" regroupe les deux premières catégories **(**Voir **Figure** III-10**).**[41]




**Figure III-9: Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).** [41]

Lorsque les MOFs sont synthétisés, leur cavité interne est inévitablement remplie de molécules de solvant, voire de réactifs de départ. Pour obtenir des réseaux microporeux, il faut donc libérer les cavités, habituellement par chauffage sous vide afin d'évaporer ces invités. La plupart des nanoréseaux s'effondrent lorsque cette opération est effectuée, leur structure étant trop faible pour supporter l'évacuation (première génération). Cependant, une proportion de plus en plus grande des MOFs synthétisés démontre une porosité permanente. La structure rigide des ligands choisis, leur caractère polydenté ainsi que la rigidité des groupes inorganiques confère à ces MOFs assez de solidité pour résister au vide.

Les nanoréseaux microporeux ont été classés en quatre groupes selon leur structure poreuse.

- Les points, à 0 dimension, sont formés de cavités isolées les unes des autres, soit parce qu'elles n'ont pas de fenêtres, ou parce que celles-ci sont trop petites par rapport à la taille des invités qui voudraient y pénétrer.
- Les tunnels, à 1 dimension, sont fréquemment observés. Ils se présentent sous plusieurs formes et largeurs. Les réseaux en couches séparées par des piliers se retrouvent dans cette catégorie. Les couches, à 2 dimensions, ont rarement été observées comme pouvant échanger beaucoup d'invités Certaines démontrent par contre un espace

intercalaire assez flexible. Les structures poreuses en 3 dimensions sont plutôt rares, à cause de l'instabilité intrinsèque due à leurs cavités souvent spacieuses. Cette grande porosité les rend intéressantes pour de nombreuses applications. [41]

Il arrive aussi que les MOFs se révèlent caténés, c'est-à-dire que deux ou plusieurs réseaux croissent l'un dans l'autre. Cela peut se produire sous deux formes : l'interpénétration, où le déplacement des réseaux l'un par rapport à l'autre est maximal, et l'inter tissage, où le déplacement est minimal.

Dans le cas de l'interpénétration, il va sans dire que la porosité interne en est beaucoup diminuée. Certaines méthodes de synthèse ont été développées afin d'éviter ces structures.

Les nanoréseaux métallo-organiques poreux se caractérisent habituellement par un fort volume microporeux et un large diamètre de fenêtre, qui excèdent tous deux largement ceux qu'on peut trouver dans les zéolites. Ces matériaux ont donné lieu à l'observation des plus hautes surfaces spécifiques observées à ce jour, jusqu'à 4500 $m^2/g$. Cette surface excède même la plus haute surface possible théoriquement pour les charbons activés, 2630 $m^2/g$ si l'on considère la somme des deux surfaces des plans de graphite. Cela peut être dû à des effets de remplissage ou encore au fait que ce ne sont pas des murs, mais plutôt des piliers de largeur moléculaire, qui soutiennent ce vide interne. L'absence de murs amène aussi une diffusion plus aisée des molécules gazeuses. Cela facilite la cinétique et la réversibilité de l'adsorption

De plus, la structure cristalline régulière des MOFs leur confère une distribution de dimension des pores remarquablement uniforme. La forme et la largeur des pores sont entièrement déterminées par l'arrangement régulier du réseau, ce qui donne lieu à des formes particulières comme les rectangles, les triangles ou les carrés. Cette particularité peut leur conférer une sélectivité élevée, les pores ou leurs fenêtres pouvant être choisis de façon à exclure certaines molécules. Cette uniformité des pores déterminée par leur structure permet aussi d'adapter les cavités à leur usage visé, par exemple en synthétisant des pores avec une largeur parfaitement adaptée pour le stockage d'un gaz particulier. Elle donne aussi parfois lieu à des profils d'adsorption très particulier obligeant une révision des modèles d'adsorption existants, qui ont été conçus pour les charbons activés et les zéolites.[42]

### III.6.3 Flexibilité :

Les nanoréseaux métallo-organiques de troisième génération ont la particularité d'exhiber une certaine flexibilité. Ils présentent une propension à adapter leur structure en fonction du type et de la géométrie de la molécule pénétrant à l'intérieur de leur cavité. Cette propriété qui semble entrer en contradiction avec la robustesse nécessaire pour maintenir le vide à l'intérieur des cavités est caractéristique des MOFs.

La flexibilité se manifeste sous diverses formes : extension, rotation, respiration **(Voir Figure III-11).** Ces mécanismes sont rendus possibles par des clivages puis formation de liens, des rotations de liens, des glissements, etc. Ces transformations changent la structure du réseau mais sont parfaitement réversibles s'il y a un retour aux conditions initiales. Elles peuvent se produire de deux manières : transformations cristal à amorphe ou cristal à cristal. La flexibilité du réseau est habituellement due à une réponse à l'inclusion d'un invité dans les cavités. D'un invité à l'autre, le réseau adapte sa structure à celle de l'invité. Il va sans dire que cette particularité est très intéressante pour des applications comme les capteurs. Durant l'adsorption, il se produit aussi parfois un processus de barrière, où le MOF passe de non-poreux à poreux

par un changement de configuration. Ce processus se produit habituellement à une pression précise, appelée pression « barrière » ou pression d'ouverture, et donne lieu à une hystérésis en désorption. Cela ouvre la porte à des matériaux qui pourraient adsorber un gaz à haute pression pour ensuite le stocker à plus basse pression, car il serait emprisonné à l'intérieur des cavités. Les changements de conformation face à un stimulus physique, comme la lumière, la chaleur et les champs électrique ou magnétique, ont été rarement observés [39].

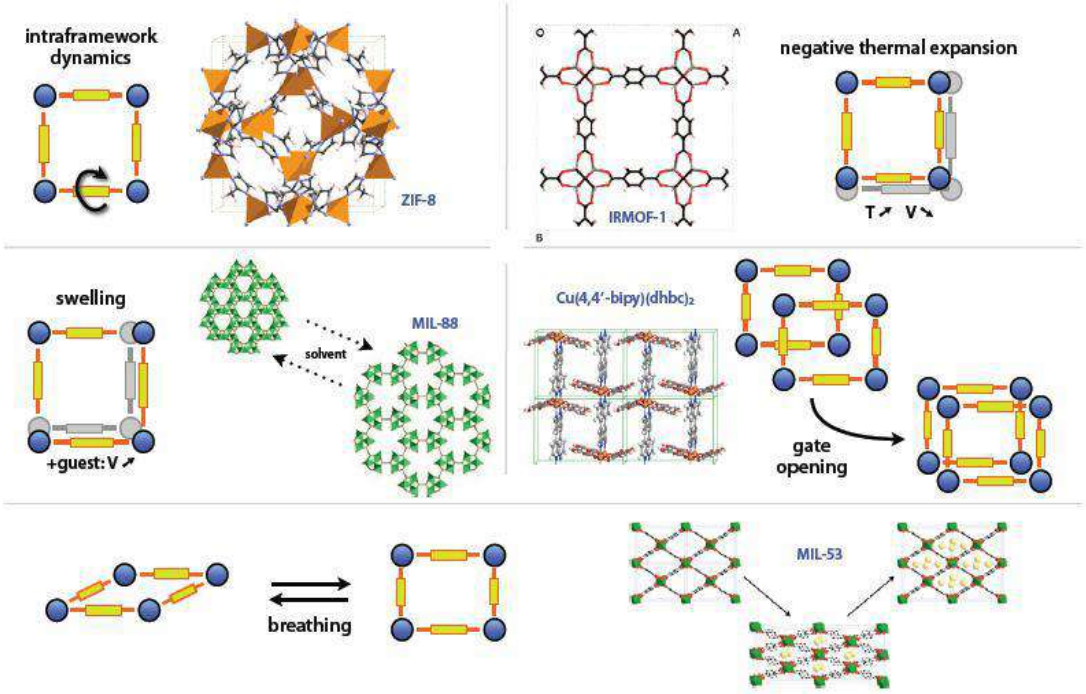



**Figure III-10: Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration.[39]**

### III.6.4 Autres caractéristiques :

Le design ciblé de structures ouvre la porte à plusieurs possibilités qui n'avaient pu être envisagées avec des matériaux plus conventionnels comme les charbons activés ou les zéolites. D'abord, il est possible de prévoir le positionnement de groupes fonctionnels spécifiques ou de sites insaturés sur les piliers des cavités.

Les MOFs pourraient donc être synthétisés de façon à favoriser la catalyse de réactions industrielles ou à maximiser les interactions avec des molécules stockées.

Par exemple, pour l'adsorption d'hydrogène, la présence à la fois de parties métalliques et organiques fait miroiter la possibilité de former des liens MOF hydrogène plus forts que dans les charbons activés mais moins que dans les hydrures métalliques.

Plusieurs MOFs chiraux ont été synthétisés afin de remplir des fonctions de séparation ou de catalyse énantiosélective. Des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières ont aussi été observées. Avec toutes ces nouvelles propriétés, les nanoréseaux métallo-organiques ouvrent la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers d'autres applications qui semblaient jusque-là hors de portée, comme le design d'enzymes

artificielles ou la nano-ingénierie, où les cavités des MOFs serviraient de moules. la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers d'autres applications qui semblaient jusque-là hors de portée , comme le design d'«enzymes artificielles» ou la nano-ingénierie, où les cavités des MOFs serviraient de moules.

### III.7 Applications des MOFs :

Les solides hybrides poreux MOFs -pour Metal-Organic Frameworks- sont des structures hybrides métallo-organiques qui, grâce à leur très grande surface spécifique interne et leur très grande porosité, possèdent des propriétés exceptionnelles en matière de stockage de gaz (gaz à effet de serre, hydrogène, gaz naturel…), d'économies d'énergie, de régulation de température, de vectorisation de molécules actives. Ils sont donc potentiellement très utiles pour des applications liées aux secteurs de l'énergie, de l'environnement, de la santé…

### III.8 Secteur de l'environnement :

Les chimistes ont travaillé de façon exponentielle sur ces matériaux poreux pour répondre aux problématiques en matière de stockage de l'énergie, séparation des gaz, de préservation de notre environnement, donc :

- **Pour la séparation des gaz :**

  On utilise les MOFs pour la séparation des mélanges gazeuses par adsorption pour les gaz rares, le méthane dans le gaz naturel sans oublier certaines tentatives pour la séparation du $CO_2$ (l'augmentation de la $CO_2$ cause la pollution de l'atmosphères donc le problème à effet de serre), notamment les gaz de combustion produit par les implantations industrielles en utilisant les MOF. Détailler encore cette partie et la mettre en dernier et faire l'accent que c'est l'objectif de ce travail.

- **Pour le stockage des gaz :**

  La structures et la surface spécifique des MOFs permet à stocker les gaz selon la natures, températures et pression, comme l'hydrogènes dans le cadre du développement des piles à combustibles transportables. C'est ainsi que sur le site de recherche et de production de BASF, situé à Ludwigshafen (Allemagne), plusieurs voitures sont dotées de réservoirs remplis de MOFs et sont utilisées quotidiennement. Cette phase pilote est toujours en cours dans le but d'optimiser la technologie et de la tester sur d'autres types de véhicules.[42]

De l'autre côté, les chercheures ont développé un prototype pour récupérer l'eau dans l'air en conditions désertiques, par adsorption au sein des pores d'un MOF et condensation. Ce dispositif fonctionne en utilisant les interactions fortes entre le MOF et l'eau, pour capturer celle-ci dans des atmosphères très sèches (jusqu'à 20 % d'humidité) durant la nuit. [43]

#### III.8.1 Secteurs médicaux :

Les MOF suscitent de nombreux espoirs dans le domaine de la médecine. Certains spécialistes envisagent ainsi des MOFs médicaments, par encapsulation au sein de leurs pores de principes actifs à but thérapeutique. L'idée est d'utiliser comme vecteur un matériau poreux non toxique pour les cellules de notre corps, afin de moduler et de contrôler la distribution d'un principe actif. Selon la chimie de surface des nanoparticules de MOF, des travaux en

laboratoire, ainsi que chez l'animal, ont montré qu'il est possible de cibler spécifiquement des cellules cancéreuses, augmentant l'efficacité du traitement en réduisant les effets secondaires.[44]

**a. La catalyse hétérogène :**

Dans l'industrie, la catalyse hétérogène joue un rôle très important, une surface spécifique d'une particule donnant une densité importante de site actif de matériaux tels que les MOFs que sont présenter un volume poreux complètement accessible permettant une bonne diffusion des molécules réactives vers le site catalytique.

Un système poreux est d'autant plus efficace que la surface spécifique et le volume de ses pores sont grandes. Cette efficacité concerne à la fois les propriétés catalytiques et les pouvoirs de séparation sélective de mélanges de gaz, deux propriétés qui relèvent des économies d'énergie puisqu'elles diminuent l'apport énergétique nécessaire, soit à la réaction, soit à la séparation. Une grande surface spécifique implique la création de grands pores et, de ce point de vue, le MIL-100 et le MIL-101 sont sans conteste ceux qui présentent actuellement les meilleures performances, avec une surface qui avoisine jusqu'à 6 000 $m^2$ par gramme de produit, en relation avec leurs très grands volumes de pores.[45]

Les MILs exaltent certaines propriétés catalytiques par rapport à l'existant, probablement par un effet de confinement, l'équivalent d'une pression interne. En termes de séparation, certains MILs sont capables de réaliser *à température ambiante*, c'est-à-dire sans apport d'énergie extérieure, la séparation quantitative du CO2 et du méthane dans un mélange de ceux-ci, en l'expliquant à la fois par l'utilisation de techniques *in situ* complémentaires (diffraction, spectroscopies), le recours à la dynamique moléculaire et par des considérations thermodynamiques en termes d'énergies d'interaction entre ces molécules et la surface interne du MIL (MIL-53). Par ailleurs, le MIL-100 sépare, à température ambiante, le propane du propène, opération coûteuse par d'autres procédés**.(**Voir **Figure** III-12**)** [45]

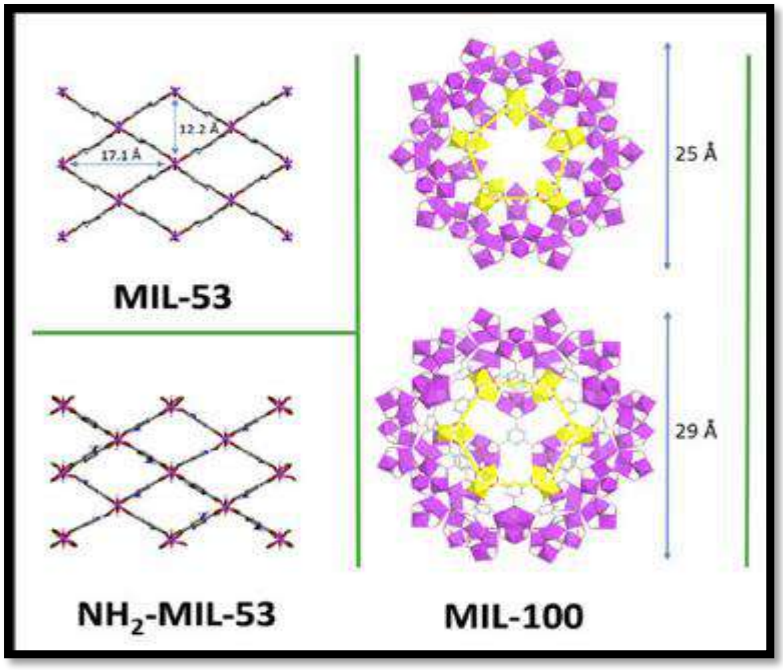



**Figure III-11: Structures de MIL-53 et MIL-100** [45]

**b. capteurs :**

les COV peuvent modifier la composition chimique de l'air ambiant. À ce titre, ils sont considérés comme des polluants majeurs directs. Ils sont notamment des précurseurs de l'ozone. Et une surproduction de ce gaz provoque, entre autres, des effets sur la santé des individus (irritation, essoufflement, etc.)

Les MOFs montrent une sensibilité et une intensité faible de changements à l'état solide, leur fluorescence, en conjonction avec d'autres MOFs, créent des spectres de type empreinte digitale pouvant détecter et identifier un analyte particulier. Avec le grand nombre de régions spectrales tirées de la littérature (MOF luminescente), un large éventail de choix existe pour un mélange MOFs.

# IV Etude de la permsélectivité des MOFS et ZIFS

## IV.1 Introduction :

Le but de cette partie est de collecter une base de données à partir de la bibliographie concernant une famille de polymères hybrides de classe II et en particulier les deux sous familles MOF et ZIF, prometteurs pour la séparation et la séquestration des gaz à effet de serre. Ces matériaux possèdent une structure charpente qui découle de leur structure cristalline bien ordonnée est capable d'assurer le tamisage et le criblage des molécules gazeuse pénétrante.

La recherche bibliographique menée sur la perméabilité des MOFs aux gaz nous a permis de trouver des résultats hétérogènes, certains ayant la perméabilité de $CO_2$, $N_2$, $CH_4$ d'autres ayant la perméabilité de $CO_2$ et manque parfois la perméabilité de $N_2$, parfois de $CH_4$. Ainsi, nous avons calculé les sélectivités à l'aide des perméabilités disponibles pour les deux systèmes $CO_2/N_2$, $CO_2/CH_4$.

Les données obtenues après homogénéisation feront l'objet d'une analyse de performance, de ces polymères utilisés en tant que membrane, en utilisant la limite supérieure de Robeson's (upper bound sélectivité/perméabilité) pour l'année 2008 comme critère de performance.

## IV.2 Collecte des polymères hybrides type II :

Pour préparer cette base de données nous avons collecté des publications sur les membranes à base de matériaux MOF et ZIF impliqué dans la perméation gazeuse des systèmes gazeux $CO_2/N_2$ et $CO_2/CH_4$.

Nous avons constaté que la majorité des matériaux MOFs et des ZIFs sont utilisés d'une manière combinée avec d'autres polymères sous forme de Membrane Mixte MMMx (mixed matrix). Pour simplifier l'étude nous avons retenu uniquement les structures où la surface de la membrane est constituée intégralement d'une couche active de MOF ou ZIFs.

A partir des différents articles disponibles en Sciendirect, nous avons retenu 40 membranes différentes. Le

**Tableau *IV-1*** contient les valeurs de perméabilités expérimentales respectives aux gaz $CO_2$, $N_2$, $CH_4$ et les conditions expérimentales de leurs mesures ou de calcul de dynamique moléculaire.

**Tableau IV-1** : **Perméabilités des MOFS collectés au gaz CO2, CH4 et N2**

| N° | Membrane Hybrides | T(C°) | Epaisseur (µm) | $p_{CO_2}$ (Barrer) | $p_{N_2}$ (Barrer) | $p_{CH_4}$ (Barrer) | $\alpha_{CO_2/N_2}$ | $\alpha_{CO_2/CH_4}$ | REF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cu-BTC | 25 | 30 | 58047.33 | 75266.27 | 99408.28 | 0.771 | 0.583 | 1 |
| 2 | IRMOF-3 | 25 | 10 | 18639 | 11834 | 19230 | 1.57 | 0.969 | |
| 3 | MOF-5 | 25 | 14 | 4315.97 | 5140.23 | - | 0.83 | - | |
| 4 | Ni-MOF-74 | 25 | 25 | 325443 | 310650 | 103550 | 1.047 | 3.142 | |
| 5 | CAU-1 | 25 | 2 | 7810 | 295.85 | 526.62 | 26.39 | 14.83 | |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | $Co_3(HCOO)_6$ | 25 | 11 | 73224.85 | - | 13505.91 | - | 5.421 | |
| 7 | Cu(bipy)2(SiF6) | 20 | 9 | 1139.05 | 1301.77 | 1269.23 | 0.87 | 0.897 | |
| 8 | Cu2(bza)4(pyz) | 20 | 160 | 4435.50 | 325.20 | 174.20 | 13.639 | 25.46 | |
| 9 | IRMOF-3-AM6 | 25 | 10 | 7369.44 | 8875.73 | 18639 | 0.8302 | 0.830 | |
| 10 | MIL-53 | 25 | 8 | 2603.55 | 3195.66 | 3786.98 | 0.814 | 0.687 | |
| 11 | NH2-MIL-53 (Al) | 15 | 15 | 4349.11 | 6079.88 | 6390.53 | 0.715 | 0.680 | |
| 12 | MIL-96 | 25 | 20 | 12426.03 | 15976.33 | 19526.62 | 0.777 | 0.636 | |
| 13 | MMOF | 25 | 20 | 236.68 | 207.10 | - | 1.142 | - | |
| 14 | $[Cu_2(ndc)_2(dabco)]_n$ | 25 | 10 | 213.01 | - | 36.98 | - | 5.760 | |
| 15 | $[Cu_2(BME\text{-}bdc)_2(dabco)]_n$ | 25 | 10 | 414.20 | - | 88.75 | - | 4.667 | |
| 16 | SIM-1 | 30 | 25 | 2588.75 | 2366.86 | 2292.89 | 1.093 | 1.129 | |
| 17 | VIHHIE | 25 | - | 1870000 | 2280 | - | 820.17 | | 2 |
| 18 | LUPQES | 25 | - | 119000 | 175 | - | 680 | | |
| 19 | AFEJEA | 25 | - | 272000 | 606 | - | 448 | - | 2 |
| 20 | NURVAZ | 25 | - | 935000 | 3040 | - | 307 | - | |
| 21 | PEXSAO | 25 | - | 356000 | 1230 | - | 289.43 | - | |
| 22 | SAJFEO | 25 | - | 916000 | 3260 | - | 744.71 | - | |
| 23 | PEXROB | 25 | - | 394000 | 1650 | - | 238.78 | - | |
| 24 | LIFWON | 25 | - | 1950000 | 10700 | - | 182.24 | - | |
| 25 | PEXSES | 25 | - | 181000 | 1090 | - | 166.05 | - | |
| 26 | ICORAV | 25 | - | 207000 | 4760 | - | 43.48 | - | |
| 27 | KIPJUQ | 25 | - | 182000 | 6240 | - | 29.16 | - | |
| 28 | OGALOZ | 25 | - | 493000 | 23100 | - | 21.34 | - | |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29 | OGAHOV | 25 | - | 501000 | 25000 | - | 20.04 | - | |
| 30 | OGAMOA | 25 | - | 536000 | 29900 | - | 17.92 | - | |
| 31 | OGALIT | 25 | - | 440000 | 26900 | - | 16.35 | - | |
| 32 | Zn (BDC)(TED)$_{0.5}$ | 180 | 25 | 17307.69 | - | 32840.23 | - | 0.527 | |
| 33 | Zn-CD | 25 | 5 | 215.97 | 238.16 | 217.45 | 0.906 | 0.993 | |
| 34 | ZIF-7 | 220 | 1.5 | 48.81 | 48.81 | 52.36 | 1 | 0.93 | |
| 35 | ZIF-8 | 25 | 12 | 1420.11 | 170.05 | 532.54 | 8.351 | 2.666 | 1 |
| 36 | ZIF-22 | 50 | 40 | 2816.56 | 3360.94 | 3573.96 | 0.83 | 0.78 | |
| 37 | ZIF-69 | 25 | 40 | 2792.89 | 1245.43 | 1017.15 | 2.242 | 2.745 | |
| 38 | ZIF-90 | 200 | 10 | 2059.17 | 1171.59 | 928.99 | 1.757 | 2.216 | |
| 39 | ZIF-78 | 25 | 25 | 739.64 | 1331.36 | 1183.43 | 0.555 | 0.62 | |
| 40 | ZIF-95 | 325 | 30 | 6248.52 | 20147.92 | 163254 | 0.310 | 0.038 | |

### IV.3 Etude des systèmes $CO_2/N_2$, $CO_2/CH_4$ :

Pour bien analyse les données nous avons traité les données et tracer les graphes de permselectivité ; en utilisant le logiciel EXCEL. Les sélectivités $\alpha_{CO_2/N_2}$ , $\alpha_{CO_2/CH_4}$sont déterminées en utilisant la formule de sélectivité idéale :

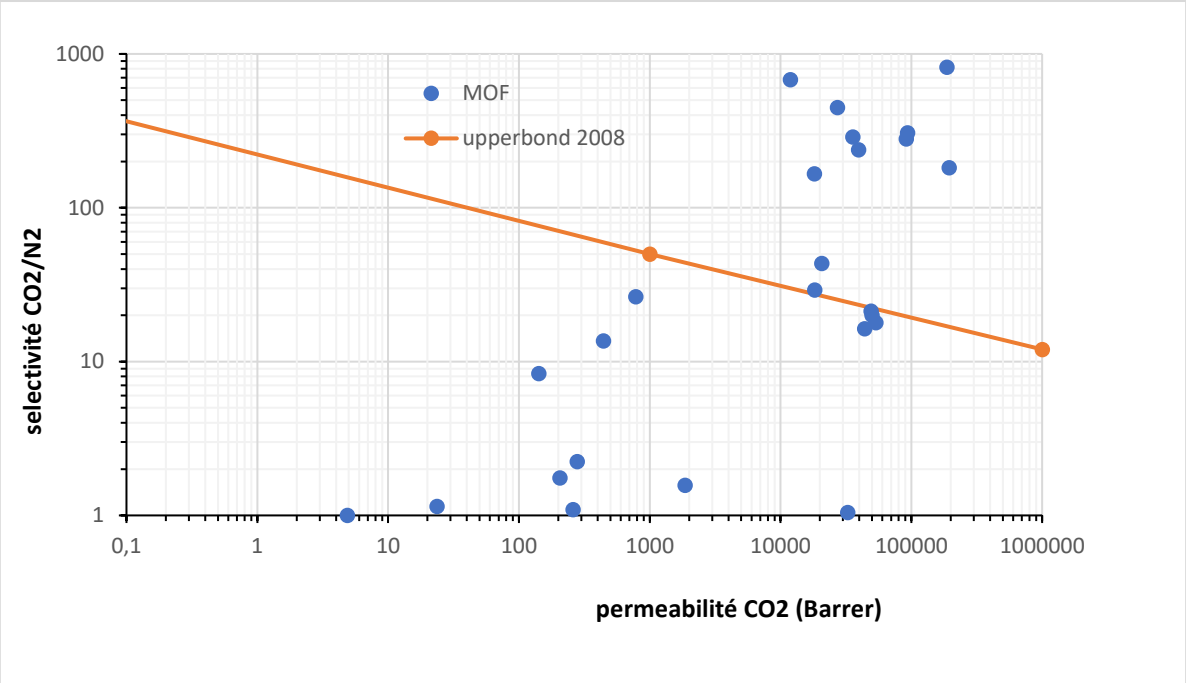
$$\text{Sélectivité (A/B)} = \frac{\text{permeabilité A}}{\text{permeabilité B}}$$

Certains travaux donnent la sélectivité réelle et elles sont prises comme sélectivités idéales.

### IV.3.1 Etude de la perméabilité des MOFs :

**a) -le systèmes $CO_2/N_2$ :**

Le tracé de $\alpha_{CO_2/N_2}$ en fonction de $P_{CO_2}$ est illustré dans la **IVFigure** IV-1. On observe un nombre important de membranes qui ont dépassé la limite supérieure de Robeson de 2008. Elles ont une capacité très élevée pour séparer un mélange **$CO_2/N_2$** donc sont des MOF très performance que les autres qui sont situé sous cette limite.




IV**Figure IV-1 : Robeson's upper Bound pour CO2/N2**

Nous avons observé 11 membranes MOFs, mentionnés dans le **Tableau IV-2**, qui ont des sélectivités de $CO_2/N_2$ élevée généralement > 100. Les perméabilités de $CO_2$ de ces MOFs sont de 1,18. $10^5$ jusqu'à 19,5. $10^5$ Barrer. Ces matériaux souvent ont des fortes interactions avec le CO2 et subissent des changements de phase convenable à une sorption supplémentaire de ce gaz en raison de leur flexibilité. Ce résultat montre l'avancé technologique qu'apporte ces matériaux à la résolution du problème d'émission de ce gaz à effet de serre. Ces membranes peuvent séparer complétement ce gaz à partir de l'air émis par une installation de combustion.

**Tableau IV-2: Top 11 MOF performance pour la séparation de mélange $CO_2/N_2$**

| MOF | T(C°) | $p_{CO_2}$ (Barrer) | $p_{N_2}$ (Barrer) | $\alpha_{CO_2/N_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| VIHHIE | 25 | 1870000 | 2280 | 820.17 |
| LUPQES | 25 | 119000 | 175 | 680 |
| AFEJEA | 25 | 272000 | 606 | 448 |
| NURVAZ | 25 | 935000 | 3040 | 307 |
| PEXSAO | 25 | 356000 | 1230 | 289.43 |
| SAJFEO | 25 | 916000 | 3260 | 744.71 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| PEXROB | 25 | 394000 | 1650 | 238.78 |
| LIFWON | 25 | 1950000 | 10700 | 182.24 |
| PEXSES | 25 | 181000 | 1090 | 166.05 |
| ICORAV | 25 | 207000 | 4760 | 43.48 |
| KIPJUQ | 25 | 182000 | 6240 | 29.16 |
| OGAMOA | 25 | 536000 | 29900 | 17.92 |

Les membranes nanoporeuses sont fondamentalement différentes des membranes à base de polymères. Leur chimie est différente, par conséquent, elles ne suivent pas la limite de Robeson pour diverses raisons. La figure simplifiée d'une membrane nanoporeuse montre une petite partie d'un exemple de structure de membrane avec des cavités et des fenêtres. La partie blanche représente la zone où la molécule peut se déplacer et les zones ombrées bleues représentent les parois de la structure. Dans l'ingénierie de ces membranes, la taille de la cavité (Lcy x Lcz) et la région de la fenêtre (Lwy x Lwz) peuvent être modifiées de sorte que la perméation souhaitée soit obtenue. Il a été montré que la perméabilité d'une membrane est la production d'adsorption et de diffusion. Dans des conditions de faible charge, l'adsorption peut être calculée par le coefficient de Henry.

Si l'on suppose que l'énergie d'une particule ne change pas lorsqu'elle se déplace à travers cette structure, seule l'entropie des molécules change en fonction de la taille des ouvertures. Si l'on considère d'abord les modifications de la géométrie de la cavité, plus la cavité est grande, plus l'entropie des molécules absorbées est grande, ce qui rend le coefficient de Henry plus grand. Pour la diffusion, une augmentation de l'entropie entraînera une diminution de l'énergie libre qui à son tour conduit à une diminution du coefficient de diffusion. Inversement, changer la géométrie de la fenêtre affectera principalement la diffusion des molécules et non le coefficient de Henry.

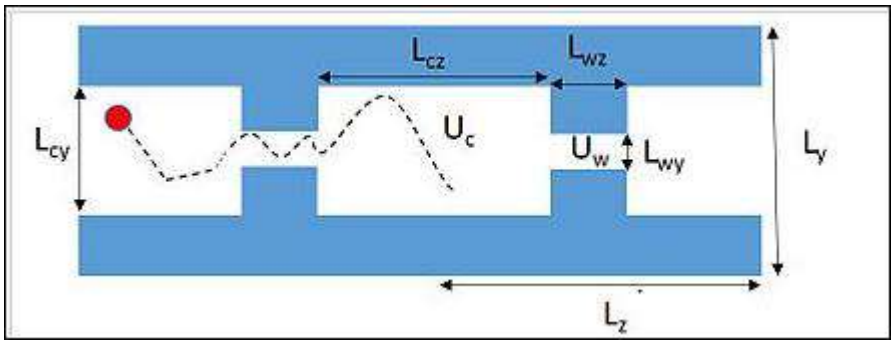



**Figure IV-2 Modèle microscopique d'une membrane nanoporeuse. La zone blanche ouverte représente la zone à travers laquelle la molécule peut passer et les zones bleu foncé représentent les parois de la membrane. Les canaux membranaires sont constitués de cavités et de fenêtres. L'énergie des molécules dans la cavité est Uc et l'énergie d'une particule dans la fenêtre est Uw. [56]**

En résumé, en utilisant l'analyse simplifiée ci-dessus, il est possible de comprendre pourquoi la limite supérieure de la ligne Robeson ne tient pas pour les nanostructures. Dans l'analyse, les coefficients de diffusion et de Henry peuvent être modifiés sans affecter la perméabilité du matériau qui peut ainsi dépasser la limite supérieure des membranes polymères. [56]

**b) - le systèmes $CO_2/CH_4$ :**

Le tracé de la permselectivité du mélange **$CO_2/CH_4$**, $\alpha_{CO_2/CH_4}$ en fonction de $p_{CO_2}$ est représenté sur la **Figure IV-3**. Pour le $CH_4$ on trouve 4 MOFS très performantes dont deux MOF qui ont dépassé la limite supérieure de Robeson, ces deux MOF sont Cu2(bza)4(pyz) et CAU-1, leurs perméabilités $CO_2$ (7810 ; 4435,5 Barrer) et les sélectivités (25,46 ;14,83) élevées pour la séparation de mélange $CO_2/CH_4$.

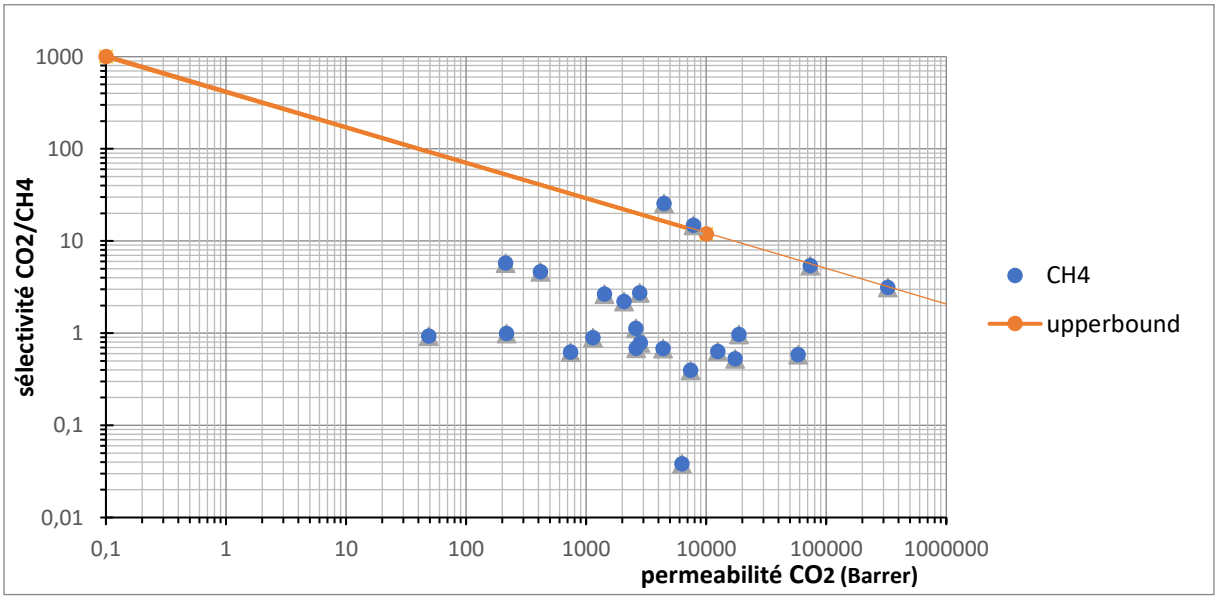



**Figure IV-3 : Robeson's upper Bound pour CO2/CH4**

### IV.3.2 Comparaison MOFs, ZIFs et polymères :

Plusieurs membranes polymériques sont utilisées dans la séparation de $CO_2$ car ils ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur faible consommation d'énergie, faible cout d'investissement et de maintenance, ...etc, à cette raison on fait une comparaison entre différent membranes pour définir le mieux qu'apporte ces nouvelles structures de matériaux MOFs aux séparations gazeuses. Le **Tableau IV-3** suivant présent quelques polymères reconnus dans ce domaine et même utilisé à l'échelle industrielle et leur perméabilité $CO_2$, $N_2$ et $CH_4$. (Certain polymères ont perméabilité $CO_2$, $N_2$ et certain ont $CO_2$, $CH_4$).

**Tableau IV-3 perméabilité de CO2, N2, CH4 de polymères de références**

| N° = | Polymères | $CO_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | $\frac{co_2}{N_2}$ | $\frac{co_2}{CH_4}$ | T(C°) | REF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6FDA-MDA | 16.30 | - | 0.39 | - | 41.00 | 35 | [3] |
| 2 | PSF | 3.90 | - | 0.17 | - | 22.94 | 25 | [4] |
| 3 | PDMS-41/CNT | 166.02 | - | 28.18 | - | 5.89 | 35 | [5] |
| 4 | Matrimid® | 9.00 | - | 0.21 | - | 41.70 | 35 | [6] |
| 5 | Matrimid®/ Meso-ZSM-5 | 7.29 | - | 0.21 | - | 34.71 | - | [7] |
| 6 | Matrimid®/Cu–BPY–HFS | 7.29 | - | 0.21 | - | 34.71 | 35 | [8] |
| 7 | 6FDA6FpDADABA/ZSM-2 | 21.97 | - | 0.72 | - | 21.97 | 35 | [9] |
| 8 | Matrimid®/C60 | 7.15 | - | 0.19 | - | 36.00 | 20 | [7] |
| 9 | Matrimid® 5218/CMS 800-2 | 10.00 | - | 0.28 | - | 35.30 | 35 | [7] |
| 10 | Ultem® 1000/CMS 800-2 | 1.45 | - | 0.033 | - | 43.00 | 35 | [9] |
| 11 | PSf/DMS | 8.55 | 0.3 | 0.34 | 28.5 | 25.1 | 33 | [5] |
| 12 | 6FDA-DAM : DABA (3 :2) /DMS | 134.01 | 5.75 | 3.50 | 23.3 | 38.3 | 33 | [10] |
| 13 | PSf/MCM-48 | 4.46 | 0.18 | 0.17 | 24.8 | 26.2 | 33 | [10] |
| 14 | PSf/MCM-41 | 7.53 | 0.26 | 0.39 | 29.3 | 19.3 | 33 | [10] |

Pour faire la comparaison on représente les sélectivités des deux systèmes en fonction de perméabilité $CO_2$ pour les ZIF, MOF et polymères sur même diagramme. **(**Voir **Figure** IV-3 **et Figure** IV-4**)**.

## *Etude de la permsélectivité des MOFS et ZIFS*

On constate que les ZIFs, comparés au polyamides et polysulfones, permettent d'augmenter la perméabilité au détriment de la sélectivité ; par contre les MOF permettent de rehausser en même temps la perméabilité et la sélectivité.

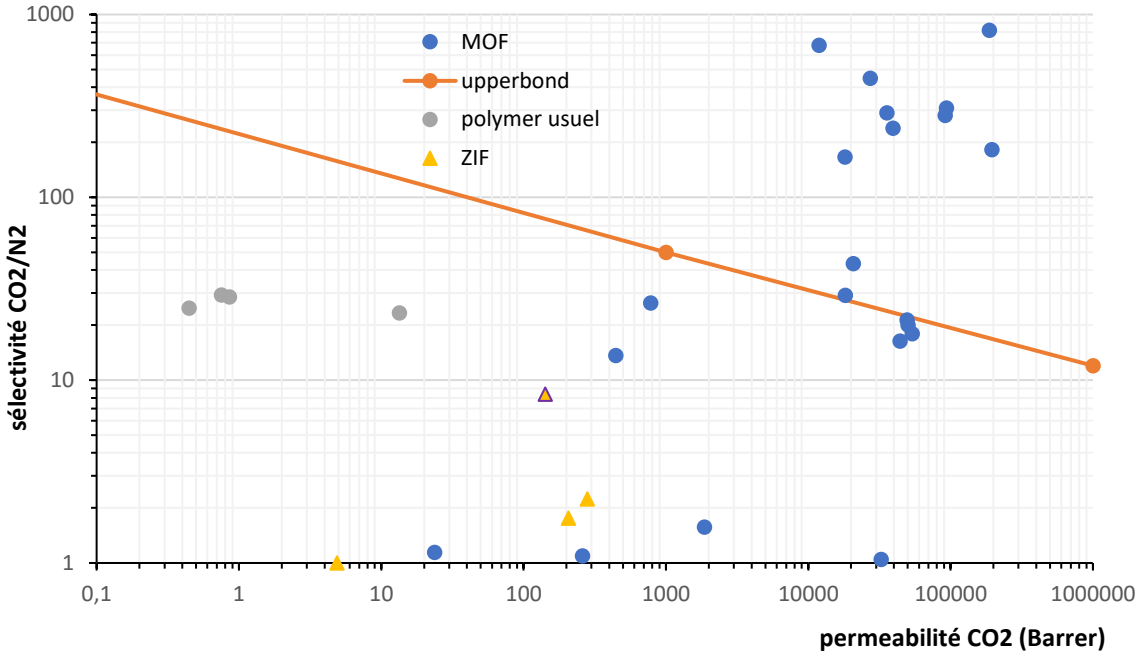



**Figure IV-4 : Robeson's upper Bound de systèmes CO2/N2 pour différent membrane**

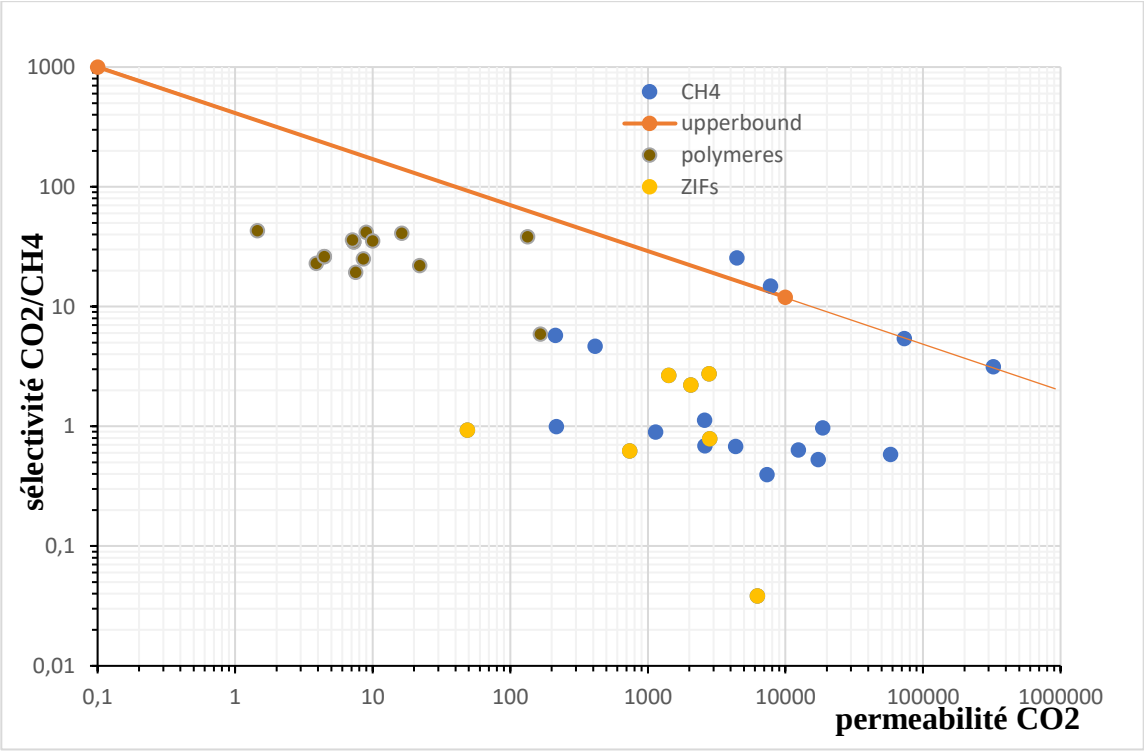



**Figure IV-5 : Robeson's upper Bound de systèmes CO2/CH4 pour différent membrane**

On observe que les ZIFs et les polymères situé en bas de la limite supérieure de

Robeson donc Sont des membranes moins performance que les MOFs.

Cette comparaison a montré que les MOFs indiquées au tableau IV-2 sont des meilleurs Membrane selon leur perméabilité et Sélectivité que le ZIFs et polymères.

## IV.4 Conclusion :

Les MOFs qui ont dépassé la limite supérieure de Robeson sont des membranes très performantes, très sélective et en raison de leur forte interaction au $CO_2$ ce qui leur permet d'au procédé de séparation membranaire d'éliminer complètement ce gaz émis dans l'aire dans les procédés de pré et postcombustion et solutionner le problème des gaz à effet de serre.

# Conclusion Générale :

Nous avons débuté cette étude par un rappel sur les polymères et leur perméabilité aux gaz. D'après ce chapitre, nous avons pu comprendre les relations étroites entre la structure du matériau polymère et ses propriétés de perméation vis-à-vis des gaz, les phénomènes de transport des gaz et des composés volatils à travers un système polymérique et comment décrire la dissolution des molécules pénétrant dans la matrice du polymère.

Nous avons constaté, à travers l'étude bibliographique, que les matériaux hybrides font actuellement l'objet d'un nombre important de recherches en raison de leurs propriétés intrinsèques qui donnent une variété importante d'utilisation dans divers domaines ; ces propriétés sont le produit des différentes possibilités d'obtenir des nanostructures ayant des compositions et des architectures diversifiées donnant lieu à des matériaux dotés de propriétés très intéressantes dans le domaine des séparations membranaires.

L'objectif principal de ce travail était d'élaborer une base de données sur les matériaux hybrides type II, en particulier les MOFs et les ZIFs, publiés sur les travaux de séparation des gaz à effet de serre. Pour cela, nous avons fait une comparaison entre différent matériaux qui sont MOF, ZIF, polymères à l'aide de la limite supérieur de Robeson (Robeson's upper bound 2008). Nous avons calculé les sélectivités $CO_2/N_2$, $CO_2/CH_4$ à partir de leur perméabilité.

Nous avons finalement analysé une trentaine de matériaux MOFS et ZIFs et nous avons constaté que ces nouveaux polymères ayant une bonne performance de séparation en particulier les MOFs. Les résultats collectionnés montrent l'existence de onze MOFs, parmi les 40 membranes hybrides, qui présente des sélectivités de $CO_2$ comprises entre 17 et 820 et des perméabilités $CO_2$ allant de 1,18. $10^5$ jusqu'à 19,5. $10^5$ barrer.

# Réference bibliographies


[1]“http://chimie.sup.pagespersoorange.fr/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.html.”consulté le 24/02/2020 à 12:34

[2] ” **P. WEISS**, La Chim. des polymères,2010,Support Cours.

[3] Hasnaoui Hanaa., “Thème : Utilisation des réseaux de neurones dans la réseaux neurones dans la prédiction la perméabilité des polymères aux gaz aux vapeurs , 2018,THESE Doctorat,Option Génie des procédés, 2018.

[4] **P. WEISS**, “La chimie des polymères,” La Chim. des polymères Société Société Francoph. Biomatériaux Dent. Cours, p. 17, 2009.

[5] **Willay Caroline**, Matériaux polymères, pp. 1–8.S. Enseignement, B. Connaissances, and C. Interactions, “Classe : 1 ère STIDD-STL Enseignement : Physique-chimie STIDD-STL.

[6] **Kratbi Fouad** , MODÉLISATION PRÉDICTION LA PERMEABILETE DES Polymères a interaction Organique-inorganique, “ProposéUNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA Faculté de T echnologie Département Génie des Procédés et Environnement, Génie Chimique, 2019.

[7] “125-classification-des-polymeres @ conceptec.net.” .

[8] **J.-M. Haudi**n , “Microstructure des polymères, Matériaux pour ingénieur,2010, pp. 67–76, 2010.

[9] **Afeff, Benguedoua**r, “Synthèse et caractérisation de silicates de calium hydratés (C.S.H) Hybrides, 2013,MAGISTER en Chimie. Option Chimie. Analyse. Physique, 2013.

[10] “e48a467592880864396694 9b9a9ae2d3b8fc3330 @ magazinemci.com.” .consulté le 08/03/2020 à 10:55.

[11] **KHORCHEF Malika , TURCOU Faiza** “Modélisation de la prédiction de la perméabilité des polymères à partir de la structure moléculaire,” Master en Génie des Procédés Pharmaceutique., 2017.

[12] **Hichem Chaabane,** “Diffusion des Particules,” Cours Phénomène Transport.2010, pp. 1–12, 2010.

[13] **GHORZI Wissam**, Etude la Diffusion des molécules baspoids moléculaire dans des réseaux polymères acryliques,LICENSE EN Phys. Option Phys. des polymères, pp. 2011–2012.

[14] **J. Cocaud et al**., “Vers une méthodologie d ’ identification des paramètres de diffusion d ’ eau dans les polymères et composites . ” Rendus des JNC 20 – Ec. des Ponts ParisTechnomogie, 2017.

[15] Guillain Mauviel ,“Transport multi-composants dans les polymères : séparation hydrocarbures / hydrogène par membrane à sélectivité inverse, Doctorat l’Institut Natl. Polytech. Lorraine (spécialité Génie des Procédés), 2018.

[16] **BOUBEKEUR Wahiba**, Approche A DES ESSAIS DES Membr. Polym. SUR LA MICROFLORE (E.coli,B.subtilis,P.aeruginosa,Trichoderma Actinomycètes),UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – Mostaganem - Département de génie des procédés Diplôme de Magister Spécialité : Procédés Membr. Matériaux Polymériques,2011.

[17] **I. Cozmuta, M. Blanco, and W. A. G. Iii,** “Gas Sorption and Barrier Properties of Polymeric Membranes from Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations,” Journal Physique. Chem. 111 (2007)3151-3166., no. 2, pp. 3151–3166, 2007.

[18] **Bouquerel, Mathias**, “Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide, ,2012,theseDoctorat., p. 240, 2012.

[19] **IPeychès Bach, Aurélie,** "Interactions vin/emballage/environnement : application au Bag-in-Box®, 2009,Doctorat Biochimie Chimie Technologie des Alimentaire, 2009.

[20] **D. K. ARORA, A. P. HANSEN, and M. S. ARMAGOST,** "Sorption of Flavor Compounds by Low Density Polyethylene Film," Food Sci., vol. 56, no. 5, pp. 1421–1423, 1991, doi: 10.1111/j.1365-2621.1991.tb04788.x.

[21] **Florentina Maria Preda** "Dynamics of polyamide in the solid state in presence of solvents and in the molten state l ' Université Claude Bernard Lyon 1 These Doctorat l'Universit´ede Lyon Délivrée, 2016.

[22] **Ouissem TRABELSI** , "Etude des matériaux hybrides organiques- inorganiques élaborés par le procédé sol-gel,"2011,thése Doctorat,Spécialité Physico-chimie des matériaux Etude, 2011.

[23] **Ouahida BOUBEKKA** "Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides,"2011,thése En Science Physique, 2011.

[24] **J. Jabbour**, "Synthèse et caractérisation d ' un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxysilane : Application à la réalisation de circuits photoniques , thése Doctorat. Milieux denses matériaux, 2008.

[25] **D. Chateau,** "Etude de l 'influence de la structure et de la composition de matériaux hybrides monolithiques sur les propriétés optiques ( luminescence et absorption non-linéaire ) thésedoctorat Inorganique, 2013.

[26] **H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, and M. Mennig,** "The Sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites," Science Technologie, vol. 19, no. 1–3, pp. 39–51, 2000, doi: 10.1023/A:1008706003996.

[27] **M. Janusz, O. Colloidal, and C. Assemblies,** Colloidal Synthesis and Controlled,2019,thése doctorat de l'université lyoun , 2019.

[28] **H. Huang, Y. Liu, S. T. Lee, and Z. Kang,** "Polymer (polyanilines) nanoparticles: A superior catalyst for hydrocarbon selective oxidation,"Journal Matériaux Chemique, vol. 22, no. 2, pp. 337–340, 2012, doi: 10.1039/c1jm15098g.

[29] **KEBLI Fatiha , BENAISSA Ahlem** ,Synthèse Caractérisation des Compos. par Polymérisation in-Situ l´Aniline Charge d´Argile la Celluleuse. master,Spécialité Chimie Macromoléculaire, 2019.

[30] **Saliha Chaoui,** "Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale," thése doctorat ,Génie des polymères, pp. 25–27, 2006.

[31] **Maria-José Zacca-Fadous** "Synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques pour l ' application dans l ' énergie et l ' environnement l' Institut Charles Gerhardt Présentée par Marie-Jos, thése doctorat des matériaux Chimie Organique, 2019.

[32] Matthey, Johnson, "Un pas décisif vers l'industrialisation de matériaux nano -poreux ( MOFs ) est franchi Les MOFs et la plateforme technologique Axel ' One, pp. 18–19, 2020.

[33] **Westermann, Alexandre** ,"Élimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques thése doctorat, 2013.

[34] **M. De Toni and M. De Toni,** "Simulation mol ´ eculaire de l ' interaction de mol ´ ecules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs 2013,thése doctorat,Physique 2013.

[35] **Argoub Asmaa**,Synthèse matériaux poreux type MOFs Compos et Application dans l'adsorption du CO2 dans la réaction d'oxydation du cyclohexéne, Université d ' Oran 1 Ahmed Ben Bella,,thése doctorat des Matériaux, 2018.

[36] **L. U. Claude and B. Lyon,** "Croissance cristalline de polymères de coordination : synthèse , suivi calorimétrique et caractérisation, thése doctorat, 2015.

[37] **Genesio, Guillaume,** "Développement de MOFs fonctionnels sur support solide : application à la photochimie . UNIVERSITÉ DE M ONTPELLIER ,2019,these doctorat, physico-chimie, 2019.

[38] **HABI BEN HARIZ SAMIR**, Cristallogénes études Structures et propriétés Physico-chimiques Comportement Thermique MOFs à charpentes Ouvert. à base lanthanides et/ou ions Mix. , Faculté de Chimie Spécialité : Cristallographie Option : Physique et Chimie de la Matière , 2014.

[39] **belarbi**, Correspondante générale 1816-1818, 2011 doi 10.1515/9783110309195.toc.

[42] **M. Brito, U. Federal, and D. O. Acre**, Adsorpt. D'HYDROGÈNE D'AZOTE DANS LES NANORÉSEAUX MÉTALLO-ORGANIQUES, Phyllomedusa, vol. 286, no. Mm, pp. 1–38, 2006.

[41] **RIAHI Hanane** ,Synthèse Caractérisation MOFs dérivés Zn Cr(III) benzendicarboxylate,2015,memoire master,Chimie Inorganique Environ., 2015.

[42] "Les MOFs un tres bel exemple de la complementarite entre recherche academique-421 @ www.societechimiquedefrance.fr."

[43] **H. Yang, SuKim et al**., Water Harvest. from air with Metal Framework powered by Natural sunlight, 2017, doi: 10.1126/science.aam8743.

[44] "le-règne-des-matériaux-poreux-sur-mesure @ www.larecherche.fr."

[45] S. Deville, la minéralogie à l'industrie du pétrole," Le domaine Recherche Gérard Férey les solides poreux ,1930,cnrs, pp. 1–8, 1930.

[46] **Adatoz, E., Avci, A. K. & Keskin, S.** Opportunities and Challenges of MOF-based Membranes in Gas Separations Purifique Technologie. 2015, doi /10.1016/j.seppur.

[47] **Daglar, H. & Keskin, S**, Computational Screening of Metal-Organic Frameworks for Membrane-Based CO2/N2/H2O Separations: Best Materials for Flue Gas Separation. journal membrane science **122**, 17347–17357 (2018).

[48] **Pallavi Iyer, Ganesh Coleman, Maria.** Gas transport properties of polyimide-POSS nanocomposites., Gas Transp. Prop. Polyim. – POSS nanocomposites, Journal membrane science. **358**, 26–32 (2010).

[49] **Sangil Kim, Todd W. Pechar, Eva Marand,** Polyimide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation. **192**, 330–339 ,2006.

[50] **Beatriz Seoane,a Joaquin Coronas,b Ignacio Gascon** Metal-organic framework based mixed matrix membranes: A solution for highly efficient CO2 capture Chem. Soc Rev **44**, 2421–2454, 2015

[51] **Yanfeng Zhang, Kenneth J. Balkus Jr. ∗, Inga H. Musselman, John P. Ferraris**, Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles., Journal membranes et science, 2008.

[52] **Bakhtiari, Omi. Mosleh, Samira Khosravi, Tayebeh Mohammadi, Toraj,** Preparation, Characterization and Gas Permeation of Polyimide Mixed Matrix Membranes. Journal membranes et science, (2011).

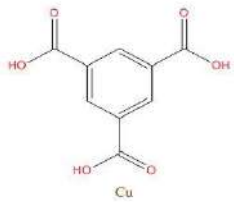
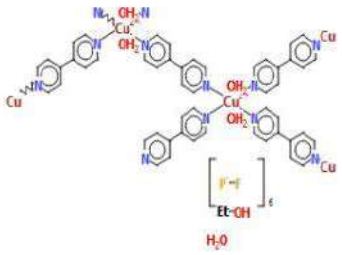
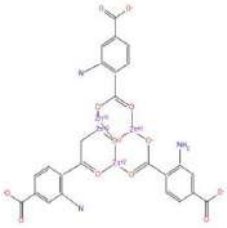
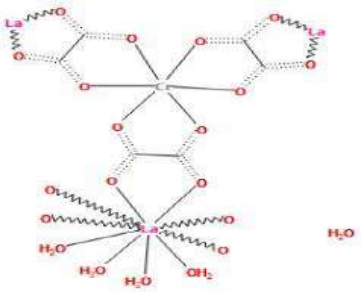
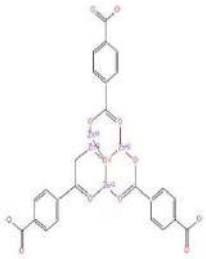
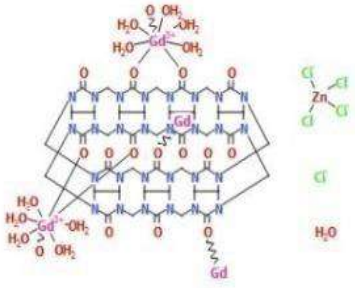
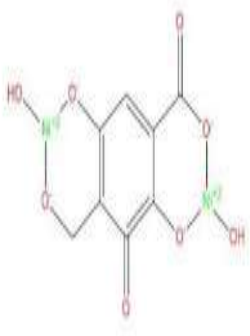
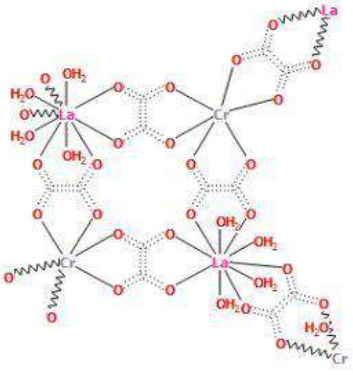
[53] **Appendix, I.** The Royal Society of Chemistry Electronic Supplementary Information ( ESI ). ppendix, I, This J. is © R. Soc. Chem. 2015 Electron. Suppl. Inf., 2015

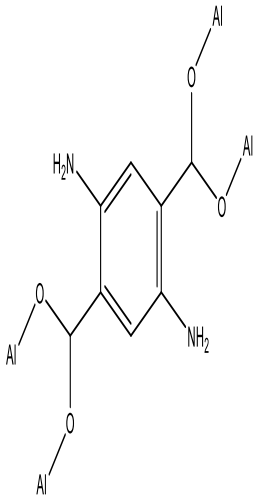
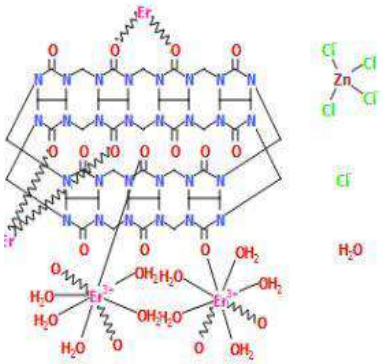
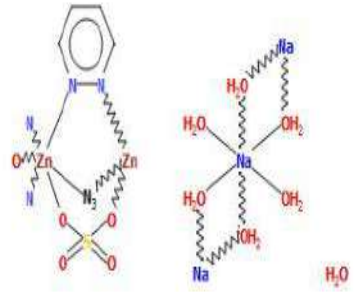
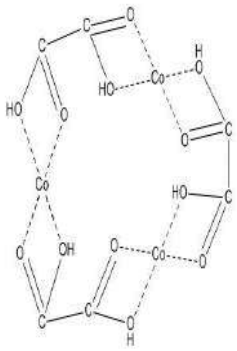
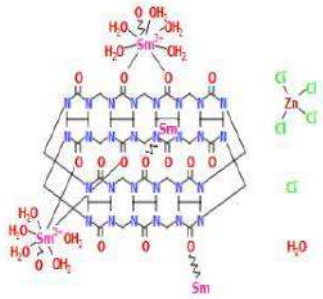
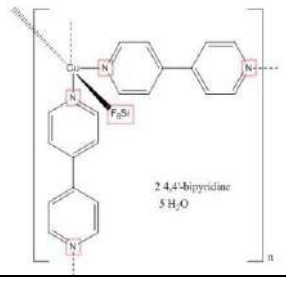
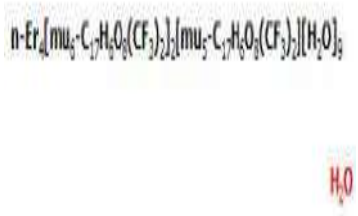
[54] **Chung, Tai Shung Jiang, Lan Ying Li, Yi Kulprathipanja, Santi**, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. journal proprietés membrane (2007).

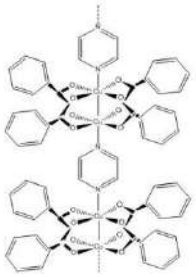
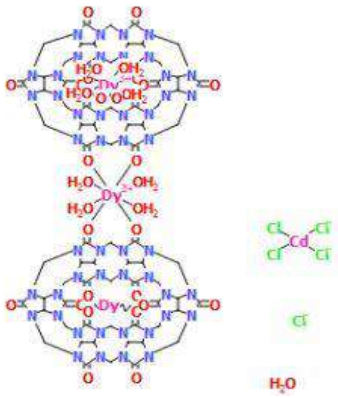
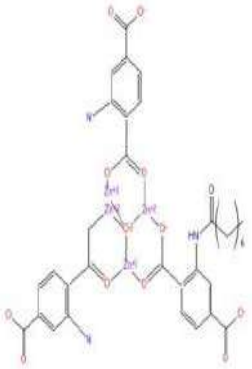
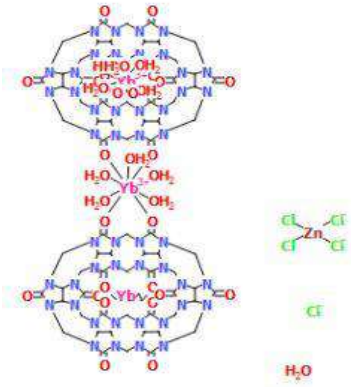
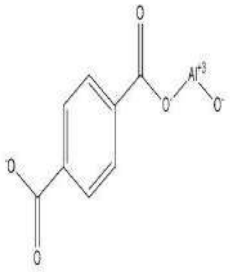
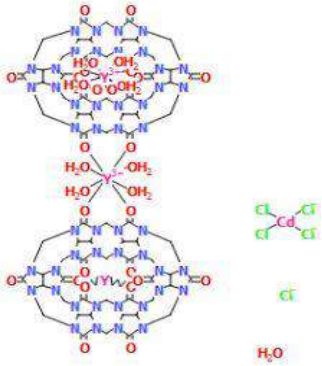
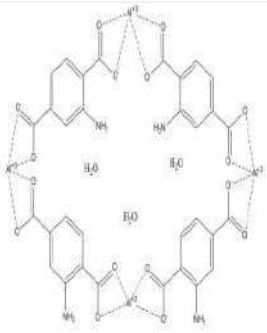
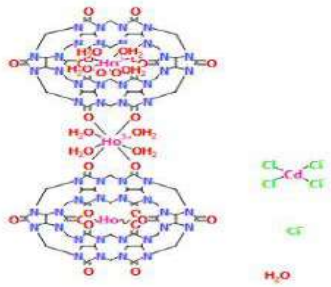
[55] **Park, S. et al**. 3-Dimensionally disordered mesoporous silica (DMS)-containing mixed matrix membranes for CO2and non-CO2 greenhouse gas separations, 2014, Separation and Purification. Technologie.

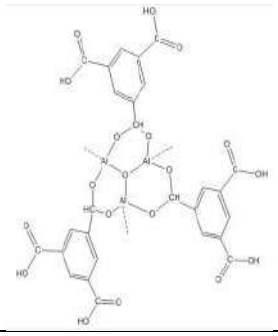
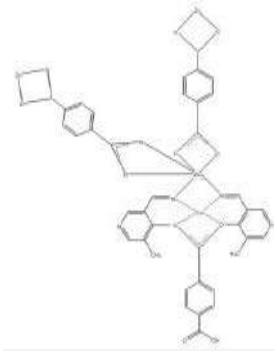
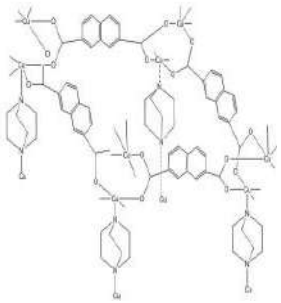
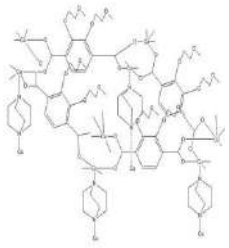
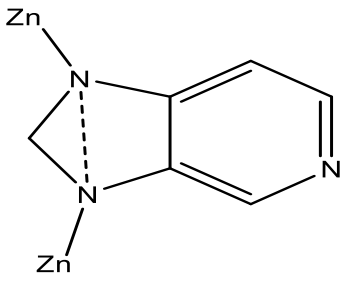
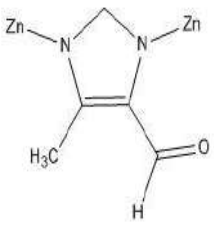
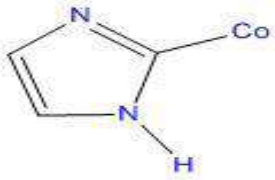
[56] **B. Smit, J. A. Reimer, C. M. Oldenburg, and I. C. Bourg**, Introduction to Carbon Capture and Sequestration, Imperial colleg press,DOI: https://doi.org/10.1142/p911,2014.

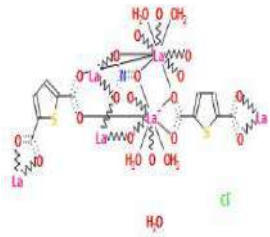
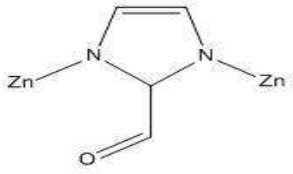
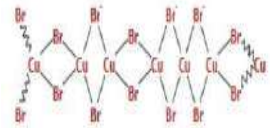
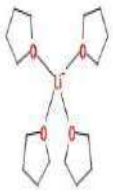
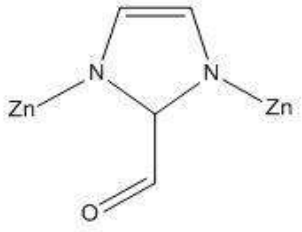
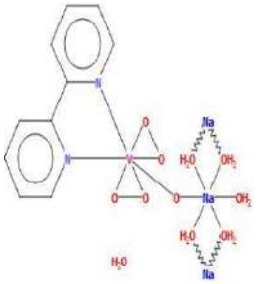
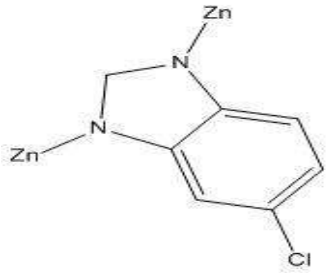
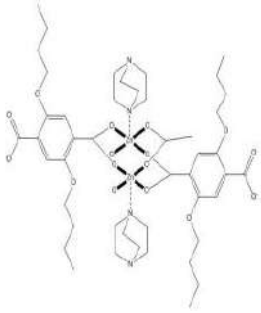
# Annexe

| N° | Membrane hybride | Structure | N° | Membrane hybride | Structure |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | CuBTC<br>Copper benzène 1,3,5-tricarboxylate | 25°C  | 20 | AFEJEA | 25°C  |
| 2 | IRMOF-3<br>2-amino-1,4-benzenedicarboxylate | 25°C  | 21 | NURVAZ | 25°C  |
| 3 | MOF-5 | 25°C  | 22 | PEXSAO | 25°C  |
| 4 | Ni-MOF-74 | 25°C  | 23 | SAJFEO | 25°C  |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | CAU-1<br>2-amino-1,4-benzenedicarboxylate | 25℃<br> | 24 | PEXROB | 25℃<br> |
| | | | 25 | LIFWON | 25℃<br> |
| 6 | $Co_3(HCOO)_6$ | 25℃<br> | 26 | PEXSES | 25℃<br> |
| 7 | $Cu(bipy)_2(SiF_6)$ | 20℃<br> | 27 | KIPJUQ | 25℃<br> |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 8 | $Cu_2(bza)_4(pyz)$ (bza)benzoate ; (pyz)pyrazine | 20℃  | 28 | OGALOZ | 25℃  |
| 9 | IRMOF-3-AM6 | 25℃  | 29 | OGAHOV | 25℃  |
| 10 | MIL-53-AL | 25℃  | 30 | OGAMOA | 25℃  |
| 11 | $NH_2$-MIL-53 (Al) | 15℃  | 31 | OGALIT | 25℃  |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 12 | MIL-96 | 25℃  | 32 | ZIF-7 | 220℃   |
| 13 | MMOF | 25℃  | 33 | ZIF-8 ($Zn(C_4N_2H_5)_2$ | 25℃   |
| 14 | $[Cu_2(ndc)_2(dabco)]_n$ | 25℃  | 34 | ZIF-9 | 35℃   |
| 15 | $[Cu_2(BME\text{-}bdc)_2(dabco)]_n$ (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate, DABCO = 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane) | 25℃  | | ZIF-22 | 50℃   |
| 16 | SIM-1 C10H10N4O2Zn | 30℃   | 35 | ZIF-67 | 30℃   |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 17 | ICORAV | 25℃  | 36 | ZIF-90 | 200℃  |
| 18 | VIHHIE | 25℃   | 37 | ZIF-90 | 200℃  |
| 19 | LUPQES | 25℃  | 38 | ZIF-95 | 325℃  |
| 39 | $Zn(BDC)(TED)_{0.5}$<br>BDC = benzene-1,4-dicarboxylate, terephthalate<br>TED = Triethylenediamine (dabco) | 180℃  | | | |