

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BLIDA 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Option: Matériaux et Produits Organiques Industriels

THEME

Silylation d'alcool polyvinylique .Application en pervaporation

Présenté par:

M^{elle} Abdennebi Djahida

Proposé et dirigé par :

Pr.Sâad Moulay

M^{me} .Hassiba Benguergoura

Promotion 2013/2014

Remerciement

J'aimerais en premier lieu remercier mon dieu ALLAH qui m'a donné la volonté et le courage pour la réalisation de ce travail.

Je remercie également mes professeurs pour la qualité de l'enseignement.

Je tiens sincèrement à remercier mon promoteur **Professeur MOULAY.SAAD** d'avoir accepté la charge d'encadrer ce travail, et pour ses précieux conseils.

Mes vifs remerciements vont au **M^{me}BENQUERGUOURA HASSIBA**, Pour sa patience, son encouragement, ses remarques pertinentes et ses critiques enrichissantes.

Je remercie **Mr: BELLAL** et l'équipe du laboratoire du département de la chimie à la faculté des sciences pour m'avoir aidé à réaliser ce travail.

Je remercie les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font de juger mon travail.

Je remercie chaleureusement **Monsieur A.SIDALI** pour son réconfort dans les moments difficiles et pour ses encouragements.

En fin, j'adresse mes remerciements à tous mes proches amis qui m'ont toujours soutenue et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie mon petit travail à :

Mes chers parents qui m'ont soutenu durant tout mon trajet d'étude et qui étaient toujours là pour me donner des conseils et me guider vers le chemin droit

Ma petite sœur : Meriem

Mes deux frères

A mes tantes

Mes cousins et mes cousines

Les familles : Abdennebi , Saifi , Arrache, Laibe, Benaissa, Meddah,
Bouhamla

Et surtout a mes chères amies: Bakir Zohra, Toumbar Oumayma

A tout mes amis de département de génie des procédés

Radhia, Zineb, Meriem, Saida , Hamza

Djahida

Abstract

Our job is to prepare dense membranes by crosslinking followed by silylation of polyvinyl alcohol to use to split the water / ethanol mixture by pervaporation.

We want to make the insoluble membrane and increase the hydrophobicity of the polyvinyl alcohol, the membrane thus obtained was characterized by infrared spectroscopy, solubility test and swelling test followed by an examination of the performance of the membrane in pervaporation.

Keywords: polyvinyl alcohol; water-ethanol mixture; membrane; pervaporation; crosslinking; silylation.

ملخص

عملنا ينطوي على إعداد أغشية غير نافذة من قبل بوي فنيل كحول بواسطة تشابك و سليلسيون (silylation) لاستخدامها في تصفية ليط ماء / الايثانول

نحن نريد أن نجعل غشاء غير قابلة لذوبان وزيادة الامائية لكحول بوي فنيل .

وقد قمنا بتحليل غشاء تحليل طيفي بالأعة تحت حمراء و تبار قابلية لذوبان و الا تبارات من الانتفاخ يعقبه فحص أداء غشاء في تقنية فصل.

كلمات رئيسية : كحول بوي فنيل ; ليط ماء ; الايثانول ; غشاء ; تشابك ; سليلسيون (silylation) ; تقنية فصل .

Résumé :

Notre travail consiste à préparer des membranes denses par une réticulation suivie d'une silylation du alcool polyvinylique, en vue de leur utilisation pour fractionner le mélange eau/éthanol par pervaporation.

Nous voulons rendre la membrane insoluble et d'augmenter la hydrophobicité de l'alcool polyvinylique, la membrane ainsi obtenue est caractérisée par spectroscopie infrarouge, test de solubilité et le test de gonflement suivi de l'examen des performances de cette membrane en pervaporation.

Mots-clés : alcool polyvinylique ; mélange eau-éthanol ; membrane ; pervaporation ; réticulation ; silylation.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des équations	
Abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I La pervaporation	
I.1.La pervaporation.....	3
I.2.Historique.....	3
I.3.Le principe.....	6
I.4. Caractérisation du transfert pervaporatif.....	6
I.4.1.Le flux de matière	6
I.4.2. La sélectivité	7
I.5. Les paramètres influençant la pervaporation.....	7
I.5.1. La température.....	8
I.5.2. Pression en aval de la membrane	8
I.5.3.Epaisseur de la membrane	8
I.6. Mécanisme du transfert en pervaporation	8
I.7. Les membranes en pervaporation	9
I.8. Morphologie des membranes en pervaporation.....	10
I.9.Application de la pervaporation	11
I.10. Déshydratation de solvants organiques par pervaporation.....	12
I.11. Déshydratation des alcools.....	14
I.12. Les avantages et les limitations de la pervaporation.....	15
I.12.1.Les avantages.....	15
I.12.2.Les limitations.....	16

Chapitre II Notions sur le polyvinyle alcool (PVA)

II.1. Alcool polyvinylique (PVA).....	18
II.2. Historique d'alcool polyvinylique (PVA).....	18
II.3. Obtention du polyvinyle alcool (PVA).....	19
II.3.1. Transestérification/ Saponification.....	20
II.3.2. Hydrolyse.....	20
II.3.3. Aminolyse.....	21
II.4. Les propriétés et applications du polyvinyle alcool.....	22
II.5. Types de modification (réticulation) du polyvinyle alcool.....	23
II.5.1. La réticulation du polyvinyle alcool par irradiation.....	23
II.5.2. La réticulation physique du polyvinyle alcool.....	24
II.5.3. La réticulation chimique du polyvinyle alcool.....	24
II.6. Les agents de réticulation.....	24
II.7. Des membranes à base de PVA en pervaporation	27

Chapitre III Matériels et méthodes

III.1. produits utilisés.....	31
III.1.1. Polymère.....	31
III.1.1.1. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique.....	31
III.1.2. Agent de réticulation.....	33
III.1.3. Agent de la silylation.....	34
III.1.4. Solvants utilisés.....	34
III.2. Réaction de réticulation.....	35

III.2.1. Mode Opérateur.....	35
III.2.2. La réaction	36
III.3. La silylation.....	36
III.3.1. Mode Opérateur.....	36
III.3.2. La réaction	36
III.4. Caractérisation des membranes	37
III.4.1. Spectroscopie infrarouge	37
III.4.2. Teste de solubilité.....	37
III.4.3. Etude du gonflement.....	37
III.5. Essai de pervaporation.....	38

Chapitre IV Résultats et discussion

IV.1. Les valeurs expérimentales obtenues pour les propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinyle.....	40
IV.2. Caractérisation de la membrane.....	41
IV.2.1. Testes de solubilités.....	41
IV.2.2. Spectroscopie infrarouge.....	41
IV.2.3. Caractérisation spectrale du PVA modifié.....	42
IV.2.4. Mesure de sorption.....	47
IV.3. Application de la technique de pervaporation.....	49
A/ Description de la cellule de pervaporation.....	49
B/ Description de la station de pervaporation	49
C/ Fractionnement du mélange eau/ éthanol par pervaporation.....	51
D/ Mesure de l'indice de réfraction.....	51
Conclusion Générale	54

Référence bibliographique

Annexe

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique de pervaporation	3
Figure I.2 : Principe de la pervaporation.....	6
Figure I.3 : Représentation schématique de mécanisme de transfert en pervaporation.....	9
Figure I.4 : Représentation schématique de trois types de structure de membrane différents.....	11
Figure II.1 : La structure chimique de polyvinyle Alcool	18
Figure II.2 : Tautomérisation du vinyle en acétaldéhyde.....	19
Figure II.3 : Préparation du polyvinyle alcool par transestérification /saponification.....	20
Figure II.4 : Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse.....	20
Figure II.5 : Préparation du polyvinyle alcool par aminolyse.....	21
Figure II.6 : Structure chimique du polyvinylique alcool (PVA).....	21
Figure III.1 : Diagramme de la modification chimique de PVOH.....	30
Figure III.2 : Structure du poly (alcool vinylique) PVA	31
Figure III.3 : Structure du glutaraldéhyde GA.....	33
Figure III.4 : Réticulation du PVA par le glutaraldéhyde.....	36
Figure III.5 : la silylation de PVOH par le chlorure de triméthylsilane (TMCS)	36
Figure IV.1 : Spectre infrarouge du polyvinyle alcool (PVA) pur de référence.....	42
Figure IV.2 : Spectre infrarouge du PVA non réticulé	44
Figure IV.3 : Spectre infrarouge pour PVA réticulé par le GA	45
Figure IV.4 : Spectre infrarouge pour le PVA silylé	46

Figure IV.5 : Variation du taux de gonflement du PVOH réticulé dans les mélange eau/ éthanol en fonction du temps à différents pourcentages massique en éthanol à 25°C.....	48
Figure IV.6 : Variation du taux de gonflement du PVOH réticulé et sylilé dans les mélange eau/ éthanol en fonction du temps à différents pourcentages massique en éthanol à 25°C.....	49
Figure IV.7 : Représentation de la cellule de pervaporation.....	50
Figure IV.8 : Représentation schématique de la station de pervaporation.....	50
Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage de mélange eau-éthanol à différentes composition en éthanol.....	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Unités de pervaporation GFT implantées dans le monde entre 1982 et 1996 (Informations communiquées par la société GFT).....	5
Tableau I. 2 : Classification des méthodes de pervaporation selon les différents types de mélanges binaires à séparer et selon les différents types de membranes.....	12
Tableau I .3 : PV déshydratation de l'éthanol à travers différents membrane polymère.....	15
Tableau II .1 : Effet du degré d'hydrolyse de la masse molaire sur les propriétés du polyvinyle alcool.....	22
Tableau II .2 : Des agents de réticulation et des techniques de réticulation utilisés pour le PVA	26
Tableau II .3 : Propriétés des membranes de PVA	28
Tableau III .1 : Caractéristiques du chlorure de triméthyl silane	34
Tableau III .2 : Solvants utilisés	35
Tableau IV .1: les valeurs expérimentales obtenues pour les propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique	40
Tableau IV.2 : Les propriétés de solubilité du PVOH modifie	41
Tableau IV.3 : Bandes caractéristiques les plus importantes du PVA.....	42
Tableau IV.4: Modes de vibration et des fréquences de la bande de PVA réticulé avec du glutaraldéhyde.....	43

Liste des équations

Equation I.1 : Flux de matière traversant une membrane	7
Equation I.2 : Facteur de séparation correspondant à la pervaporation	7
Equation I.3 : Facteur d'enrichissement correspondant à la pervaporation	7
Equation I.4 : Flux de pervaporation en fonction de température.....	8
Equation III.1 : Facteur de normalité	32
Equation III.2 : Indice d'ester.....	32
Equation III.3 : Taux d'acétyle résiduel.....	33
Equation III.4 : Taux d'hydrolyse.....	34
Equation III.5 : Taux de gonflement.....	35
Equation III.6 : Coefficient de séparation.....	38
Equation IV.1 : Pourcentage d'élimination	51

Liste des abréviations

COV : composés organiques volatils

DMF : N, N diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

GA : glutaraldéhyde

GFT : Société de technologie de séparation

HCL : acide chlorhydrique

KOH : hydroxyde de potassium

PAA : polyacide acrylique

PAN : poly acrylonitrile

PEI : polyéthylèneimine

PS : polysulfone

PVA : Alcool polyvinylique

PVAc : poly (acétate de vinyle)

PVEst : poly (vinyle ester)

SC : sulfate de cellulose

TMCS : triméthylchlorosilane

Introduction générale

Introduction générale

Introduction Générale

La production d'alcool anhydre à partir de milieux de fermentation constitue une option principale pour accroître l'approvisionnement en carburant liquide. La mise en œuvre d'un tel procédé à l'échelle industrielle demeure assujettie aux coûts de séparation et de purification de l'alcool éthylique à partir de milieux fortement dilués.

Dans le procédé classique, le milieu de fermentation (5 à 10% d'alcool) est distillé sous pression atmosphérique après clarification. La distillation sous pression atmosphérique produit un azéotrope contenant 5% d'eau. Pour être utilisable dans le carburant, défini comme étant le mélange essence-alcool éthylique), cet azéotrope doit être déshydraté par distillation en présence d'un tiers constituant, et ce jusqu'à l'obtention d'une pureté supérieure ou égale à 99.5%. La technique de purification conventionnelle nécessite une énergie primaire avoisinant 4,900 kcal/kg d'alcool. La phase de séparation représente environ 75% de l'énergie de combustion potentielle contenue dans l'alcool. L'énergie indispensable à la production, au transport et à la fermentation des matières premières sont également incontournables dans les bilans énergétiques. La mise au point de procédés faiblement nécessiteux en énergie s'avère primordiale au développement de cette source singulièrement énergétique.

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

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

Comparée au procédé conventionnel de distillation, la pervaporation permet donc une substantielle économie d'énergie tout en exigeant un moindre coût d'investissement. La membrane sélectionnée est habituellement à base de polymères plus ou moins réticulée et supportée par un matériau poreux.

Introduction générale

Cette technique se distingue des autres procédés à membrane par le fait qu'elle implique un changement d'état physique d'une partie de la matière à traiter. Néanmoins il est indispensable de maîtriser l'ensemble des paramètres physiques, chimiques et dynamiques liés aux membranes pour aboutir à un procédé performant.

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

Dans cette étude, le procédé de pervaporation à travers des membranes à base de PVA réticulées par le glutaraldéhyde et silylées en exposant ces membranes au triméthylchlorosilane TMCS est utilisé pour la déshydratation de l'éthanol à partir d'un mélange à composition azéotropique (10 % en masse d'eau).

Nous avons organisé notre mémoire en quatre chapitres principaux :

Dans le premier chapitre nous décrirons la technique de pervaporation ainsi que ces principales applications en l'occurrence la déshydratation des solvants organiques.

Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le polyvinyle alcool PVA du point de vue structure, propriétés, mode d'obtention, les voies de sa réticulation. Le troisième chapitre contient les méthodes expérimentales et de caractérisations utilisées dans ce travail.

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

Chapitre I

La pervaporation

I.1.La pervaporation

La pervaporation est un procédé qui permet le fractionnement en continu des mélanges liquides, généralement binaires. Le mélange A-B est mis en contact avec un film polymérique choisi sur la base de son affinité préférentielle avec l'un des constituants du mélange à traiter. Tandis que le perméat produit en aval de la membrane est continuellement évacué sous forme vapeur, soit à l'aide d'un balayage gazeux, soit en maintenant sous pression réduite le côté aval de la membrane. Le rétentat accumulé sur la face amont est principalement constitué du composé majoritaire purifié. Ce procédé est donc, contrairement aux autres techniques utilisant des membranes, un procédé dans lequel les constituants à séparer subissent un changement d'état. En choisissant correctement la nature du film séparateur, on peut obtenir, pour une composition donnée, des sélectivités supérieures à celle qui peut être réalisée par une simple distillation. Ce qui, en conséquence, diminue d'autant la quantité d'énergie requise pour assurer l'épuration. En outre, la composition pour laquelle la membrane n'est plus sélective est généralement très différente de la composition azéotropique [1].

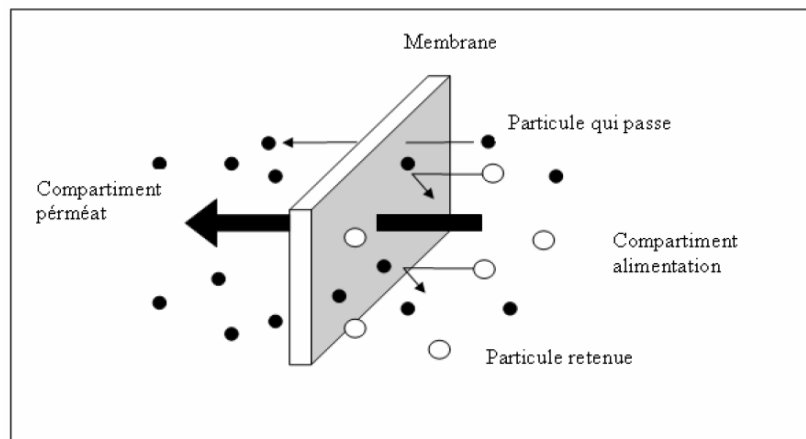


Figure I.1 : Représentation schématique de la pervaporation

I.2.Historique

La pervaporation est une méthode de fractionnement relativement récente. Ce n'est qu'en 1906 que Kahlenberg [2] observe pour la première fois le phénomène élémentaire correspondant, et ce lors de la séparation d'un mélange hydrocarbure-alcool à travers un film de caoutchouc. Le

terme spécifique de "pervaporation" a été proposé en 1917 par Kober [3] lorsqu'il constata le transfert de l'eau à travers un film en nitrate de cellulose.

Par la suite, les travaux effectués sur ce sujet ont permis à la pervaporation de passer du statut de simple phénomène physico-chimique observé pour un système liquide/solide à celui de méthode de fractionnement membranaire d'un mélange liquide.

Au début des années 1960, suite à la mise au point par Loeb et Sourirajan d'une technique de fabrication de membranes asymétriques disposant d'une mince couche dense superficielle, une équipe de recherche de l'American Oil Company (USA) dirigée par Binning va être à l'origine de nombreux brevets et publications portant sur la séparation de mélanges d'hydrocarbures et plus généralement de mélanges d'usage industriel. Cependant, malgré les bonnes qualités de certaines séparations obtenues, l'industrialisation du procédé de pervaporation ne se produira pas à la suite de ces travaux.

Le relais sera alors principalement pris, à partir du milieu des années 1960, par l'équipe dirigée par le Professeur Néel à Nancy qui va développer des études plus fondamentales sur le procédé et montrer l'incidence de la nature des substituants portés par les matériaux polymères sur la séparation réalisée. Ce groupe va aussi établir, par des mesures systématiques et par la modélisation, tout l'intérêt économique du procédé lorsqu'il s'agit d'extraire un composé minoritaire d'un mélange ou lorsqu'il s'agit de déplacer un équilibre en cas de distillation difficile (azéotrope).

Il apparaît alors clairement que la pervaporation constitue une technique complémentaire de la distillation et que, dans certains cas, elle peut même se substituer très avantageusement à ce procédé classique de séparation.

La sensibilité grandissante du monde industriel aux coûts de l'énergie et des matières premières aidant, les premiers pilotes en pervaporation vont être installés à partir de 1982 par la firme allemande GFT (Gesellschaft für Trenntechnik). Installées au Brésil, ces unités avaient pour objectif de montrer la bonne compétitivité économique de la technique de pervaporation lorsqu'elle est utilisée pour déshydrater de l'éthanol, déjà rectifié par distillation, face au procédé de distillation « azéotropique » avec tiers corps .

Tableau I.1: Unités de pervaporation GFT implantées dans le monde entre 1982 et 1996

(Informations communiquées par la société GFT)

Année	Lieu	Production	Capacité (L/j)
1982	Brésil	Ethanol anhydre	1 400
1984	Iran	Ethanol à usage pharmaceutique (94→99,9%)	15 000
	Pays-Bas	Déshydratation de l'isopropanol	100
	Allemagne	Ethanol anhydre	12 000
	Allemagne	Ethanol à usage pharmaceutique (94→99,9%)	2 000
1985	GB	Méthanol, éthanol, isopropanol, acétone, MEK, THF	5 000
	Japon	Ethanol	15 000
	Allemagne	Ethanol, d'isopropanol	250
	Allemagne	Acétone	2 000
1986	GB	Déshydratation de l'isopropanol	6 000
1987	USA	Déshydratation de l'éthanol	10 000
	Allemagne	Déshydratation de solvants	10 000
	Japon	Déshydratation de solvants (88→99,7%)	15 000
1988	France	Déshydratation de l'éthanol (94→99,8%)	150 000
	Japon	Déshydratation de solvants (99,5→99,7%)	4 500
	Japon	Déshydratation de l'éthanol	38 000
1989	France	Déshydratation de l'éthanol	30 000
	Japon	Déshydratation de l'éthanol	4 800
1990	Suisse	Déshydratation d'éther	6 000
	Allemagne	Déshydratation d'acétone (96,5→99,8%)	6 600
1991	Japon	Déshydratation de l'isopropanol	12 600
	Italie	Déshydratation de l'éthanol	12 900
1992	France	Déshydratation de l'isopropanol	7 200
	France	Déshydratation MTBE (97,5→99,87%)	3 600
1993	Japon	Déshydratation d'éther	1 000
	Slovénie	Déshydratation de l'éthanol	5 000
	Allemagne	Déshydratation de l'éthanol	12 300
1994	Inde	Déshydratation de l'isopropanol	12 400
	Hongrie	Déshydratation de l'éthanol (95→99,5%)	30 000
1995	Japon	Déshydratation de l'éthanol (95→99,5%)	7 000
	Italie	Déshydratation de l'éthanol	10 000
1996	France	Déshydratation de l'isopropanol	22 000
	Pays-Bas	Fractionnement d'azéotrope du méthanol	45 000
	USA	Déshydratation de l'isopropanol	45 000

I.3. Principe de la pervaporation

La pervaporation est une méthode qui permet de fractionner les mélanges liquides difficiles à traiter par les procédés conventionnels. Sans se substituer totalement aux méthodes classiques, elle peut les compléter dans un procédé hybride quand elles deviennent inefficaces (cas de la distillation des mélanges azéotropiques). Avec la distillation membranaire, c'est le seul procédé de séparation par membrane, qui fait intervenir un changement d'état au cours de l'opération [4].

La pervaporation [5] consiste à faire circuler un mélange liquide à traiter au contact d'une fine pellicule de polymère perméable dense (dénuée de pores) dont la face opposée est maintenue sous pression réduite afin d'extraire en continu les vapeurs qui la traversent (Figure I.2).

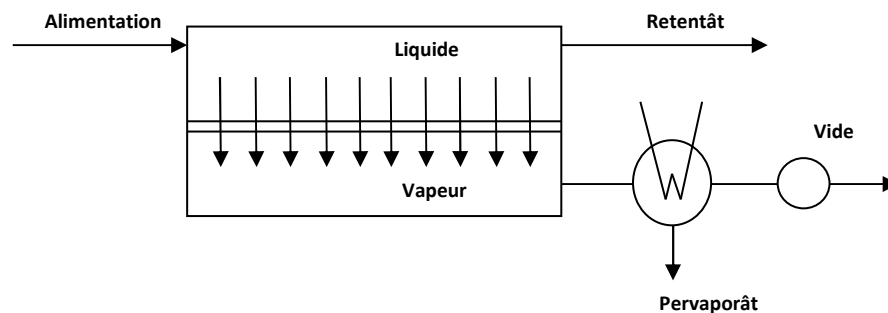


Figure I.2: Principe de la pervaporation

I.4. Caractérisation du transfert pervaporatif

La qualité du transfert est caractérisée par deux grandeurs qui sont le flux de matière traversant la membrane, et la sélectivité de la séparation [6].

I.4.1. Le flux de matière

Le perméat change d'état physique au cours de son transfert à travers la membrane, il convient de caractériser son transport par une densité de flux massique J que l'on exprime en $\text{kg.m}^2\text{h}^{-1}$ et qui augmente avec la température selon la loi d'Arrhenius [7]. Le flux de matière traversant la membrane est défini par le rapport de la quantité de matière transférée par unité de temps et de surface active de membrane [8].

En estimant la quantité de pervaporat (m) recueillie après une durée (t) et connaissant la surface de la membrane (s), on peut déduire le flux comme suit :

$$J = \frac{m}{s t} \quad (\text{I.1})$$

I.4.2. La sélectivité

La sélectivité de la membrane s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré. La forme la plus simple consiste à exprimer la composition du perméat en fonction de celle de la charge notamment lorsque celle-ci est constante [8] .

Par ailleurs, par analogie avec la sélectivité qui est utilisée en distillation ou en perméation gazeuse, le facteur de séparation α est défini selon la relation :

$$\alpha = \frac{c' \cdot (1-c)}{c \cdot (1-c')} \quad (\text{I.2})$$

Autre caractéristique de la sélectivité, le facteur d'enrichissement β qui est égal au rapport des teneurs massiques aval C' , et amont C , de l'espèce préférentiellement transférée

$$\beta = \frac{C'}{C} \quad (\text{I.3})$$

I.5. Les paramètres influençant la pervaporation

Il est évidemment possible de perturber un transfert pervaporatif en changeant les conditions opératoires :

I.5.1. La température

En général, une élévation de la température du mélange traité entraîne un accroissement du flux de pervaporation, et l'on peut représenter sa variation avec la température par la loi d'Arrhenius [9].

$$J = J_0 e^{\frac{-E}{R(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}} \quad (I.4)$$

Avec : J, J₀, les flux de pervaporation à la température T et T₀ respectivement.

I.5.2. Pression en aval de la membrane

La pervaporation est très sensible à toute variation de pression aval. Aptel et Col [10], rapportent qu'une diminution de la pression aval augmente en même temps le flux et la sélectivité de la membrane.

I.5.3. Epaisseur de la membrane

Les différentes études de l'influence de l'épaisseur de la membrane sur ses caractéristiques montrent que le flux de perméat augmente lorsque l'épaisseur de la membrane diminue, tandis que la sélectivité est peu affectée par ce paramètre. Aptel [11] et Binning [12] ont montrés que la vitesse de transfert est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane.

I.6. Mécanisme du transfert en pervaporation

Le transfert pervaporatif implique un système à trois phases: la phase amont (liquide), la membrane et la phase aval (vapeur), chaque molécule franchit l'interface amont, diffuse à travers la membrane puis désorbe à l'interface aval [13].

Le principe de séparation repose sur une différence d'affinité chimique du matériau membranaire envers les divers constituants du mélange. Ce procédé met en jeu l'adsorption puis la diffusion du soluté présent dans la phase liquide à travers la membrane dense, puis sa désorption sous forme vapeur à la face aval de la membrane. Le composé à extraire est vaporisé à travers la membrane, puis collecté à très basse pression dans un récipient sous vide.

Le perméat est ensuite condensé et évacué. La force de transfert est ici la différence des pressions de vapeur du ou des composants perméés entre la face amont et la face aval de la membrane[14].

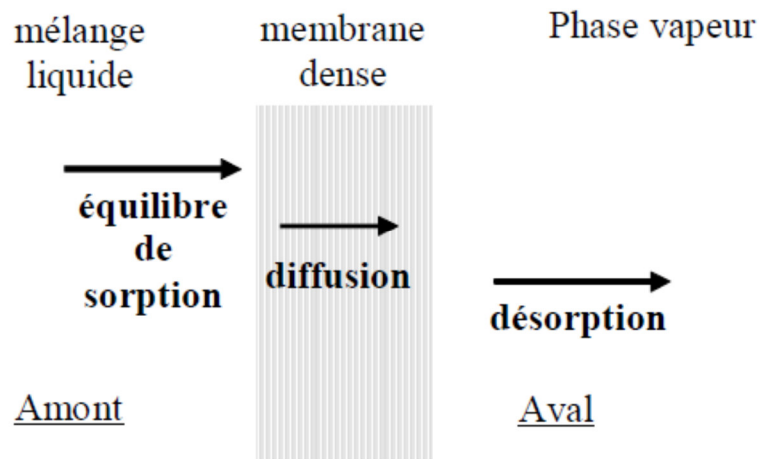


Figure I.3 : Représentation schématique de mécanisme de transféret en pervaporation

I.7. Les membranes en pervaporation

La membrane est définie comme une couche mince semi-perméable qui joue le rôle d'une barrière sélective qui sépare les substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues par la membrane.

Les membranes de pervaporation sont des membranes organiques denses. Elles sont essentiellement de deux types: hydrophiles ou organophiles.

➤ Les membranes hydrophiles :

Ont une forte affinité pour l'eau qui les traverse bien plus facilement que les matières organiques préférentiellement retenues. Elles sont donc utilisées pour déshydrater des solvants organiques.

➤ Les membranes organophiles :

Ont une affinité plus prononcée envers les molécules organiques que pour l'eau, qui dans ce cas, est majoritairement retenue. Elles sont donc plus utilisées pour éliminer les composés organiques de l'eau [15].

I.8. Morphologie des membranes en pervaporation

La conception de membranes appropriées pour une opération de pervaporation est d'une grande importance pour son développement. En général, les membranes utilisées à l'échelle du laboratoire sont toujours homogène et symétrique (Figure I.3.a), car ils sont faciles à mettre en œuvre et possèdent les propriétés de séparation intrinsèques du polymère. Cependant, pour atteindre la viabilité commerciale, les membranes pour des applications à l'échelle industrielle sont préparées sous une forme asymétrique ou composite. Ces deux morphologies offrent une possibilité de faire une barrière avec une couche mince efficace de séparation, ce qui permet un débit élevé tout en conservant une résistance mécanique souhaitable [16].

Les membranes asymétriques sont constituées d'une couche dense mince sur une couche de support poreux du même matériau (Figure I.3.B). Ces membranes sont préparées par la technique d'inversion de phase, où une solution de polymère homogène est coulé sous forme de film mince ou filée en fibres creuses et immergé dans un bain de non-solvant, après avoir effectué un laps de temps court à l'air pour permettre l'évaporation partielle du solvant. La membrane est formée par le remplacement de solvant par le non solvant et la précipitation du polymère [16].

Les membranes composites sont constituées d'une couche de support poreux avec une couche mince dense de polymère appliquée sur celui-ci (Figure I.3.C). La couche supérieure étant un matériau différent du support.

L'utilisation de structures composites offre un moyen pour réduire au minimum le coût de la membrane, en réduisant la quantité du matériau sélectif coûteux. Les membranes composites permettent l'optimisation individuelle des propriétés de la couche active dense et le support poreuse [16]. Par exemple, les membranes pour la perméation de l'eau utilisent une couche de

support, tel qu'un polyester poreux sur lequel est coulé soit du polyacrylonitrile (PAN) ou du polysulfone (PS) [17].

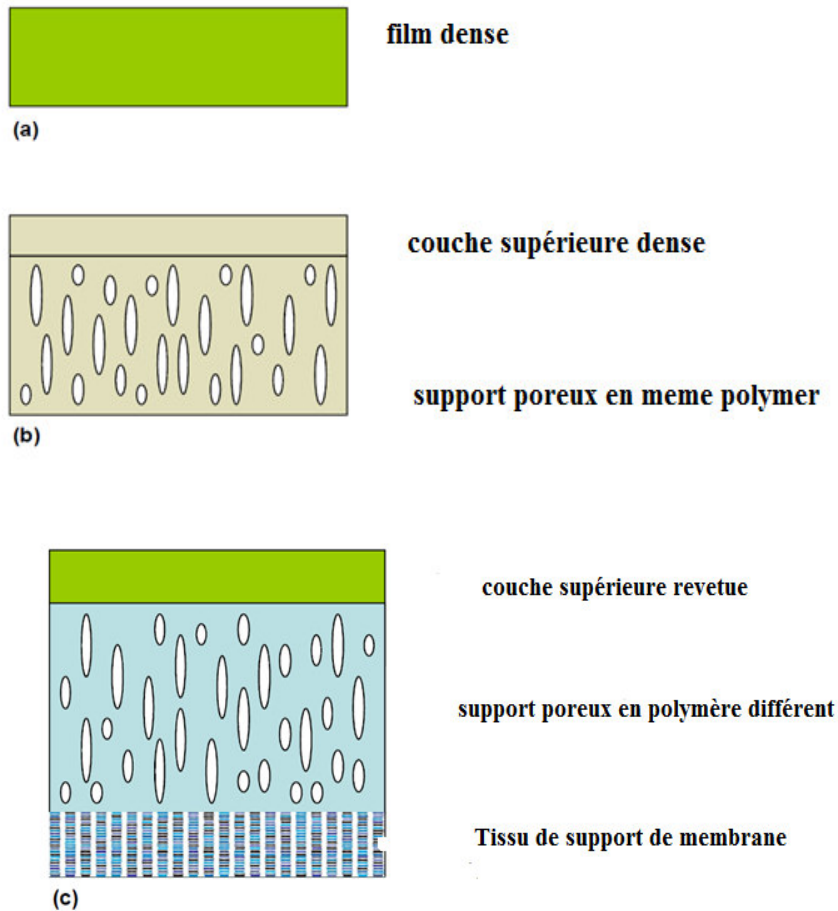


Figure I.3: Représentation schématique de trois types de structure de membrane différents [16].

I.9. Applications de la pervaporation

Il est possible de distinguer deux grands types de mélanges liquides que l'on peut séparer par pervaporation : les mélanges hydroorganiques et les mélanges entièrement organiques. En conséquence, les membranes de pervaporation peuvent être hydrophiles et elles peuvent également être organophiles ou entre eux (membranes organosélectives). Le tableau (I.2) présente cette classification ainsi que le choix du polymère constituant la membrane et quelques applications industrielles.

Tableau I.2: Classification des méthodes de pervaporation selon les différents types de mélanges binaires à séparer et selon les différents types de membranes [18].

Membranes [1, 2]		Mélanges binaires initial [1-3]			Choix du polymère composant la membrane [4]
Type	Exemples industriels	Type	Exemples	Composé minoritaire [4]	
Mélanges hydro-organiques					
Hydrophile	PVA réticulé	Solvants organiques, à déshydrater, contenant une faible proportion d'eau	Esters, éthers, acides, alcools (éthanol et isopropanol), triéthylamine...	L'eau	Polymères très polaire contenant des groupes pouvant interagir avec l'eau par liaisons H, dipôle - dipôle ou interactions ioniques
Hydrophobe	PDMS réticulé PEBA PMOS réticulé	Effluents aqueux chargés en molécules organiques à récupérer	Composés organiques volatils (COV) ex. tétrachloroéthylène...	Le ou les composés organiques	Polymères n'ayant aucun groupe pouvant interagir fortement avec l'eau donc non ou peu polaire
Mélanges organiques					
Organosélectives	Compositions confidentielles	Polaire / Apolaire	Méthanol / Toluène	Le composé polaire	Polymères avec des groupes polaires
			Ethanol / Benzène i-Propanol / Toluène	Le composé apolaire	Polymères avec des groupes apolaires
		Apolaire / Apolaire (Aromatique / Non-aromatique)	Benzène / i-Octane Benzène / n-Heptane Toluène / n-Octane Toluène / n-Heptane Benzène / Cyclohexane Toluène / Cyclohexane	Le composé aromatique	Polymères avec des groupes accepteurs d'électrons π [5] ou contenant des agents de coordination
			Polaire / Polaire (Protique / Aprotique)	Méthanol / MTBE Ethanol / ETBE	Le composé protique

I.10. Déshydratation de solvants organiques par pervaporation

L'essentiel des applications industrielles actuelles de la pervaporation concerne la déshydratation de solutions organiques et notamment, la déshydratation de l'éthanol [19 -20]. Pour la purification de ces produits, la pervaporation ne peut constituer une solution que dans la mesure où les mélanges à traiter contiennent moins de 20% d'eau. Industriellement, séparer des mélanges contenant plus de 20% d'eau exige des surfaces membranaires plus importantes

avec des temps de traitement des mélanges à séparer plus longs. Ceci occasionne des coûts de production élevés qui ne sont plus en faveur des économies d'énergie recherchées par l'industrie.

La déshydratation de solvants organiques (tels que les alcools, les éthers, les acides et cétones) représente le plus grand nombre d'applications de la pervaporation. Les matériaux utilisés dans les premières applications sont des polymères naturels tels que la cellulose et ses dérivées. Par la suite des polymères tels que le polyacide acrylique PAA et le polyvinylalcool PVA, poly acrylonitrile PAN et le nylon 6,6, ont été étudiés principalement en ce qui concerne la déshydratation de l'éthanol. Mais tous ces efforts étaient sans succès, jusqu'à la percée remarquable réalisée par la GFT dans les années 80. Il faudrait rappeler que la première installation pilote de pervaporation a été utilisée pour déshydrater le mélange azéotropique eau/éthanol, installée en France en 1988 avec une capacité de production journalière en éthanol de 15 m³. Depuis le succès réalisé par les membranes GFT obtenues par réticulation du PVA sur un support PAN, plusieurs autres matériaux hydrophiles ont été étudiés, tel que les alginates de sodium, la chitosane, polyéthylèneimine (PEI), sulfate de cellulose (CS), et les zéolites synthétiques [21].

Les études effectuées en ce qui concerne la déshydratation des solvants ont permis de comprendre et de connaître, les caractères principaux que doivent posséder les matériaux membranaires pour permettre la séparation des mélanges de solvants eau/alcool. De ces travaux précurseurs, il en ressort des conclusions simples mais importantes pour saisir les phénomènes qui se produisent lors de la pervaporation. Ainsi :

1) Au contact d'un mélange liquide, un matériau polymère peut gonfler plus ou moins

selon la composition du mélange et ses affinités avec le polymère. Si la sorption du liquide à travers le film polymère est importante, la perméabilité du film l'est aussi, mais la conséquence est une sélectivité souvent limitée.

2) Le film polymère qui sorbe préférentiellement un des composés, quand celui-ci est pur, est généralement plus perméable aussi à ce composé. Cette perméabilité dépend des affinités du composé avec la couche active et de la diffusion de ce composé à travers cette couche.

3) La diffusion de chaque espèce du mélange dépend de facteurs physiques comme la taille et la forme des molécules, mais aussi de facteurs d'affinités physico-chimiques, comme

les interactions entre les solutés et les chaînes macromoléculaires, et les interactions entre les deux solutés du mélange; cependant l'importance relative de ces facteurs sur la diffusion des perméants est très difficile à quantifier. Par exemple, en présence d'un matériau membranaire peu cristallin, les chaînes de polymères enchevêtrées sont en mouvement continu au-dessus de sa température de transition vitreuse, tandis qu'en présence d'un polymère plus cristallin, le matériau est plutôt rigide.

4) Les films polymères avec des sites de base de Lewis sont très efficaces pour séparer des mélanges où l'un des composants est un donneur de proton. Le résultat est meilleur si le second composant n'a pas d'interaction attractive avec le premier composant ou avec le film [22]. Ainsi la solubilité de solvants comme l'eau, les alcools, le chloroforme, à travers les films, est aidée par la présence de fonctions basiques (comme celles présentes sur la pyrrolidinone) qui favorisent la formation de liaisons hydrogènes entre le solvant et le film polymère. Peu d'études existent sur la séparation par pervaporation de mélanges eau/solvants organiques autres que les alcools. Mais de manière générale, la séparation par pervaporation des mélanges eau/solvant organique, est facilitée par le fait que la taille de la molécule d'eau est petite par-rapport à celle des molécules de solvant : en plus des affinités eau/polymère, la diffusion de l' eau à travers les films est facilitée.

I.11. Déshydratation des alcools

Il existe actuellement sur le marché plusieurs membranes qui pourraient permettre d'extraire efficacement l'eau d'un mélange riche en alcool. La meilleure membrane serait celle fabriquée par G.F.T. et étudiée par Soukup, 1983[23]. Dans ces conditions, il serait doublement avantageux d'utiliser la pervaporation pour déshydrater l'alcool. Tout d'abord, la sélectivité est faible pour la distillation dans ce domaine de concentration, tandis que l'on extrait un perméat

À plus de 90 % en eau à travers les meilleures membranes. Ensuite, le rétentat liquide est constitué d'alcool pratiquement pur dont on peut très facilement ajuster la teneur en fixant la surface de membrane (ou le temps de séjour). De plus, la déshydratation pourrait se faire en une seule étape et à faible coût énergétique. Rappelons qu'au voisinage de la composition sub-azéotrope (entre 90 et 95,5% d'alcool), la sélectivité de la distillation est très faible, ce qui implique une consommation énergétique élevée au niveau du bouilleur pour enlever 5 % d'eau du mélange. En outre, dans la zone post-azéotrope, le recours nécessaire à la distillation

azéotropique ternaire est également onéreux à cause de la proportion importante du tiers constituant qu'il faut vaporiser [24].

Les principales applications de la pervaporation dans le domaine de la déshydratation des alcools concernent surtout l'éthanol, tel qu'on le voit sur le tableau suivant :

Tableau I.3 : PV déshydratation de l'éthanol à travers différents membrane polymère [25]

Polymer	Feed, wt% water	Temp., °C	Separation factor	Flux, g/m ² h	Reference
Regenerated cellulose	50	45	5.0	2060	[4,47]
Cellulose acetate	4	60	5.9	200	[4]
Teflon-g-polyvinylpyrrolidone	4	25	2.9	2200	[50]
Perfluorinated polymer on PAN support	1.3	50	387	1650	[5]
Nafion-H ⁺	4	70	2.5	5000	[36]
Polyacrylonitrile-polyvinylpyrrolidone	4	20	3.2	2200	[51]
Poly(maleimide-co-acrylonitrile)	15	15	33	8	[52]
Poly(acrylic acid-co-acrylonitrile)	18	15	877	13	[53]
Polystyrene	4	40	101	5	[54]
Poly(vinyl chloride)	4	40	63	3	[55]
Alginic acid	4	40	8.8	48	[56]
	5	60	13	2800	[37]
Chitosan	4	40	2208	4	[16]
Chitosan acetate salt	4	40	2556	2	[21]
Chitosan/glutaraldehyde	4	40	202	7	[21]
PVA/25% TEOS, annealed at 160 °C	15	40	329	5	[4]
PVA/25% TEOS, annealed at 130 °C	15	40	893	4	[4]

Plusieurs membranes commerciales pour la déshydratation de l'alcool ont été développées depuis les années 1980, venant de l'intérêt pour la production d'éthanol pur en tant que combustible liquide alternatif, où PV peut être utilisé pour déshydrater azéotropes des mélanges éthanol / eau [26]. L'efficacité atteinte est entièrement due à la sélectivité des membranes utilisées, qui est beaucoup plus perméable à l'eau que de l'éthanol. Plus de 100 usines de déshydratation de l'éthanol ont été installées, la plus grande transformation 5000 kg / h [27].

I.12. Les avantages et les limitations de la pervaporation

I.12.1. Les avantages

Les avantages des procédés de séparation membranaire sur d'autres procédés de séparation sont :

- Une séparation à température modérée, ce qui est particulièrement intéressant vis-à-vis des composés thermosensibles traités surtout en agroalimentaire et biotechnologies.
- Une absence de changement de phase donc une moindre dépense énergétique comparée à des opérations comme la distillation ou l'évaporation.
- Accumulation nulle de constituants dans la membrane, d'où un fonctionnement quasiment en continu, n'ayant pas besoin de cycle de régénération comme en échange d'ins. des arrêts sont cependant nécessaires pour le nettoyage périodique des membranes.

I.12.2. Les limitations

En plus des limitations inhérentes des différentes méthodes de séparation membranaires, la pervaporation souffre encore des limitations suivantes :

- Le procédé nécessite un renouvellement périodique de la membrane[28] .
- Le marché des membranes de pervaporation est petit et il n'existe pas de membrane pour tous les types de mélanges et surtout on ne peut pas mettre au point de manière rentable une membrane pour un mélange qui n'a pas de débouché industriel important.
- Une étude spécifique est nécessaire pour obtenir les bons paramètres opératoires.

Chapitre II

Notions sur le polyvinyle alcool (PVA)

II.1. Alcool polyvinylique (PVA)

Le poly (alcool vinylique) de structure $-(\text{CH}_2\text{-CHOH})_n-$, désigné par PVOH, est un polymère hydrosoluble très utilisé, obtenu par hydrolyse directe du poly (acétate de vinyle) (PVAc).

C'est un des rares polymères vinyliques qui soient biodégradables. Cet alcool est un polymère synthétique largement développé est utilisé pour des applications industrielles (stabilisant pour les suspensions colloïdales, adhésif, agent d'encollage et de revêtement dans les industries du textile et du papier [29])

Le terme « alcool polyvinylique » recouvre une famille de polymères dont le point commun est de contenir en proportion généralement élevée le motif élémentaire $(\text{CH}_2\text{-CHOH})$. Le monomère correspondant, l'alcool vinylique, est inconnu en tant que molécule stable : c'est la forme tautomère de l'acétaldéhyde. Le polymère est obtenu par saponification ou alcoololyse d'un ester polyvinylique. Il est difficile d'obtenir un taux d'hydrolyse de 100% correspondant à l'alcool polyvinylique pur. Il faut répéter la saponification au risque d'obtenir un produit sensiblement dégradé, coloré.

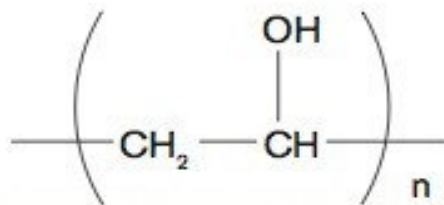


Figure II.1 : la structure chimique de polyvinyl alcool

II.2. Historique d'alcool polyvinylique (PVA)

L'alcool polyvinylique a été découvert en 1924 par les scientifiques allemands Hermann et Haehmel. C'est un polymère semi cristallin, synthétique, biodégradable d'origine pétrolière. Il est soluble dans certains solvants tels que l'eau [30], le N, N diméthylformamide (DMF) [31], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [32 ; 33] et dans le système de solvants DMSO/DMF [34].

Sa linéarité permet aux molécules polyvinylique alcool de s'aligner par des liaisons hydrogènes ce qui lui confère des propriétés filmogènes et adhésives excellentes [35]. Cependant, les propriétés physiques du PVA dépendent généralement de la méthode de préparation comme les autres polymères [36].

II.3.Obtention du polyvinyle alcool (PVA)

Le polyvinyle alcool ne peut pas être synthétisé directement à partir de son monomère vinyle alcool, cela est dû à l'instabilité du vinyle alcool qui se tautomérise en acétaldéhyde plus stable [34] (figure II.1).

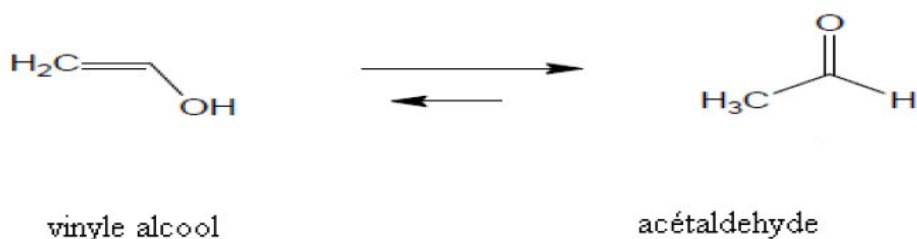


Figure II.2 : Tautomérisation du vinyle alcool en acétaldéhyde (37).

Le polyvinyle alcool est souvent synthétisé en deux étapes : La première étape, implique la synthèse du poly (vinyle ester) (PVEst) approprié et la deuxième étape consiste en l'hydrolyse du PVEst au PVA. Le PVEst est transformé en PVA par différentes techniques : transestérification/saponification (figure II.3), hydrolyse (figure II.4) et aminolyse (figure II.5). La saponification et l'hydrolyse peuvent utiliser soit des catalyseurs basiques tels que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, soit des catalyseurs acides tels que l'acide sulfurique [37].

II.3.1. Transestérification/ Saponification :

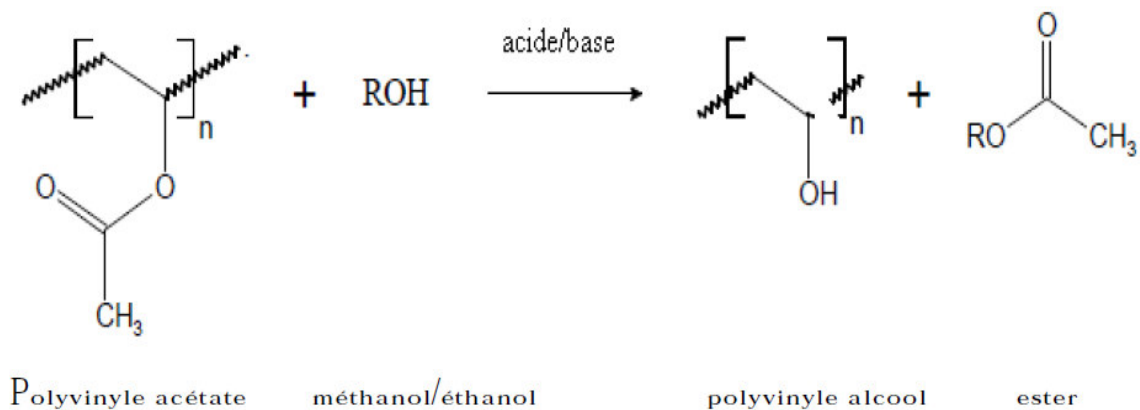


Figure II.3 : Préparation du polyvinyle alcool par transestérification/saponification [37].

II.3.2. Hydrolyse :

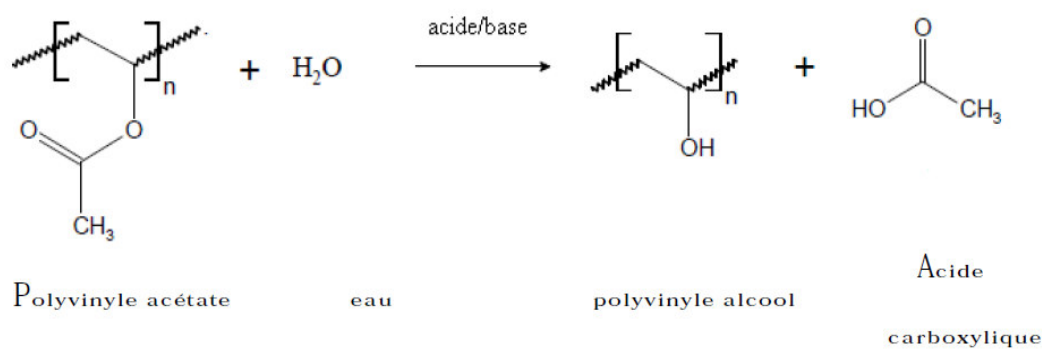


Figure II.4 : Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse.

II.3.3. Aminolyse :

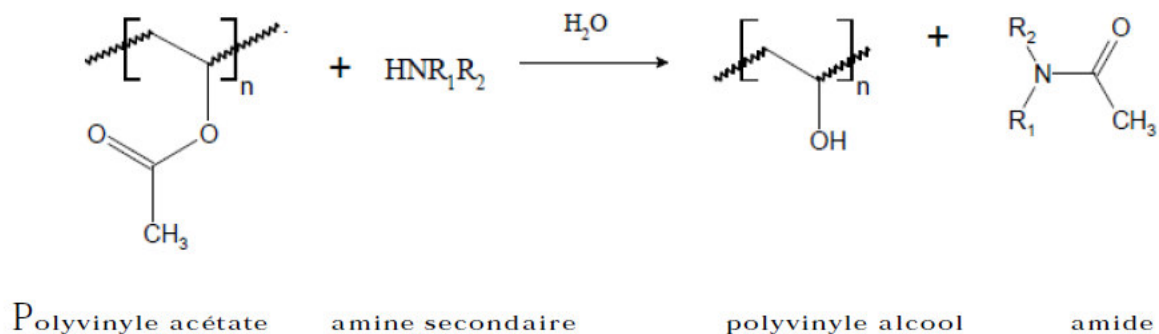


Figure II.5 : Préparation du polyvinyle alcool par aminolyse [37].

Industriellement, le polyvinyle alcool est obtenu par l'hydrolyse du PVA_C synthétisé par polymérisation radicalaire en masse [38], en solution [39,40] ou en suspension [41]. Comme la majorité des polymères synthétisés par un mécanisme de polymérisation radicalaire, le PVA présente une structure atactique (les groupements hydroxyles ont une orientation aléatoire). En fonction du degré d'hydrolyse une certaine quantité du groupement acétate peut rester liée à la chaîne du polymère (figure II.6).

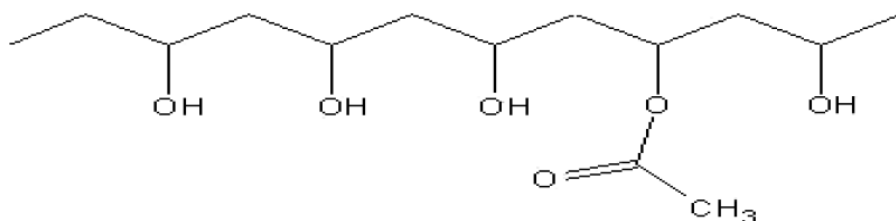


Figure II.6 : Structure chimique du polyvinyle alcool (PVA).

II.4. Les propriétés et applications du polyvinyle alcool

Les propriétés du PVA varient en fonction de la méthode de préparation du polyvinyle acétate (PVAc) par polymérisation en masse, en solution ou bien en émulsion/suspension. Le type de monomère utilisé influe aussi sur les propriétés du PVA. Le mélange divinyle, éthers et esters du vinyle ont été utilisés dans la synthèse du PVA. Comme les esters du vinyle sont moins coûteux, leur polymérisation est relativement économique comparé aux composés du divinyle et les éthers du vinyle, ils sont les plus utilisés [37].

L'application du polymère est en rapport avec sa structure. Le PVA est un polymère de poly hydroxyle (avec une structure 1,3 glycol) capable de faire des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires [37]. Son caractère hydrophile fait du polyvinyle alcool, une bonne barrière aux huiles, aux graisses et aux solvants organiques. Ils possèdent également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes. Il est caractérisé par une faible perméabilité aux gaz comme à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Malgré son origine pétrolière, la présence des groupements hydroxyles rend le polyvinyle alcool biodégradable [42-43]. Le polyvinyle alcool est caractérisé principalement par sa masse molaire et par son degré d'hydrolyse qui influent sur ses propriétés (tableau II.1)

Tableau II.1 : Effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du polyvinyle alcool [44].

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

Grâce à ses propriétés diverses, le polyvinyle alcool trouve de larges applications dans l'emballage [45], dans le domaine biomédical [46], en tant que membrane [47,48], comme des films [49-50] et dans la séparation de polyuréthane [51-52]. Cependant, à cause de son hydrophobicité élevée, le PVA nécessite une modification pour améliorer ses performances et étendre ainsi son application dans le domaine des composites [53].

II.5.Types de modification (réticulation) du polyvinyle alcool

La modification est un outil puissant pour obtenir des polymères avec des propriétés mécaniques et stabilité thermique améliorées [54], et pour augmenter ainsi leurs applications [55]. La modification du polyvinyle alcool par réticulation rend ce polymère insoluble dans certains solvants tels que l'eau. Il existe différentes techniques de réticulation du PVA : Réticulation par irradiation [56-57], réticulation physique [57-58] et réticulation chimique [30, 34,47, 51, 59, 57,55-60].

II.5.1.La réticulation du polyvinyle alcool par irradiation

La réticulation des polymères sous rayonnement va transformer un réseau linéaire de chaînes polymères en un réseau tridimensionnel par pontage direct des atomes de carbone entre eux, provoquant une augmentation du taux de ramification et donc du poids moléculaire moyen du polymère. La réticulation modifie de manière conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère. Elle lui confère des propriétés d'insolubilité, d'infusibilité, une très nette amélioration de sa stabilité dimensionnelle en température et une durée de vie plus levée [61].

La réticulation de polyvinyle alcool par irradiation est effectuée en utilisant les rayons gamma produits par la décomposition du cobalt (^{60}Co). Sous l'effet de l'irradiation, le polymère absorbe l'énergie et forme ainsi des radicaux via la rupture homolytique d'une liaison faible (exemple : la liaison alpha C-H du groupement hydroxyle). Par la suite, ces radicaux se combinent pour former un réseau tridimensionnel [37].

Le polymère réticulé par irradiation trouve son application dans le domaine biomédical [56], car cette méthode ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur ou/et d'additifs. Cependant, cette réticulation est accompagnée par la dégradation du polymère [37].

II.5.2.La réticulation physique du polyvinyle alcool

La congélation et la décongélation est la méthode la plus utilisée pour la réticulation physique du polyvinyle alcool [57-58]. La répétition du cycle gel-dégel de la solution du PVA donne lieu à la formation des zones cristallines, ce qui rend le polyvinyle alcool insoluble dans l'eau [37].

II.5.3.La réticulation chimique du polyvinyle alcool

Plusieurs travaux ont traité la réticulation chimique du polyvinyle alcool avec des agents multifonctionnels tels que les dialdéhydes [57,62], les acides dicarboxyliques [57-63], les dianhydrides [57-64] et les diisocyanates [51-52,67-66,60], capables de réagir avec les groupements hydroxyles pour obtenir un réseau tridimensionnel dans le PVA [66-67,68].

Le polyvinyle alcool subit une estérification avec les acides dicarboxyliques et les dianhydrides, une acétylation avec les dialdéhydes et les liaisons carbamates (uréthanes) formées avec les diisocyanates. La réaction en général entre le polyol et un isocyanate peut dépendre des conditions de la réaction telles que : le rapport stœchiométrique NCO/OH, le type de l'isocyanate et type de polyol utilisé.

La modification du polyvinyle alcool avec un isocyanate fait l'objet de nombreuses études. D'après M.Krumova et al [65], le PVA peut être utilisé au lieu des polyols dans la synthèse des polyuréthanes. Pour C. Brosse et al [69], la modification chimique du PVA avec un diisocyanate est assimilée au polyuréthane ramifié par opposition aux polyuréthanes linéaires classiques.

II.6.Les agents de réticulation

Les membranes de PVA ont été spécialement adaptées aux procédures de déshydratation. Une large gamme d'agents de réticulation tels que les dialdéhydes [70,71]. Les acides dicarboxyliques [72], et les dianhydrides [73] ont été utilisés dans la fabrication des membranes de PVA. Parmi les différents réactifs de réticulation, l'acide carboxylique a reçu le plus d'attention. En plus de la structure du réseau résultant de la réticulation du PVA, la

matrice résultante peut également avoir des groupes carboxyliques n'ayant pas réagi, qui confèrent une sélectivité spécifique à la membrane [74], dont voici quelques exemples :

- **Acide maléique $C_4O_4H_4$**

La réticulation du PVA avec de l'acide maléique ou l'acide citrique a été utilisée pour préparer des membranes pour des études de perméation de l'eau et des mélanges d'alcools aliphatiques inférieurs [75]. L'acide citrique a un comportement plus sélectif que l'acide maléique, avec la sélectivité étant la plus élevée pour l'eau-isopropanol et systèmes isobutanol-eau. Cela a été expliqué par la cristallinité inférieure des membranes PVA réticulé par l'acide citrique. On croyait que plus le degré de réticulation augmente entraînant une baisse de cristallinité plus la structure devenait plus compacte. En conséquence, la sélectivité augmente. Pour le système eau-éthanol par exemple, la sélectivité était de 80 495 et le flux g/m^2h pour une solution aqueuse à 30% à 30 °C.

- **L'acide fumarique**

L'acide fumarique, $trans-HO_2C-CH = CH-CO_2H$, a été employé en tant qu'agent de réticulation à raison de 0,05 mole par mole de PVA dans les membranes multicouches formés sur une membrane de support de polyacrylonitrile [76]. Dans la pervaporation de 20% en poids d'eau dans de l'éthanol, les facteurs de séparation ont varié de 779 à 211 sur toute la plage de température d'alimentation de 60 à 100°C, et les flux de 217 à 1511 g/m^2h . L'augmentation du volume libre de la matrice du polymère, la différence de mobilité des pénétrants le taux de gonflement important de l'eau, à haute température sont les raisons de l'augmentation du flux et de la diminution du facteur de séparation.

- **Glutaraldéhyde**

La déshydratation de l'éthanol ainsi que d'autres mélanges alcool / eau a étaient explorés avec des membranes de PVA réticulé par le glutaraldéhyde [77]. A 30 ° C, et pour une teneur en eau égale à 10% en poids dans des mélanges eau/éthanol, un flux de 50 g / m^2h est obtenu, et 130 g / m^2h lorsque la teneur en eau était de 20% en poids. Les facteurs de séparation correspondante étaient de 180 et 150, le flux augmente avec la teneur en eau, tandis que l'inverse est observé en ce qui concerne le facteur de séparation. Le flux augmente aussi avec

la température de la charge, mais le facteur de séparation a été abaissé. Les membranes PVA réticulées avec le glutaraldéhyde ont été étudiées en termes de flux et de sélectivité pour le fractionnement des mélanges eau/éthanol, plus les membranes sont réticulées, moins elles gonflent et donc les flux observés sont faibles, mais les sélectivités plus élevées [78]. Les détails sont donnés dans le tableau II.2. Les membranes réticulées sont moins hydrophiles, puisque les groupes OH ont été consommés dans la réaction de réticulation et les membranes sont plus rigides en raison du mouvement réduit des chaînes macromoléculaires [78].

Le tableau II.2 présente les différents types d'agents de réticulation chimiques utilisés pour le PVA. En général, le glutaraldéhyde a été le plus utilisé en tant qu'agent de réticulation plus efficace que le formaldéhyde ou l'acrylate de glycidyle, ce qui donne un produit moins gonflé que celui obtenu par l'augmentation de la cristallinité par chauffage. Le diisocyanate de toluène et d'acroléine ont donné des résultats similaires à la préparation de membranes d'osmose inverse, mais à une pression extrêmement élevée appliquée. La réticulation avec de l'anhydride maléique / vinyle copolymères d'éthers de méthyle a donné un bon résultat, mais à la pression encore plus élevée.

En général, le degré de gonflement du PVA peut être diminué par des réactions de réticulation, mais la consommation d'une partie des groupes-OH en raison de la réticulation, diminue l'hydrophilie. Pour ce faire, un degré minimum de densité de réticulation, permet de conserver un plus grand nombre de groupes hydrophiles dans les chaînes polymères, de façon à améliorer le rendement global de pervaporation [79].

Tableau II.2: des agents de réticulation et des techniques de réticulation utilisés pour le PVA [80].

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

II.7. Les membranes à base de PVA en pervaporation

La Pervaporation est une technologie de séparation de membrane avec la haute sélectivité, d'efficacité et d'économie d'énergie, elle constitue une méthode de choix pour la séparation des mélanges qui sont sensibles à la chaleur, ou ont des points d'ébullition proches ou forment des azéotropes. La pervaporation est intensément appliquée dans les trois secteurs suivants : la déshydratation des solvants organiques, le déplacement des composés organiques dilués dans des solutions aqueuses, et la séparation mélanges organique-organique. De toutes ces applications, la déshydratation des solvants organiques (alcools, acides, éthers, cétones, etc.) en utilisant des membranes hydrophiles de polymère a été largement étudiée.

L'eau est préférentiellement dissoute et transportée dans les membranes hydrophiles, telles que poly (l'alcool de vinyle), chitosan, polysulfone, polyimides, polyamides, polyaniline, polyélectrolyte, etc. [81-82]. Comme il a été mentionné précédemment, le caractère hydrophile des membranes est nécessaire dans la déshydratation par pervaporation des solvants organiques. Plus la membrane est hydrophile, plus sa sélectivité de sorption et sa permselectivité pour l'eau est plus élevée.

Le poly (alcool vinylique) (PVA) de nature hydrophile contenant des groupements hydroxyles, en solution il donne des films transparents. Le caractère hydrophile inhérent du PVA le rend attrayant pour l'élaboration de membranes destinées à la déshydratation des solvants [80,83]. Le tableau II.3. Répertorie les principales caractéristiques des membranes de PVA, ces membranes ont beaucoup d'avantages: résistance thermique et chimique et un fort potentiel anti-fouling sont accompagnés d'une forte perméabilité à l'eau. Toutefois, en raison de son instabilité et son grand gonflement dans l'eau, le PVA doit être réticulé de façon adéquate afin de minimiser l'absorption d'eau, dont la conséquence est une expansion du réseau polymérique, induisant le passage du second constituant présent dans la charge, ce qui réduit la sélectivité des membranes à base de PVA.

Tableau II.3: propriétés des membranes de PVA [80].

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

Pour améliorer ce caractère hydrophile de la membrane, beaucoup de matériaux polymère ont été modifiés suivant différentes méthodes, telles que la sulfonation, quaternization, greffage, le remplissage et la modification de surface.

Certaines de ces polymères sont poly sulfonaté (éther cétone 'éther) [84], le chitosan quaternisé [85], le polyether cétone sulfonaté [86], le chitosan/ acides silicotungstic hydraté [87], le chitosan dont la surface est modifiée par l'anhydride maléique [88], poly (tétrafluoroéthylène). Ces membranes modifiées ont un caractère hydrophile plus prononcé et une permselectivité à l'eau plus importante que les membranes d'origine.

Cependant, l'augmentation du caractère hydrophile de la membrane à pour conséquence de faire augmenter le gonflement de la membrane d'une manière excessive, menant à une structure ouverte, qui a pour conséquence de d'altérer les propriétés mécaniques de la membrane. Dans ce cas, la réticulation avec un réactif chimique, tel que le poly (acide acrylique), acide maléique de glutaraldéhyde, le formaldéhyde, et l'acide fumarique [90-96], est une méthode efficace pour réduire le gonflement de membrane. L'hybridation avec un précurseur de silice $R'Si(OR)_3$ est également une autre alternative [97-102]. Les membranes réticulées et les membranes hybrides montrent des degrés de gonflement bas et des permselectivité importantes vis-à-vis de l'eau.

Notre travail s'inscrit dans cette optique il s'agit d'élaborer des membranes à base de PVA réticulées par le glutaraldéhyde et silylée en utilisant le triméthylchlorosilane TMCS, en vue de son application en pervaporation pour la déshydratation des solutions aqueuses d'éthanol.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Introduit en milieu aqueux, les polymères hydrophiles gonflent avant de se dissoudre. Ce phénomène est dû aux forces attractives de solvation entre le polymère et l'eau qui se substituent aux interactions physiques entre les différentes chaînes du polymère (interactions intermoléculaires). Cette solvation est due à la présence, dans la structure macromoléculaire, de groupes hydroxyles qui donnent facilement des liaisons hydrogène avec l'eau, ce qui entraîne le gonflement puis la dispersion des chaînes de polymères. En principe donc, aucune membrane formée d'un polymère hydrophile, tel que le PVA ne peut être utilisée en contact avec l'eau, sans qu'il se dissout. Pour empêcher ce phénomène, les films de polymères hydrophiles doivent subir un traitement physique ou chimique qui permet de diminuer le nombre de groupes hydroxyles du polymère et d'accroître la stabilité physico-chimique du film [103].

Le but de notre travail est donc de mettre au point des membranes performantes pour la déshydratation de l'éthanol par la technique de pervaporation. Pour ce faire nous avons eu recours à la réticulation par le glutaraldéhyde, suivie d'une silylation par le biais du triméthylchlorosilane TMCS, tel qu'il est schématisé dans la figure III.1 :

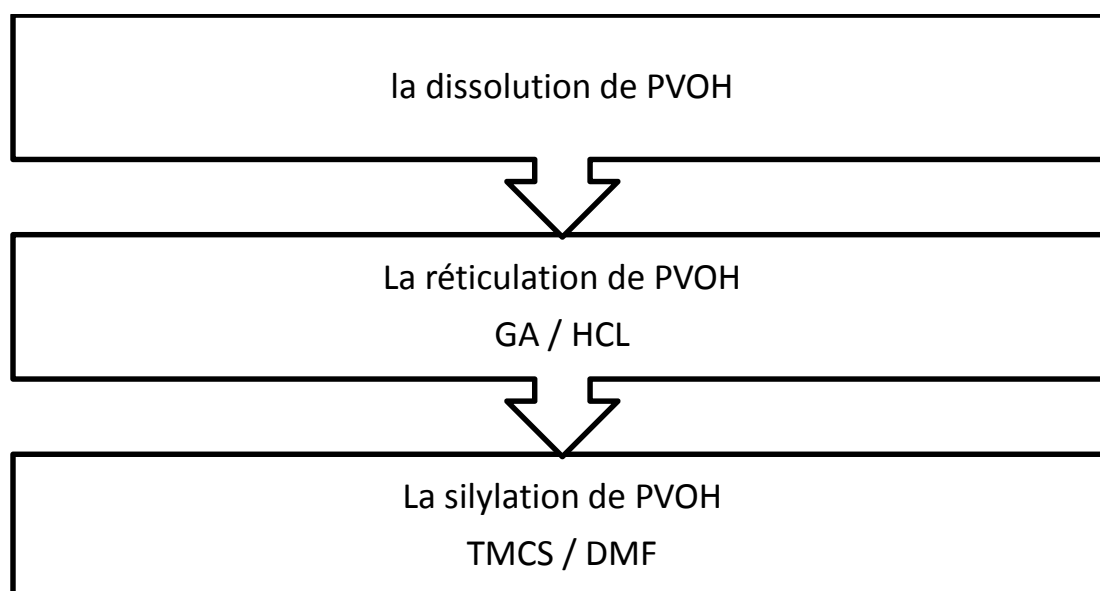


Figure III.1 : diagramme de la modification chimique de PVOH

III.1. Produits utilisés

III.1.1. Polymère

Nous avons choisi le poly (alcool vinylique) (PVA) (Figure III.2), hydrolysé à 99%, de $MW = 72.000 \text{ g.mol}^{-1}$, fourni par Fluka.

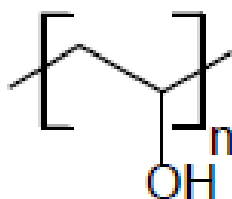


Figure III.2. Structure du poly (alcool vinylique) (PVA).

III.1.1.1. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique.

A. Indice d'ester:

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

a-Test à blanc :

Le test à blanc consiste à titrer un mélange de 7ml d'eau distillée et 30 ml d'alcool éthylique avec une solution décimale de KOH en présence de quelques gouttes de Phénolphaléine. Le volume V_b est déterminé au point d'équivalence. $V_b=0.7 \text{ ml}$

b-Facteur de normalité F :

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

$$F = \frac{m}{122.12 \cdot V \cdot 0.1} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

m : la masse de l'acide benzoïque en mg

V : le volume de la solution 0.1N de KOH

c- Détermination de l'indice d'ester:

On introduit 1g d'alcool polyvinylique dans un ballon de 250 ml, on ajoute 70 ml d'eau distillée et 30 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux jusqu'à dissolution complète du PVA. Après refroidissement, on mesure le pH et on ajuste au neutre à l'aide d'une solution de KOH. Ensuite on ajoute 50 ml de KOH et on remet le mélange à reflux pendant deux heures. L'excès de KOH est titré en retour à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique en utilisant une solution de phénolphthaléine à 1% comme indicateur. L'indice d'ester est déterminé à l'aide de la formule :(III.2)

$$IE = \frac{(V_m - V_b)}{m} \times 56.1 \times 0.1 \times F \quad (\text{III.2})$$

Avec :

IE : indice d'ester

V_m : volume en ml de la solution de KOH à 0.1N

V_b : volume en ml de la solution de KOH 0.1N utilisée dans le test à blanc

m: la masse de l'échantillon en grammes

F : facteur de normalité du titrant

B. Taux d'acétyl résiduel

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

$$AC = IE \times 0.0767 \quad (\text{III.3})$$

Avec AC le taux d'acétyl résiduel en moles

C. Taux d'hydrolyse :

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

$$H_y = \frac{100 - 0.1535 \times IE}{100 - 0.0749 \times IE} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

Avec H_y le taux d'hydrolyse en %

III.1.2. Agent de réticulation

Glutaraldéhyde (GA) (Figure III.3) en solution aqueuse (25% en volume), fourni par Merck Schuchardt. Catalyseur : Acide chlorhydrique HCl (37%) fourni par Sigma-Aldrich.

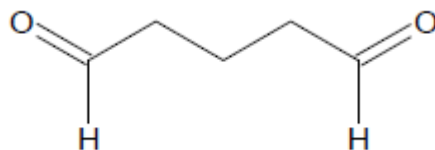
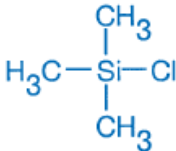


Figure III.3. Structure du glutaraldéhyde (GA).

III.1.3. Agent de la silylation :

L'agent de la silylation utilisé dans cette étude est le Chlorure de triméthylsilane, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: caractéristiques du chlorure de triméthylsilane

Nom	Structure chimique	Pureté	Densité
Chlorure de triméthylsilane (DMCS)	 <chem>C[Si](C)Cl</chem>	99%	0.859-0.861

III.1.4. Solvants utilisés :

Les solvants utilisés dans la présente étude sont : Tétrahydrofurane THF, Parformaldéhyde, Toluène, N, N- Diméthylformamide (DMF), et le méthanol, leurs caractéristiques, sont résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: solvants utilisés

Produit	Formule chimique	Origine	Caractéristique
Chloroforme	CHCl_3	Panreac	Pureté 99.0% d=1.476-1.486
Methanol	CH_3OH	Panreac	Pureté=99.8% d =0.791-0.792
N,N-Diméthylformamide (DMF)	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$	Fluka	Pureté =99.8% d =0.948-0.950
Tétrahydrofurane THF	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Panreac Quimica	Pureté =99.5% d=0.888-0.891
Toluene	C_7H_8	Prolabo	Pureté =99.5% d =0.867

III.2. Réaction de réticulation :

Le PVOH peut être réticulé par formation de liaisons covalentes avec un agent réticulant : le plus souvent un dialdéhyde tel que le glutaraldéhyde.

A fin de préparer des membranes de PVOH réticulé. On a eu recours aux produits suivants : le PVOH, l'agent de réticulation (glutaraldéhyde) et le catalyseur approprié qui est l'acide chlorhydrique.

III.2.1. Mode opératoire

- Chauffer 10 ml d'eau dans un ballon de 50ml, muni d'un barreau magnétique dans un bain marie. La température de l'eau ne doit pas dépasser les 90°C , on peut alors y dissoudre 1g d'alcool polyvinylique, l'agitation doit être douce.

- Après le refroidissement, on ajoute les quantités de glutaraldéhyde et de l'acide chlorhydrique, tout en continuant l'agitation, la solution résultante de coulée à été coulée sur une plaque en verre, et séchée à température ambiante pour un jour.

III.2.2 .La réaction :

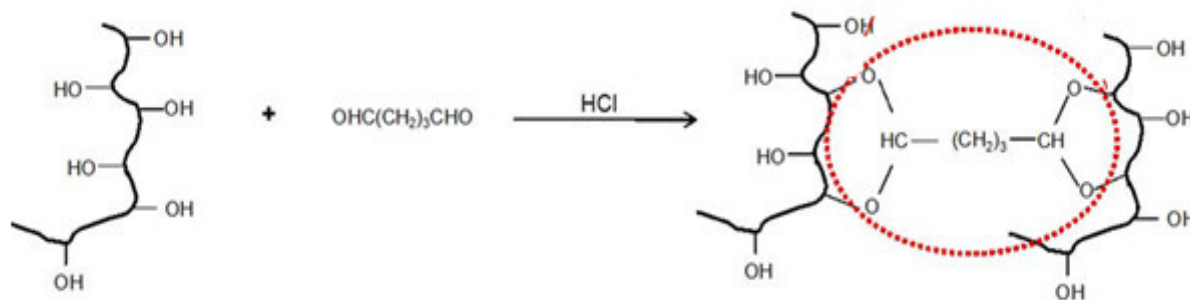


Figure III.1.4 : réticulation du PVA par le glutaraldéhyde.

III.3. la silylation :

III.3.1.Le mode opératoire :

- On ajoute les quantités nécessaires de TMCS (2.8 ml), et de DMF (30 ml), à la membrane sèche et on laisse la réaction pendant 24 heures.
- En suite on lave la membrane avec le méthanol pour enlever l'excès de TMCS.
- On laisse la membrane sèche à l'air libre pour un jour.

III.3.2. la réaction :

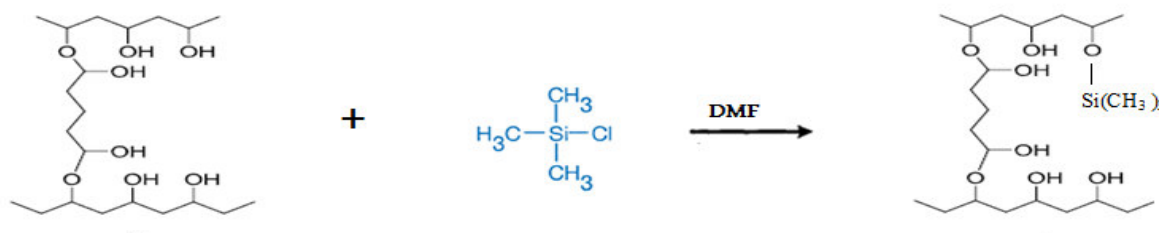


Figure III. 5: La silylation de PVOH par le Chlorure de triméthylsilane (TMCS)

III.4. Caractérisation des membranes :

Le PVA modifié (réticulé et silylé) a été caractérisé par les méthodes suivantes :

III.4.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infra-rouge est une spectroscopie moléculaire vibrationnelle. Basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes.

La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le PVOH, et le PVOHR (PVOH réticulé), ainsi que PVOHS (PVOH silylé) ont été analysés par spectroscopie FTIR sous forme de film homogène sur un appareil de type PARAGAN 1000PC.

III.4.2: Teste de solubilité :

Les tests de solubilité sont réalisés sur des matériaux polymères initialement sous forme de films dans différents solvants. Les échantillons sont totalement immergés dans les solvants pendant quelques heures à température ambiante.

III.4.3. Etude du gonflement :

Etant donné que les membranes de PVOH seront destinées à des applications où elles seront en contact avec l'eau (absorbent), l'étude du comportement de gonflement de ces membranes présente une grande importance. Pour mesurer la capacité de gonflement, les membranes de PVOH réticulées, et les membranes de PVOH silylées, à des différents pourcentages de l'éthanol en masse (10%, 30 %, 50 %, 70%, 90 %), sont pesées à l'état sec à température de laboratoire.

Après chaque 5 minutes, les membranes sont mises sur des filtres puis pesées.

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

$$G \% = [(m_t - m_0)/m_0] * 100 \quad (\text{III.5})$$

Ou : G% : pourcentage de gonflement

m_t : masse de la membrane au temps t

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

III.5. Essai de pervaporation

Un mélange binaire d'eau/ éthanol teneur de 90% en masse d'éthanol a été utilisé pour alimenter l'installation de pervaporation. Le film membranaire est placé dans la cellule de pervaporation sur un support en acier inoxydable. Cette cellule est divisée en deux compartiments séparés par la membrane organique. Le compartiment amont est sous agitation grâce à la circulation de la charge, assurée par une pompe mécanique. Le compartiment aval est maintenu sous vide (3 millibars). Le pervaporat est récupéré alternativement dans les pièges refroidis grâce à système de piégeage constitué de 100G de glace pilée+100g de KCl qui permet de descendre en température jusqu'à - 30°C. La température de la charge est contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. Les membranes étudiées sont caractérisées essentiellement par le flux de pervaporation J ($kg / h.m^2$) P et le facteur de séparation α définis comme suit : $J_p = m / (S * t)$ avec : m, étant la masse de pervaporat est recueillie dans le piège après un temps t , S étant la section effective de la membrane. Dans notre cas le pervaporat est pesé puis analysé par mesure de l'indice de réfraction pour déterminer la teneur en eau et éthanol. Le coefficient de séparation α est donné par :

$$\alpha = \left(\frac{Y_b X_a}{Y_a X_b} \right) \quad (\text{III.6})$$

□ ou X et Y représentent respectivement la concentration dans la charge et la concentration dans le pervaporat des espèces A et B .

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. les valeurs expérimentales obtenues pour les propriétés physico-chimiques de l'alcool polyvinylique

Les valeurs de L'indice d'ester, le facteur de normalité F, le Taux d'acétyle résiduel, et le Taux d'hydrolyse, sont résumés dans le tableau IV.1 Suivant :

	La formule	La valeur
Le facteur de normalité F	$= \frac{1.5 * 10^3}{122.12 * 121.5 * 0.1}$	F = 1.01
Indice d'ester IE	$IE = \frac{(7 - 1.2)}{1} \times 56.1 \times 0.1 \times 1.01$	IE = 32.86
le Taux d'acétyle résiduel AC	$AC = 32.86 \times 0.0767$	AC = 2.51
Taux d'hydrolyse H _y	$H_y = \frac{100 - 0.1535 \times 32.86}{100 - 0.0749 \times 32.86} \times 100$	H _y = 97.35%

Tableau IV.1 : Les valeurs expérimentales obtenues pour les propriétés physico-Chimiques de l'alcool polyvinylique

IV.2. Caractérisation de la membrane

IV.2.1. Testes de solubilités

Les propriétés de solubilités du PVOH modifié, sont résumées dans le tableau VI.2. On remarque que le PVOH modifié est insoluble dans tout les solvants ce qui indique que la réticulation du PVOH a eu lieu.

Tableau IV.2 : les propriétés de solubilité du PVOH modifié.

	Soluble	Insoluble
chloroforme	-	+
DMF	-	+
Eau	-	+
Méthanol	-	+
THF	-	+

IV.2.2. Spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR a été utilisé pour caractérisé la présence de groupes chimiques spécifiques dans les films de PVA et PVA réticulés avec le glutaraldéhyde GA, et ceux réticulés et silylé.

Les spectres FTIR ont été obtenus dans la gamme de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} . La figure IV.1, représente Le spectre infrarouge de référence du PVOH pur, ou l'on observe les différentes bandes caractéristiques des groupements constituant le polyvinyle alcool pure (PVOH), telles que les bandes à 3427 cm^{-1} (groupements hydroxyles (-OH)) et 1735 cm^{-1} (groupement esters).

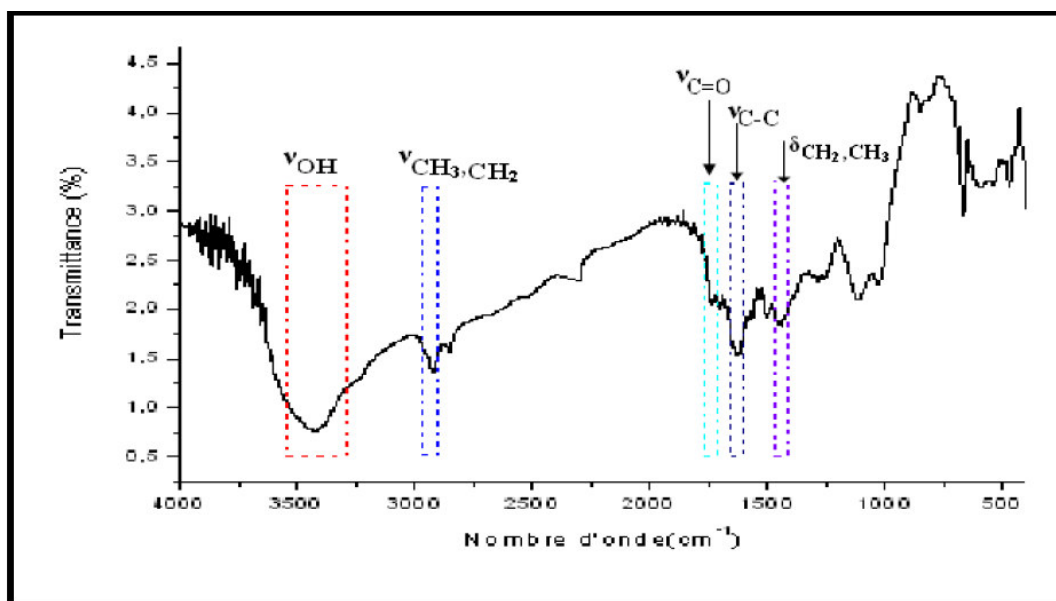


Figure IV.1 : Spectre infrarouge du polyvinyle alcool (PVA) pur de référence.

L'identification des différentes bandes caractéristiques de ce spectre se fait à l'aide de tables de spectres infrarouges en s'inspirant, aussi, des résultats rapportés par la littérature [104] tableau IV.3.

Tableau IV.3 : bandes caractéristiques les plus importantes du PVA

Position du pic (cm^{-1})	Attribution des bandes
3427	Vibration de valence de groupement OH [motif (-CH-CH ₂ -OH)]. Ces vibrations se produisent entre 3200 et 3550 cm^{-1} .
2923	Vibrations d'élongation des groupements CH ₂ , CH ₃ . Ces vibrations se produisent entre 2850-3000 cm^{-1} .
1735	Vibration d'élongation des groupements ester C=O avec une forte intensité. Ces vibrations se produisent entre 1735 et 1750 cm^{-1} .
1631	Vibration de valence de la liaison C-C de la chaîne polymérique de PVA avec une intensité moyenne. Ces vibrations se produisent entre 1620-1690 cm^{-1} .
1442	Vibration de déformation des groupements CH ₂ et CH ₃ avec une intensité moyenne. Ces vibrations se produisent entre 1350 et 1470 cm^{-1} .

IV.2.3. Caractérisation spectrale du PVA modifié.

L'analyse comparative des spectres infra rouge du PVOH non réticulé et les différents spectres des films obtenus par réticulation avec le glutaraldéhyde permet de mettre en évidence d'importants groupements, tels qu'ils sont reportés sur le tableau IV.3, et tels qu'on peut l'observer sur les figures IV.3 et IV.4.

Tableau IV.4 : modes de vibration et des fréquences de la bande de PVA réticulé avec du glutaraldéhyde [105] .

Identification	Chemical group		Wavenumber (cm ⁻¹)	References
1	PVA	O-H from the intermolecular and intramolecular hydrogen bonds	ν 3550–3200	[21–24]
	PVA+GA	O-H from the intermolecular and intramolecular hydrogen bonds	ν 3550–3200	
2	PVA	C-H from alkyl groups	ν 2840–3000	
	PVA+GA	C-H from aldehyde	Two peaks in ν 2830–2695	
3	PVA	C=O	ν 1750–1735	
	PVA+GA	C=O	ν 1750–1735	
4	PVA	C-O (crystallinity)	ν 1141	[7]
5	PVA	C-O-C	ν 1150–1085	[21–24]
	PVA+GA	C-O-C	ν 1150–1085	
6	PVA	CH ₂	δ 1461–1417	[21–24]

En ce qui concerne la figure IV.5 qui représente le spectre infrarouge du PVA réticulé par le glutaraldéhyde et silylé, on peut constater une diminution de l'intensité du pic à 3400 cm⁻¹ caractéristiques des groupements OH, ce qui implique la diminution de ces groupements impliqués dans la silylation. On observe aussi l'apparition des pics entre 1000 et 1100 cm⁻¹, caractéristiques de la liaison Si-O-.

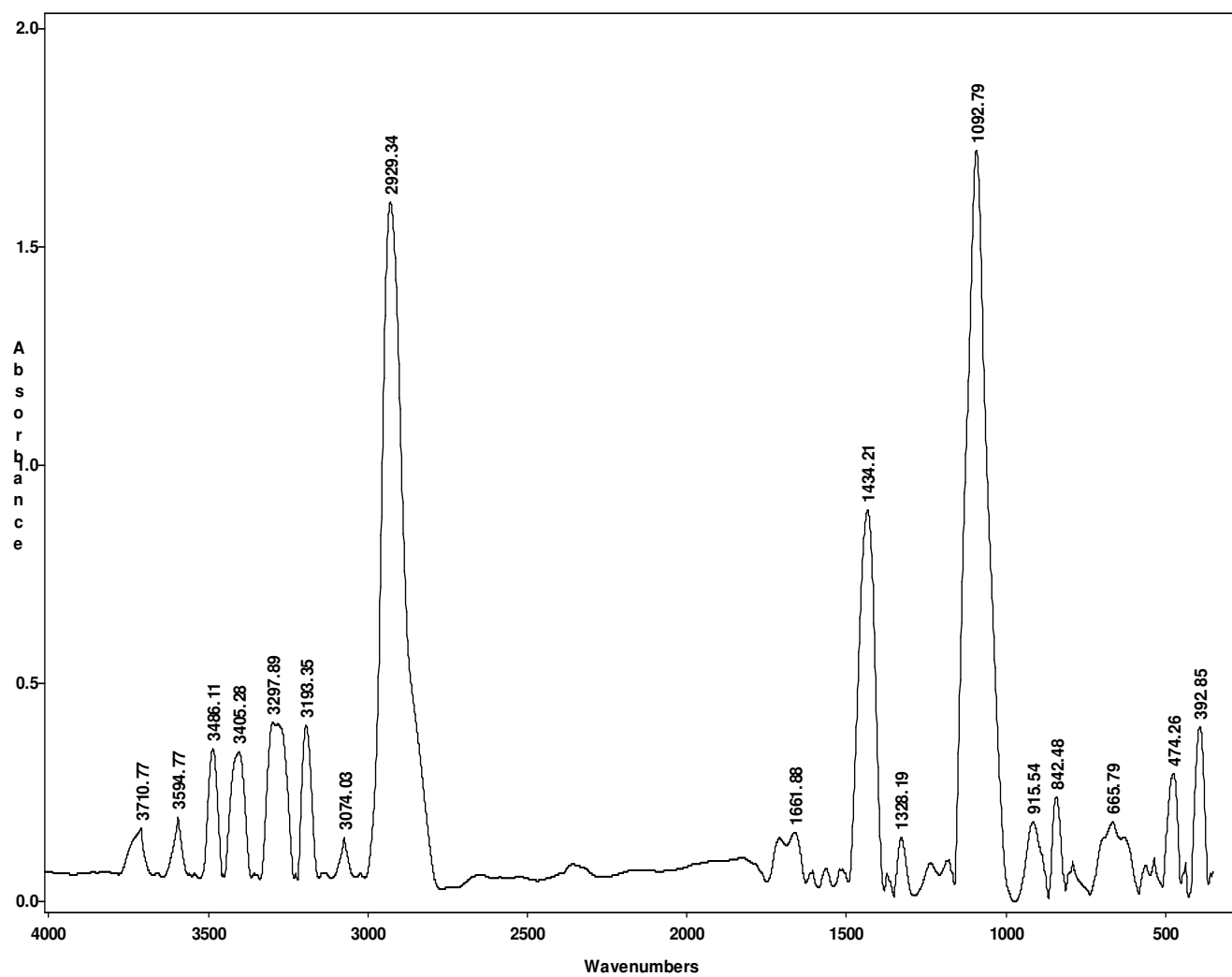


Figure IV.2. : Spectre infrarouge du PVA seul (pur).

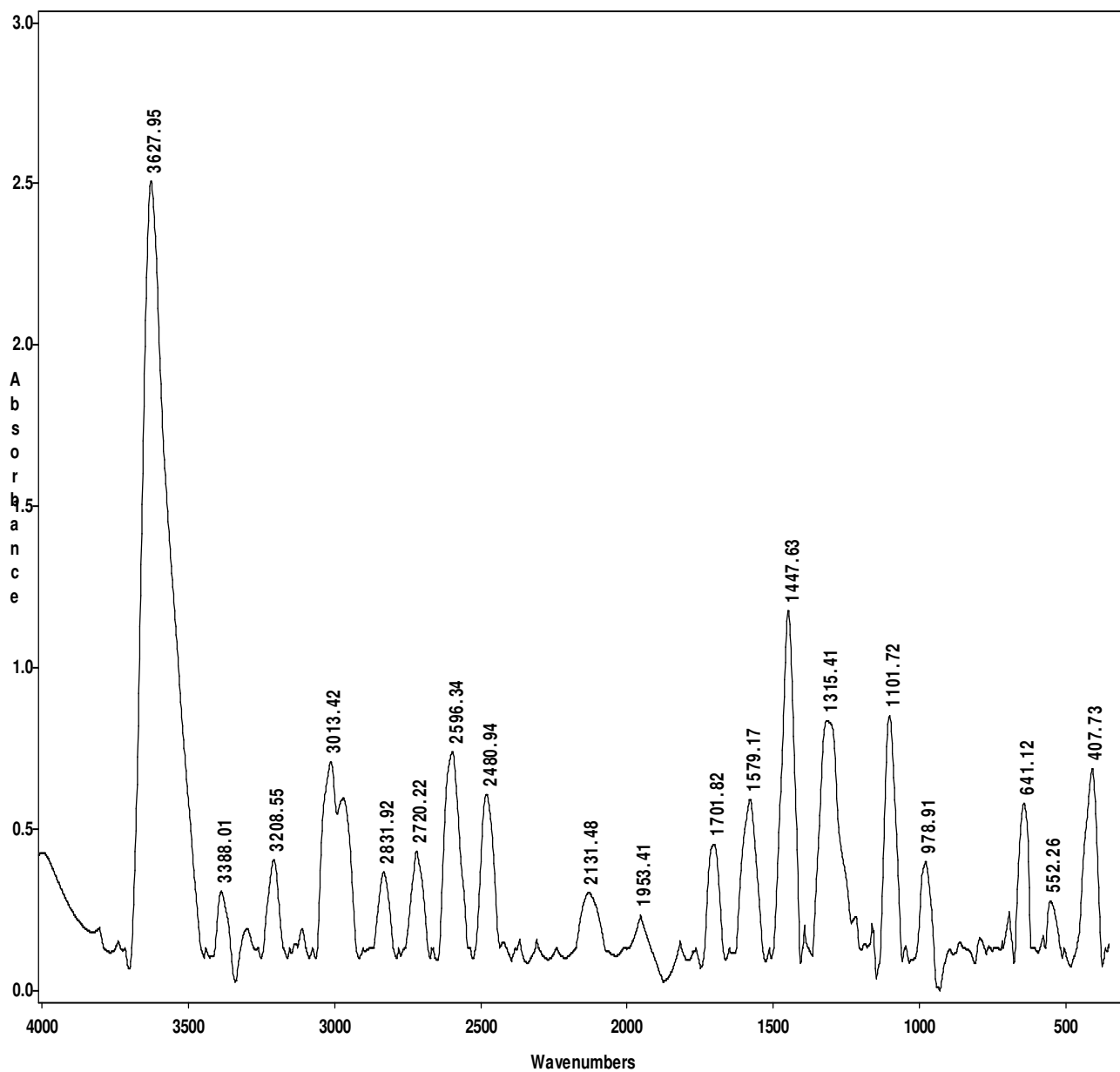


Figure IV.3 : Spectre infrarouge pour PVA réticulé par le GA

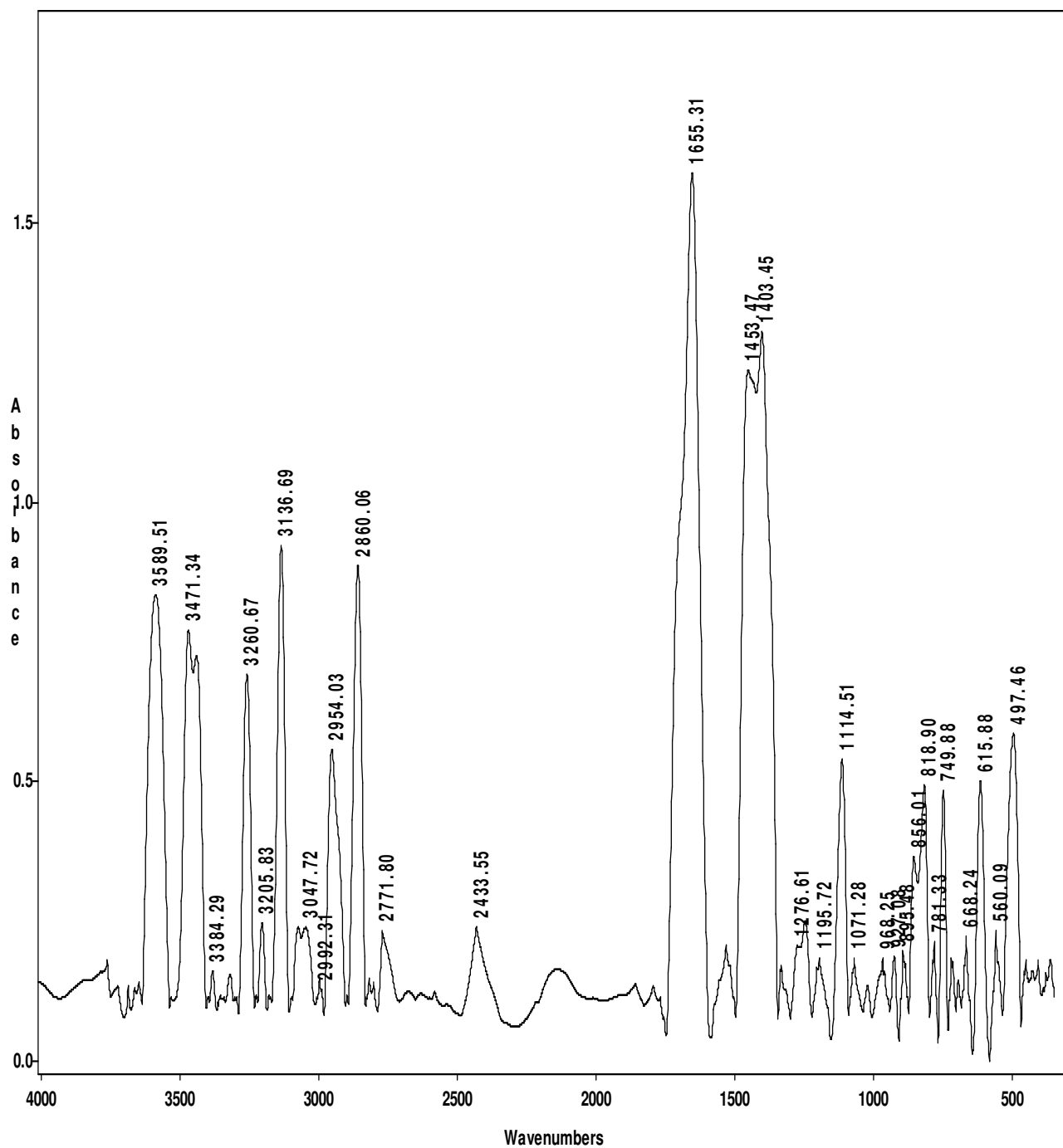


Figure IV.4 : Spectre infrarouge pour le PVA silylé

IV.2. 4.Mesure de sorption :

L'étude du phénomène de sorption du mélange liquide par membrane constitue une étape très importante du mécanisme de pervaporation, car la variation du flux en fonction de l'augmentation du degré de réticulation est similaire à celle du gonflement en fonction de ce même paramètre. En effet, plus la sorption d'un solvant est importante, plus son flux est élevé.

Afin de mettre en évidence l'efficacité en pervaporation des membranes préparées, nous avons réalisé des tests de sorption qui permettent d'estimer le gonflement total.

A/ Méthodologie de mesure de gonflement en fonction du temps

Un échantillon de masse m_0 du polymère obtenue est immergé dans un des mélanges eau/éthanol à différentes fractions massiques en éthanol allant de 10 à 90 %. Après chaque intervalle régulier de temps t (minutes), on fait sortir l'échantillon du milieu liquide, on essuie très rapidement sa surface et on le pèse. Le taux de gonflement G est déterminé par la relation suivant:

$$\%G = \frac{m-m_0}{m_0} \times 100$$

Avec : m : La masse de l'échantillon à l'état gonflé.

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

Les différentes courbes représentant la variation du taux de gonflement en fonction du temps dans les mélanges eau/éthanol à différent pourcentages massiques en éthanol sont schématisées sur la figure (IV.5 et IV.6). On remarque d'après ces courbes que plus la quantité en eau augmente plus le gonflement augmente, ce qui tout à fait prévisible reflétant la très grande affinité entre le PVOH et l'eau.

Ce gonflement diminue pour le PVOH silylé, en raison de la diminution du caractère hydrophile par introduction du groupement $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, qui va réagir encore avec les groupements OH restant après réticulation avec le glutraldéhyde, ce qui réduit son affinité avec l'eau conduisant à un taux de gonflement réduit. Toutefois la même tendance observée

en ce qui concerne la variation du taux de gonflement en fonction du pourcentage d'eau dans la charge.

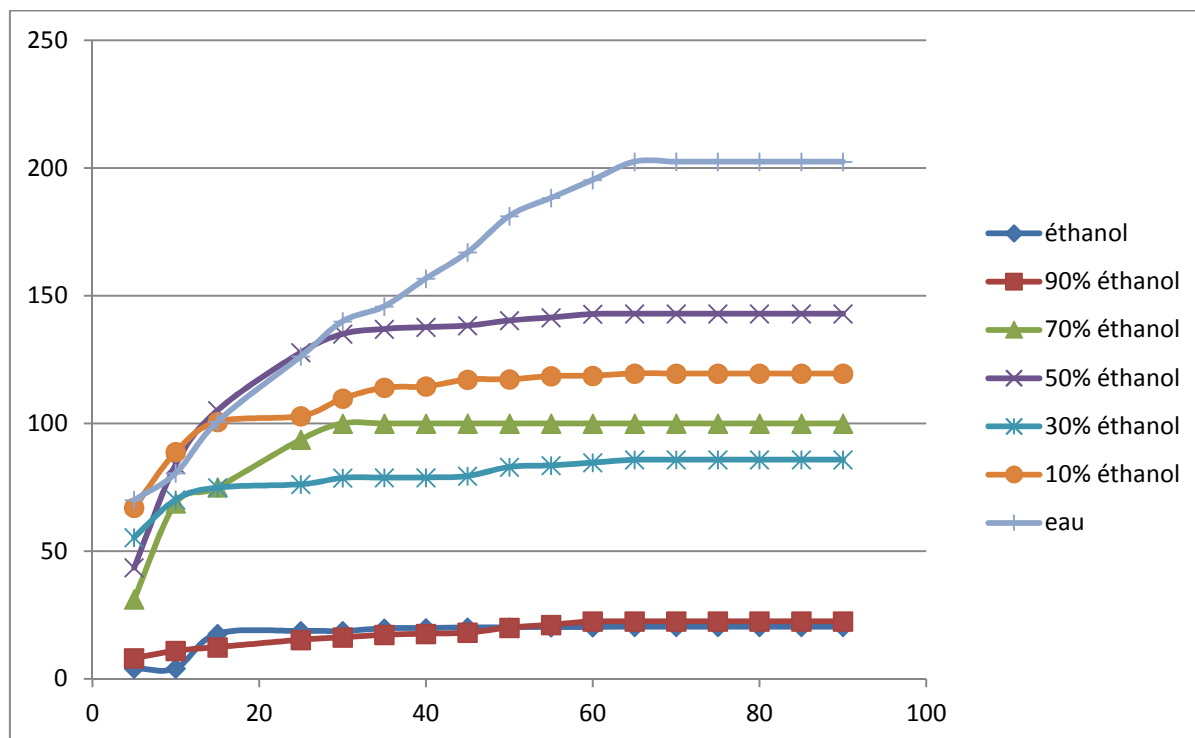


Figure IV. 5: Variation du taux de gonflement du PVOH réticulé dans les mélange eau/éthanol en fonction du temps à différents pourcentages massique en éthanol à 25°C

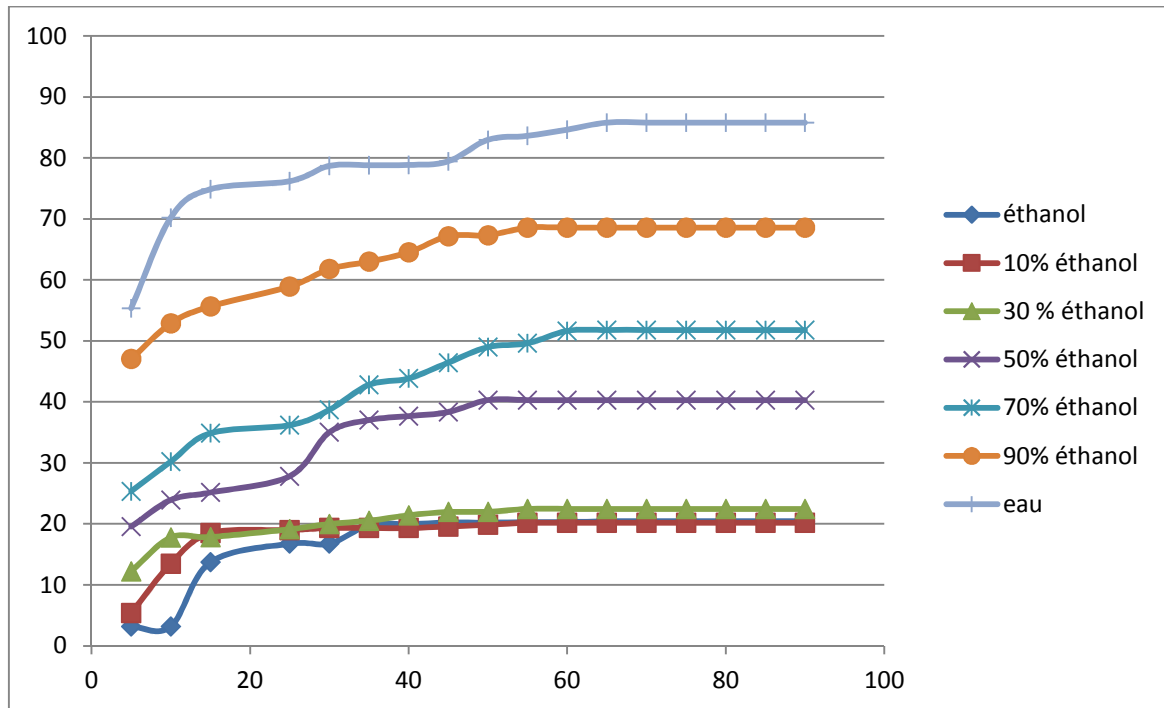


Figure IV.6 : Variation du taux de gonflement du PVOH réticulé et silylé dans les mélanges eau/éthanol en fonction du temps à différents pourcentages massiques en éthanol à 25°C

IV-3. Application de la technique de pervaporation

A/ Description de la cellule de Pervaporation

Les expériences de pervaporation ont été réalisées dans une cellule en acier inoxydable schématisée sur la figure (IV.7). La cellule est composée de deux compartiments séparés par la membrane (2), le mélange à traiter est posé en amont et une pompe mécanique pour avoir le vide est reliée en aval.

Un fritté en acier inoxydable (7) supporte la membrane (2), un joint en téflon (6) assure l'étanchéité. Un barreau magnétique (3) assure l'agitation du mélange séparé par la membrane. Un orifice(1) est relié à la station de pervaporation. L'eau circule dans une double enveloppe (5). Pour l'introduction du mélange réactionnel et le prélèvement au cours de l'expérience est assuré par l'orifice (4)

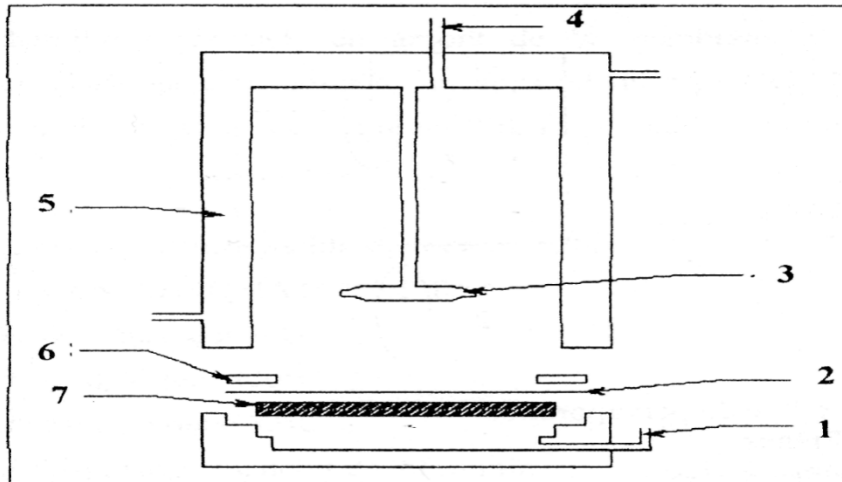


Figure IV.7 : Représentation de la cellule de pervaporation

B/ Description de la station de pervaporation

La figure (IV.8) présente la cellule (1), toute l'installation est maintenue à une pression constante à l'aide d'une pompe à vide. Les vapeurs dégagées sont entraînées jusqu'aux pièges (2) avec une température de l'air libre. Un autre piège (3) permet de garder la pompe à vide de toute fuite du liquide.

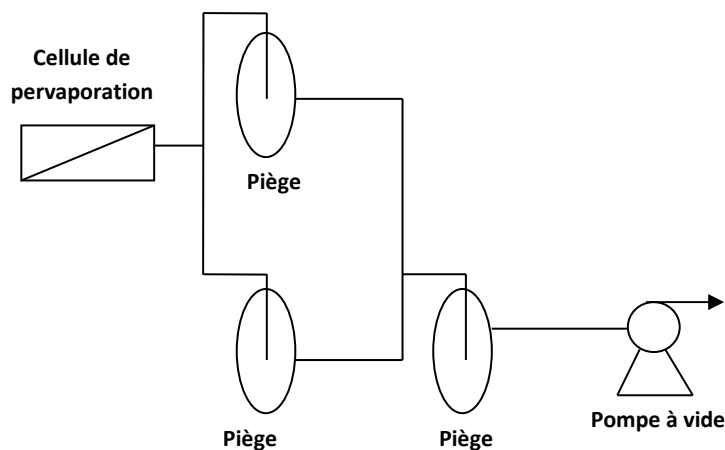


Figure IV.8 : Représentation schématique de la station de pervaporation

C/ Fractionnement du mélange eau/éthanol par pervaporation

Dans notre travail on utilise le procédé de pervaporation pour déshydrater l'éthanol. Nous avons choisis un mélange particulier celui à 90% en éthanol dans l'eau ce qui correspond à un azéotrope [106].

La membrane est placée dans la cellule de pervaporation, et le mélange est introduit dans le réacteur. On crée ensuite le vide au niveau de la cellule de pervaporation. Le permeat obtenu après un certain temps (t) sous forme de vapeur au niveau de la face aval de la membrane, est condensé dans le piège maintenu à la température de -30°C grâce à un mélange contenant de la glace pilée et du KCl.

Après avoir laissé l'équilibre thermique avec l'air ambiant se rétablir et effectué la remise à l'atmosphère, le contenu du piège est récupéré. Afin de déterminer sa composition on mesure son indice de réfraction.

Pour notre essai et au bout d'une heure de pervaporation, nous n'avons pas pu récupérer de pervaporat, ceci est du probablement au système de piégeage qui n'été pas efficace. Néanmoins, nous avons analysé la charge après ce temps, pour avoir une estimation du taux d'épuisement de l'eau dans la charge.

Une deuxième voie pour étudier l'efficacité de la membrane synthétisée, est de calculer le taux d'élimination, on a donc calculé le pourcentage d'élimination par la relation suivante :

$$T_E (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (IV.1)$$

Avec :

C_0 : % en masse d'éthanol initiale

C_f : % en masse d'éthanol finale

D/ Mesure de l'indice de réfraction

Afin de connaître la composition du pervaporat, nous avons tracé une courbe d'étalonnage et ceci en préparant des solutions eau/éthanol à différentes composition en éthanol (pourcentage

massique) pour lesquels nous avons mesuré les différents indices de réfraction, ce qui nous a permis de tracer la courbe d'étalonnage représentée sur la figure IV.9,

Indice de réfraction du mélange dans la charge après une heure de pervaporation est de 1.361, d'après la courbe d'étalonnage, on peut dire que le mélange est à 50% d'éthanol dans l'eau, et d'après l'équation précédente on peut dire que le taux d'élimination est de 80%. Ce qui signifie l'efficacité de notre membrane dans la déshydratation de l'éthanol par pervaporation.

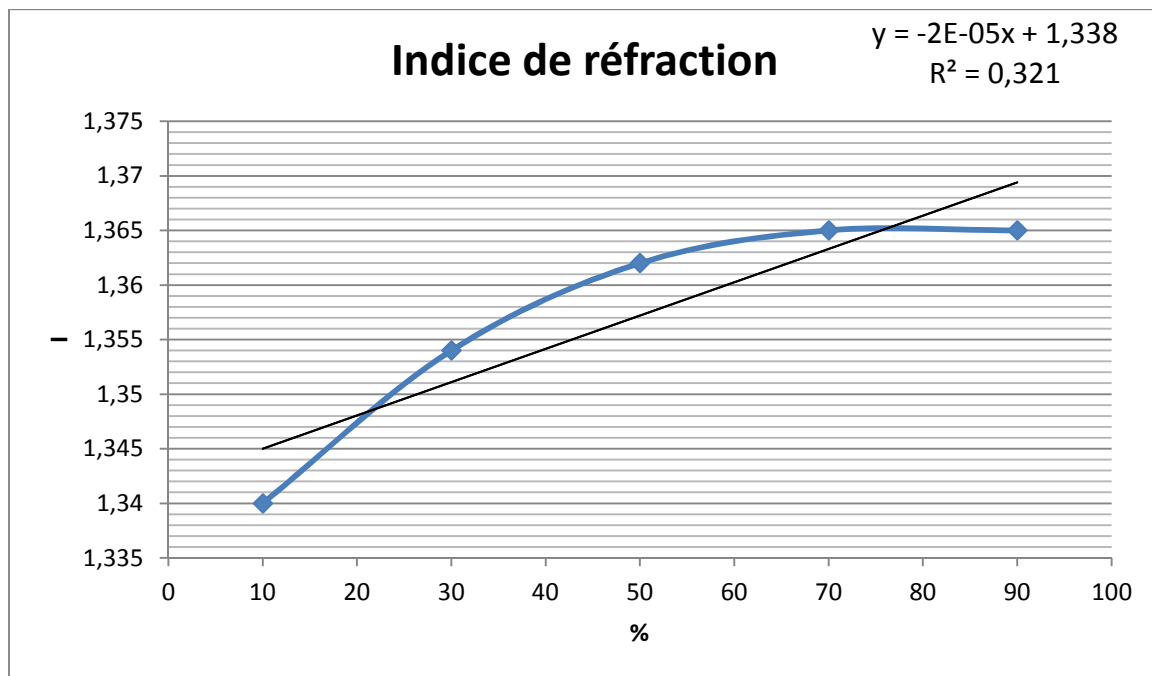


Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage de mélange eau-éthanol à différentes composition en éthanol.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a montré la possibilité d'obtenir des membranes denses à base de PVOH modifié par une réticulation suivie d'une silylation pour une séparation par pervaporation des mélanges eau/ éthanol.

La réaction de réticulation a été effectuée en utilisant un agent de réticulation tels que le glutaraldéhyde et l'acide chlorhydrique comme catalyseur, et la réaction de silylation a été effectuée en utilisant le Chlorure de triméthylsilane comme un agent de silylation. Les membranes obtenues par ces réactions sont mécaniquement plus rigides que les membranes non modifiées.

L'analyse par spectroscopie infra-rouge a mis en évidence l'apparition des nouvelles bandes qui représentent le phénomène de la réticulation, et de la silylation [groupes aldéhyde, groupes acétal, groupements $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$].

Les tests de gonflements, montrent que les membranes de PVOH ont une affinité pour l'eau, et le taux de gonflement pour le PVOH modifiée diminue en raison de la diminution des groupements OH.

Au cours de l'essai de la pervaporation, les performances de la membrane étaient bonnes en termes de taux d'élimination de l'eau dans la charge qui était de 80%.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Q T. Nguyen, R. Clement et J. Néel. Perspectives d'utilisation de la pervaporation dans le traitement de l'alcool de fermentation. *Le Lait* (1984). 64, 181-196.
- [2] Kahlen berg, L. On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis *J. Phys. Chem* 10 (141) (1906)
- [3] Kober, P.A. Pervaporation, perstillation and percrystallisation *J. Amer. Chem. Soc.* 36 (944) (1917)
- [4] W.J. Koros, Y.H. Ma, and T. Shimidzu Terminology for membranes and membranes processes-IUPAC recommendations *Pure & Appl. Chem.* 68 (7) p.1479-1489 (1996)
- [5] Néel, J. Introduction to Pervaporation "Pervaporation membrane separation processes". Edité par R.Y.M. Huang, Elsevier Science Pub. ed. p.1-109 (1991)
- [6] S.Ray, S.K.R., Separation of organic mixture by pervaporation using cross linked rubber. *J. Membr*, 2006. 270: p. 123.
- [7] A.Bouroche, M.L.B., technique de separation par membranes 1994. 2-7380-0515-2 .
- [8] Jonquières, A., Clément, R. and Lochon, P, Permeability of block copolymers to vapors and liquids. *Progress in Polymer Science*, 2002. 27: p. 1803-1877.
- [9] J.P.Brun, C.L., G.Bulvestre et Bauclaire, Sorption and pervaporation of dilute aqueous solution of organic compounds through polymer membranes. *J.Membre Sci* (25),1985.
- [10] V.R.Gowriker, N.V.V., J.Sridhar, *POLYMER SCIENCE*. Newage international, 1999. new delhi.
- [11] J.G.Bitter, Effect of crystallinity and Welling on the permeability and selectivity of polymer membranes. 1984. *Desalination*(51): p. 19-35.
- [12] P.Aptel, J.J., J.Cuny, J.Neel, *J. Appl. polym.* 1972. 16(sci): p. 1061-1076.
- [13] Qureshi N., D.B.S., Saha B.C., Ezeji T.C., Blaschek H.P. & Cotta M.A and . Separation of butanol from fermentation broths by pervaporation, mass flux and energy balance. American Institute of chemical Engineers, 2003. Paper n° 162B.
- [14] M.Amrani, Separation du melange eau-propanol par procede de pervaporation a travers des membranes en PDMS. 2008. 28-2: p. 53-58.

- [15] Huang R.Y.M. & Yeom C. K. (1990) Pervaporation separation of aqueous mixtures using cross-linked poly(vinyl alcohol)(PVA). II. Permeation of ethanol mixtures. *J. Membr. Sci.* 51(273).
- [16] Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. and Ramakrishna, M. (2004) Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of Membrane Science* 241(1), 1-21.
- [17] Chang, J.-H., Yoo, J.-K., Ahn, S.-H., Lee, K.-H. and Ko, S.-M. (1998) Simulation of pervaporation process for ethanol dehydration by using pilot test results. *Korean Journal of Chemical Engineering* 15(1), 28-36.
- [18] Michel Awkal, 2005, Nouvelles membranes poluuréthaneimides à hautes Performances pour la separation de mélanges organiques par pervaporation. (These de doctorat).
- [19] R. Datta, S.P. Tsai, and M.P. Henry Microporous Ionomeric Materials and Methods of Preparation V.S. Patent 6, 464,880 B1 (2002).
- [20] G.J. Bratton, K.D. Buck, and T.D.V. Taylor Membrane V.S. Patent 6, 383,563 (2002).
- [21] P. Shao, R.Y.M. Huang, *Polymeric membrane pervaporation*, *J of Membr. Sci*, 287 (2007), 162-179.
- [22] P. Aptel, et al. Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures *Journal of Membrane Science* 1 p.271-287 (1976)
- [23] Soukup (P.B.). - Aufkonzentrierung und Absolutierung von Ethanol aus wässrigen Mischungen durch Pervaporation, Sept. 1983. Symposium on Synthetic membranes in Science and Industry, Tübingen.
- [24] Black (C.) (1980). - Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chem. Eng. Prog.*, 76 (9), 78-85.
- [25] Brian Bolto , Manh Hoang, Zongli Xie, A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by Pervaporation. *Chemical Engineering and Processing* 50 (2011) 227–235.
- [26] G.H. Koops, C.A. Smolders, Estimation and evaluation of polymeric materials for pervaporation membranes, in: R.Y.M. Huang (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 253–278.
- [27] R.W. Baker, *Pervaporation Membrane Technology and Applications*, second ed., Wiley, New York, 2004, pp. 355–392.
- [28] Néel, pervaporation. Londres, Paris, New-York , 1997 :p.383.

- [29] Leonard-Ionut Atanase : Contribution a l'étude des complexe poly (vinyle alcool-vinyle acétate)/ tensioactifs anioniques : Caractéristiques colloïdales des nanogels et Extension aux copolymères à blocs. Thèse de doctorat (2010).
- [30] A.Hasimi, A. Stavropoulou, K.C.Papadokostaki and M. Sanopoulou. "Transport of water in polyvinyl alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking ".European polymer journal 44, (2008), pp.4098-4107.
- [31] J.R.Dua, S.Peldszus, P.M.Huck and X.Feng."Modification of poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly (vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment."Science and Technology of Water Research 43, (2009), pp.4559-4568.
- [32] Goldenberg, Merrill,Mueller and F.Karl."Polyvinyl alcohol derivatives containing pendant (meth) acryloyl units bound through urethane groups and crosslinked hydrogel contact lenses made therefrom". United States Patent 4670506 Application Number: 06/812651, 1987.
- [33] Y. Han Cho, K. Sik Dan and B. Chul Kim."Effects of dissolution temperature on the rheological properties of polyvinyl alcohol solutions in dimethyl sulfoxide". Korea-Australia Rheology Journal Vol.20, No.2, June 2008, pp.73-77.
- [34] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C Mijangos and J.M. Perene ."Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)". Polymer 41 (2000), pp.9265-9272.
- [35] P.Hentzschel. "Pigment coating and surface sizing of paper –Polyvinyl alcohol".Papermaking Science and Technology ,Book 11,(2000),pp.227-287.
- [36] T.P Blomstrom Vinyl acetal polymer? Encyclopedia of polymer science and Engineering, vol .17, In: H.F Mark Bikales, C.G Overberger and G Menges , Editors

Wiley, New York, (1989), pp.136-167.

- [37] H. Chirowodza."Synthesis and characterization of cationically and anionically modified ploy (vinyl alcohol) microfibrils" University of Stellenbosch,(2009),P6.
- [38] R.Baudry ,Sherrington, D.C.Macromolecules,39,(2006),pp.5230-5237.
- [39] W.S.Lyoo, S. S. H an, J.H.Choi,H.D Ghim, S.W Yoo, Lee, J .: Hong ,S.I. : Ha, W. S .J .Appl Polym Sci.80, (2001), pp.1003-1012.
- [40] K. Matyjaszewski, T.P Davis, Handbook of Radical Polymerisation. John Wiley and Sons :New York ,2002.
- [41] W.S.Lyoo, S .G.Lee, J.P.KIM, S.S H an,C. J. Lee, Cooloid Polym.Sci . (1998), 276,951-959.
- [42] W. Amass, A .Amass and B. Tighe." a review of biodegradable polymers: uses current developments in the synthesis and characterization in biodegradable polyesters , blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradati studies ".Polym.Int ,47.(1998),PP.89-144 .
- [43] A. Corti, R. Solar and.E Chiellini. »Biodegradation of poly (vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate". Ploymer Degradation and Stability, Vol 75, Issue 3, (2002), pp 447-458.
- [44] N. G STINGA. » Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux cellulosiques barrières à l'eau, aux graisses et aux gaz".UNIVERSITE JOSEPH FOURIER. Thèse doctorat, 2008, pp.128-129
- [45] C. A. Finch."Poly (vinyl alcohol): properties and Applications ". John Wiley and Sons London, 1973.
- [46] M. Kobayashi, K. Matsumura and H .S. Hyu." A Preliminary In Vivo Study of

Artificial Meniscus Using the Uniaxial Oriented Reinforced Compressive Polyvinyl Alcohol Hydrogel”. *Trends Biomater. Artif Organs*, 25(3), (2011), pp3107-111.

- [47] Y.Zhang, H. Li, H. Li, R. Li and C Xiao.” Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membranes”. *Desalination* 192, (2006), pp.214-223
- [48] S. Clémenson, P. Alcouffe, L. David and E. Espuche. “ Structure and morphology of membranes prepared from polyvinyl alcohol and silver nitrate: influence of the annealing treatment and of the film thickness”. *Desalination* 200, (2006), pp.437-439
- [49] A.Hasimi, A. Stavropoulou, K.G.Papadokostaki and M. Sanopoulou. ”Transport of water in polyvinly alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking “. *European polymer journal* 44,(2008),pp.4098-4107.
- [50] A .El-khodary.” Vibrational thermal optical and magnetic investigation of PVA Afilms filled with FeCl_3 AND CoCl_2 ”. *Physica B* 404,(2009) ,pp.1287-1294.
- [51]. A .Straksys, J. Matuseviciute, T .Romaskevcs and S. Budriene.” Preparation of Polyurethane microparticles using poly (vinyl alcohol) and isophorone diisocyanate”. Department of polymer chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius.
- [52] T. Romaskevics, E. Viskantiene, S .Budriene, A .Ramanaviviene and G. Dieys. “immobilization of maltogenase onot polyurethane microparticles from poly (vinyl alcohol) and hexamethylene diisocyanat “. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 64,(2010),pp.172-176.
- [53] M. Kaiwang, W .Xiang, D. Yingping and C. Shaoxi. “Primary study on the assay of

- superficial hydroxyl group content upon the solid polyvinyl alcohol” .Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 51, (2006), pp.72-75.
- [54] C. L. E .Carraher, J Moore.”Modification of polymers”. Plenum, New York (1983).
- [55] Z. Jing, T. Weiping and X .Zhengbin.”Research progress in polyvinyl alcohol modification “. China Synth .Fiber and Ind .28(1), (2005), pp.57-60.
- [56] V.P.Bavaresco ,L. D. B. Machado, E. S .Pino, C .A .C .Zavaglia and M. C .Reis
 “Effects of the irradiation process on the properties of PVA hydrogels to be used as biomaterial “International Nuclear Atlantic Conference –INAC (2007), Santos, SP, Brazil.
- [57] B. Bolto, T .Tran, M. Hoang and Z. X ie.”Crosslinked ploy (vinyl alcohol) membranes “.Progress in polymer science 34, (2009), pp.969-981.
- [58] M. J .Mc Gann, C. L .Higginbotham, L. M. G eever and M .J .D .Nugent.”the synthesis of novel pH-sensitive poly (vinyl alcohol) composite hydrogels using a freeze/thaw process for biomedical application”. International Journal of Pharmaceutics 372, (2009), pp.154-161
- [59] C .Brosse, El Hamdaoui , J-C. Soutif et J-C. Brosse . « Synthèse de polyuréthanes utilisables pour des technique de microencapsulation-i .modification chimique d’alcool polyvinylique par des isocyanates d’alkyle ». Eur .Polym .J .Vol No .5, (1195), pp.425-429.
- [60] Y. Shang, Y. Peng .”UF membrane of PVA modified with TDI ». Desalination 221, (2008), pp.324-330.
- [61] S .Roui . ”Modification des polymères par irradiation : réticulation et radio greffage”. Ionisos-Z.I. Les Chartinières-01120.Dagneux.

- [62] H. Z. Zhang, B. L. Liu, R. Luo, Y. Wu and D. Lei. "The negative biodegradation of poly (vinyl alcohol) modified by aldehydes". *Polymer Degradation and Stability* 91(2006), pp.1740-1746.
- [63] J. M. Gohil, A. Bhattacharya and P Ray. "Studies on the cross-linking of poly (vinyl alcohol)". *Journal of polymer research*, Vol, 31, N° 2,(2006);pp.161-169.
- [64] E. Yang, X. Qin and S. Wang. "Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane". *Mater Lett* 62, (2008), pp.3555-3557.
- [65] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijango and J.M. Perene. "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)". *Polymer* 41,(2000),pp.9265-9272.
- [66] V. Caro, C. S Paik Sung and E. W Merrill. "Reaction of hexamethylene diisocyanate with poly (vinyl alcohol) films for biomedical applications". *J. Appl Polym Sci*, 20,(1976),p.3241.
- [67] V. Giménez, A. Mantecon, J.C.Ronda and V. Cadiz. "poly (vinyl alcohol) modified with carboxylic acid anhydrides: crosslinking through carboxylic groups". *J App polym sci*,65;(1997),p.1643.
- [68] R.W Kormeyer, N. A Peppas. "Effect of the morphology of hydrophilic polymeric matrices on the diffusion and release of water soluble drugs". *J. Membr Sci*, Vol.9, Issue 3, (1981), pp.211-227.
- [69] C. Brosse, L. Fantaine, J.C. Soutif, J. C. Brosse. *Eur. Polym. j. A* paraitre. In : C. Brosse, El Hamdaoui, J-C. Soutif et J-C. Brosse. "Synthèse de polyurethanes

utilisable pour des techniques de microencapsulation-i.modification chimique d'alcool polyvinylique par des isocyanates d'alkyl ».Eur.Polym.J.Vol.31.No.5, (1995), pp.425-429.

[70]McKenna, G.B. and Horkay, F. (1994) Effect of crosslinks on the thermodynamics of poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Polymer* 35(26), 5737-5742.

[71] Macho, V., Fabíni, M., Rusina, M., Bobula, S. and Harustiak, M. (1994) Modified poly(vinyl alcohol) as a dispersant in suspension polymerization of vinyl chloride: 3. Acetalized poly(vinyl alcohol). *Polymer* 35(26), 5773-5777.

[72]Huang, R.Y.M. and Rhim, J.W. (1993) Modification of poly(vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique. *Polymer International* 30(1), 129-135.

[73] Giménez, V., Mantecón, A. and Cádiz, V. (1996) Crosslinking of poly(vinyl alcohol) using dianhydrides as hardeners. *Journal of Applied Polymer Science* 59(3), 425-431.

[74] Gohil, J.M., Bhattacharya, A. and Ray, P. (2006) Studies On The Crosslinking Of Poly(Vinyl Alcohol). *Journal of Polymer Research* 13(2), 161-169.

[75] Burshe, M.C., Sawant, S.B., Joshi, J.B. and Pangarkar, V.G. (1997) Sorption and permeation of binary water-alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents. *Separation and Purification Technology* 12(2), 145-156.

[76] Huang, Z., Shi, Y., Wen, R., Guo, Y.-H., Su, J.-F. and Matsuura, T. (2006) Multilayerpoly(vinyl alcohol)-zeolite 4A composite membranes for ethanol dehydration by means of pervaporation. *Separation and Purification Technology* 51(2), 126-136.

[77] Yeom, C.-K. and Lee, K.-H. (1996) Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *Journal of Membrane Science* 109(2), 257-265.

[78] Praptowidodo, V.S. (2005) Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane. *Journal of Molecular Structure* 739, 207-212.

- [79] Kim, K.-J., Park, S.-H., So, W.-W. and Moon, S.-J. (2001) Pervaporation separation of aqueous organic mixtures through sulfated zirconia-poly(vinyl alcohol) membrane. *Journal of Applied Polymer Science* 79(8), 1450-1455.
- [80] Kulkarni, S.S., Tambe, S.M., Kittur, A.A. and Kariduraganavar, M.Y. (2006) Modification of tetraorthosilicate crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane using chitosan and its application to the pervaporation separation of water-isopropanol mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* 99, 1380-1389.
- [81] P. Shao, R.Y.M. Huang, *Polymeric membrane pervaporation*, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 162–179.
- [82]. S.I. Semenova, H. Ohya, K. Soontarapa, *Hydrophilic membranes for pervaporation: an analytical review*, *Desalination* 110 (1997) 251–286.
- [83] Bolto, B., Hoang, M. and Xie, Z. (2011) A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50(3), 227-235.
- [84] R.Y.M. Huang, P. Shao, X. Feng, W.A. Anderson, *Separation of ethylene glycol–water mixtures using sulfonated poly(ether ether ketone) pervaporation membranes: membrane relaxation and separation performance analysis*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2957–2965.
- [85] T. Uragami, M. Takuno, T. Miyata, *Evapomeation characteristics of crosslinked quaternized chitosan membranes for the separation of an ethanol/water azeotrope*, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 1162–1170.
- [86] J.H. Chen, Q.L. Liu, A.M. Zhu, J. Fang, Q.G. Zhang, *Dehydration of acetic acid using sulfonation cardo polyetherketone (SPEK-C) membranes*, *J. Membr. Sci.* (2008) 171–179.
- [87] J.H. Chen, Q.L. Liu, A.M. Zhu, Q.G. Zhang, J. Fang, *Pervaporation separation Of MeOH/DMC mixtures using STA/CS hybrid membranes*, *J. Membr. Sci.* 315 (2008) 74–81.

- [88] W. Zhang, G. Li, Y. Fang, X. Wang, Maleic anhydride surface-modification of crosslinked chitosan membrane and its pervaporation performance, *J. Membr. Sci.* 295 (2007) 130–138.
- [89] C.-Y. Tu, Y.-L. Liu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, Hydrophilic surface-grafted poly(tetrafluoroethylene) membranes using in pervaporation dehydration processes, *J. Membr. Sci.* 274 (2006) 47–55. Q.G. Zhang et al. / *Journal of Membrane Science* 335 (2009) 68–75
- [90] C.K. Yeom, K.H. Lee, Pervaporation separation of water–acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde, *J. Membr. Sci.* 109 (1996) 257–265.
- [91] C.K. Yeom, R.Y.M. Huang, Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA). I. Characterization of the reaction between PVA and amic acid, *Angew. Makromol. Chem.* 184 (1991) 27–35.
- [92] C.K. Yeom, K.H. Lee, A study on permeation behavior of a liquid mixture through PVA membranes having a crosslinking gradient structure in pervaporation, *J. Appl. Polym. Sci.* 59 (1996) 1271–1279.
- [93] I. Nuran, S. Oya, Separation characteristics of acetic acid–water mixtures by pervaporation using poly(vinyl alcohol) membranes modified with malic acid, *Chem. Eng. Process.* 44 (2005) 1019–1027.
- [94] J.W. Rhim, C.K. Yeom, S.W. Kim, Modification of poly (vinyl alcohol) membranes using sulfur–succinic acid and its application to pervaporation separation of water–alcohol mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 1717–1723.
- [95] J.W. Rhim, S.W. Yoon, S.W. Kim, K.H. Lee, Pervaporation separation and swelling measurement of acetic acid–water mixtures using crosslinked PVA membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 63 (1997) 521–527.
- [96] M.C. Burshe, S.B. Sawant, J.B. Joshi, V.G. Pangarkar, Sorption and permeation of binary water–alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents, *Sep. Purif. Technol.* 12 (1997) 145–156.
- [97] T. Urugami, T. Katayama, T. Miyata, H. Tamura, T. Shiraiwa, A. Higuchi, Dehydration of an ethanol/water azeotrope by novel organic–inorganic hybrid membranes based on quaternized chitosan and tetraethoxysilane, *Biomacromolecules* 5 (2004) 1567–1574.

- [98] T. Uragami, K. Okazaki, H. Matsugi, T. Miyata, Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic–inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and tetraethoxysilane, *Macromolecules* 35 (2002) 9156–9163.
- [99] M.Y. Kariduraganavar, S.S. Kulkarni, A.A. Kittur, Pervaporation separation of water–acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol)–silicone based hybrid membranes, *J. Membr. Sci.* 246 (2005) 83–93.
- [100] Y.-L. Liu, Y.-H. Su, J.-Y. Lai, In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan–silica hybrid membranes with using g-glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent, *Polymer* 45 (2004) 6831–6837.
- [101] Q.G. Zhang, Q.L. Liu, Z.Y. Jiang, Y. Chen, Anti-trade-off in dehydration of ethanol by novel PVA/APTEOS hybrid membranes, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 237–245.
- [102] Q.G. Zhang, Q.L. Liu, Z.Y. Jiang, L.Y. Ye, X.H. Zhang, Effects of annealing on the physico-chemical structure and permeation performance of novel hybrid membranes of poly(vinyl alcohol) aminopropyl–triethoxysilane, *Micropor. Mesopor. Mater.* 110 (2008) 379–391
- [103] **Zangenberg, M, H.B. Hansen, J.R. Jorgensen and L.I. Hellgren., 2004.** "Cultivar and year-TO-year variation of phytosterol content in rye (*Secale cereal* L). " *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 52(9): 2593-2597.
- [104] F. Rouessac, A. Rouessac : "Analyse chimique : Méthode et technique instrumentale modernes " . 6^{ème} édition, paris-Dunod, p .210.
- [105] Herman S.M , Carolina M. Sadahira, Adriana N. Souza, Alexandra A.P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde . *Materials Science and Engineering C* 28 (2008) 539–548 ,2007.
- [106] K.R. Lee, J.Y. Lai, *J. Polym. Res.* 1 (1994) 247–254.

Annexe



Membrane d'alcool polyvinylique modifié.



Représentation de la station pervaporation