

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE DU CASSAGE DES MICROEMULSIONS PAR LA TECHNIQUE DE PERVAPORATION

Par

Amel HADJ-ZIANE épouse ZAFOUR

Devant le jury composé de :

H. Khalaf	Professeur	Université de Blida	Président
A. Touati	Maître de conférences	ENS, Kouba, Alger	Examineur
M. N. Moulai-Mostefa	Professeur	Université de Médéa	Examineur
M. W. Naceur	Maître de conférences	Université de Blida	Examineur
S. Moulay	Professeur	Université de Blida	Directeur de thèse
J. P. Canselier	Maître de conférences	INP, Toulouse, France	Co-directeur de thèse

Blida, 2006

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en grande partie au laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire de l'université Saâd Dahlab de Blida (Algérie). Une autre partie a été faite au laboratoire de génie chimique de l'institut national polytechnique de Toulouse (France).

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements au Professeur Saâd Moulay, enseignant à l'université de Blida pour avoir scrupuleusement suivi l'ensemble de ce travail, pour ses conseils et orientations. Ses qualités humaines et sa rigueur scientifique ont pour moi une valeur exemplaire. Je ne saurai jamais comment le remercier pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension en toutes circonstances. Tous les mots existants ne peuvent exprimer ma profonde reconnaissance à son égard.

Que le docteur Jean-Paul Canselier, Maître de Conférences à l'institut national polytechnique de Toulouse, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans le laboratoire de génie chimique et m'a permis, de ce fait, d'acquérir une expérience de recherche très enrichissante. En plus de son aide sur le plan scientifique, sa gentillesse et son soutien moral durant mon séjour en France m'ont profondément touché.

Je saisis cette occasion pour rendre hommage au Professeur Taieb Aouak qui m'a appris l'initiative de recherche et collaboré au lancement de ce projet, en l'assurant que malgré la distance, son souvenir restera éternel.

Mon profond respect et ma gratitude au Professeur Hussein Khalaf, qui m'a fait bénéficier de son enseignement précieux, a fait part de mes soutenance d'ingénieur et de Magister et qui me fait un grand honneur, cette fois-ci, en présidant ce jury d'examen.

Qu'il me soit permis d'exprimer mes profonds remerciements aux Professeurs Abdelkader Touati de l'ENS Kouba, Nadji Moulai Mostefa du centre universitaire de Médéa et Mohamed Wahib Naceur de l'université de Blida, pour m' avoir initié à la recherche par leur savoir durant ma graduation et post-graduation et encore accepté d'examiner ce travail.

J'associe à mes remerciements tout le staff administratif de l'université de Blida en particulier le docteur Abdellah Khelifa, chef de département de génie des procédés pour son aide précieuse.

Que le Professeur Yves Aurelle de L'INSA de Toulouse, trouve ici l'expression de mon profond respect et pour le soutien moral et les conseils sur le plan scientifique.

Mes remerciements s'adressent également à madame Christiane Canselier pour sa disponibilité et son soutien moral pendant mon séjour à Toulouse.

Je ne saurai en cette occasion oublier madame Christiane Pouyemiro ex-responsable des relations internationales au CROUS de Toulouse pour m'avoir réservé l'accueil chaleureux et facilité la procédure administrative à tout moment.

Je remercie également le Professeur Joël Bertrand directeur du laboratoire de Génie chimique ainsi que toute l'équipe de chimie fine, en particulier le responsable Christophe Gourdon.

Je saisi aussi cette occasion pour adresser mes vifs remerciements à Monsieur Hocine Zaibet, chef de département (Sonatrach) pour son aide précieuse ainsi qu'à toute sa famille en particulier ma sœur Amina et Samah.

Que tous les membres du laboratoire de génie chimique, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour le climat convivial agréable durant le séjour ; je cite Flavie, Fylvie, Marie line Pern, Hakima Azira, Mohamed Khodja, Sonia, Hadj kali et malek, ainsi que ceux du laboratoire de chimie physique macromoléculaire de Blida et à leur tête le responsable docteur Rachid Belal.

Enfin, il m'est sincèrement agréable d'exprimer ma reconnaissance à l'égard de tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier toute l'équipe du département de génie des procédés de l'université de Blida, les enseignants et travailleurs.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تكسير المستحلبات بطريقة الأغشية (pervaporation) إن تحضير هذه المستحلبات بطريقة رسم منحى الأطوار. تم تحديد الخصائص الفيزيو-كيميائية و الغيوتوجية التي اثبتت وجود هذا الخليط المستقر من الناحية الترموديناميكية وشكله النيوتوني.

بالتفاعل الكيميائي، تم تحضير اغشية محبة للماء بواسطة الكحول متعدد الفينيل (Alcool Polyvinylique) و تم استعمالها في تكسير المستحلبات الغنية بالماء. المركبات العضوية (t,ylohexane,toluene) في هذا الخليط استخلصت باستعمال اغشية من ال (Polydiméthylsiloxanne ; PDMS) في درجة حرارة 45° مئوية لمدة 3 ساعات .

بدراسة تكسير المستحلبات المتكونة من الكحولات كمواذ ذات نشاط سطحي إضافية، تم تحديد تأثير طول السلسلة الهيدروكربونية على الخصائص النفوذية للغشاء وبالتالي فان (PDMS) اعطى فيض مرتفع مع انتقائية ضعيفة نوعا ما. ان تطبيق هذا النمط على تنقية مخلفات سوائل القطع برهنت أن استخلاص احد مكونات المستحلبات يؤدي الى تكسيرها.

و اخيرا تم تحديد الخصائص الكروماتوغرافية لإيجاد العلاقة بين التحويل الانتقائي للسوائل عبر الغشاء بطريقة (pervaporation) والكروماتوغرافيا العكسية الغازية

RESUME

L'objectif de cette étude est la déstabilisation de microémulsions par la technique de pervaporation. L'étude de la formulation des microémulsions par établissement de diagrammes de phases pseudo-ternaires et leur caractérisation par des méthodes physicochimiques et rhéologiques ont permis de délimiter les domaines d'existence de mélanges stables thermodynamiquement et de confirmer leur comportement newtonien.

Par réticulation chimique de l'alcool polyvinylique (PVA), des films denses utilisés comme membranes ont été mis au point. Le cassage des microémulsions riches en eau a été réalisée par extraction sélective de la phase aqueuse.

La phase organique de la microémulsion (cyclohexane ou toluène) a été extraite par une membrane hydrophobe en polydiméthylsiloxane (PDMS) dans les conditions optimales de flux et de sélectivité, soit à une température de 45 °C pendant 3 h.

L'étude du cassage des microémulsions à base d'alcools linéaires comme cotensio-actifs a montré l'effet de la longueur de la chaîne de l'alcool sur les propriétés permselectives ; le *n*-hexanol donne un flux élevé pour une sélectivité relativement basse à 25°C. L'application de cette technique au traitement des rejets de fluides de coupe a montré que l' extraction d'une des phases des microémulsions cause leur déstabilisation.

Enfin, une étude par chromatographie en phase gazeuse inverse a permis d'accéder aux grandeurs chromatographiques (ex. V_g) et thermodynamiques (γ^∞) afin d'interpréter les phénomènes de transfert sélectif en pervaporation.

ABSTRACT

The objective of this study is the destabilization of microemulsions by the pervaporation technique. Microemulsions were studied using pseudo-ternary phase diagrams, and their physico-chemical and rheological characterizations confirmed their thermodynamic stability and their Newtonian behavior. By chemical crosslinking of polyvinylalcohol (PVA), dense films used as membranes were developed. PVA membranes were used in the breakdown of water borne microemulsions by pervaporation, providing selective extraction of water. However, the organic component (cyclohexane, toluene) of oil-rich microemulsions is selectively drawn off employing a polydimethylsiloxane (PDMS) material as a hydrophobic membrane. For the latter system, optimal performances (flux and enrichment factor) were obtained at a temperature of 45 °C and after 3 h. Also, the study of the effect of alkyl chain length of the linear alcohols, used as cosurfactants in the microemulsions showed that sorption, flux and enrichment factors vary systematically. For example, *n*-hexanol afforded a high flux but a rather low enrichment factor, at 25°C. The application of microemulsion breakdown by pervaporation was extended to one type of wastewaters: cutting oil wastes. Model cutting oils were formulated and a PDMS membrane allowed to draw off the oil component.

Finally, the use of inverse gas chromatography gave an insight into the validity of the results obtained by pervaporation process, through specific retention volumes (V_g), infinite dilution activity coefficients (γ^∞) and Flory-Huggins interaction parameters (χ_{12}^∞).

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1. 1.	Représentation schématique de la pervaporation	20
Figure 1. 2.	Représentation schématique de deux types de morphologies de membranes	27
Figure 1. 3.	Evolution de la technique de pervaporation en nombre d'articles entre 1981 et 2003	30
Figure 1. 4.	Domaines de recherches en pervaporation	32
Figure 1. 5.	Structure des micelles	34
Figure 1. 6.	Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif lorsque la concentration du tensioactif augmente	35
Figure 1. 7.	Représentation schématique du diagramme de phase	36
Figure 2. 1.	Diagramme de phase pseudo-ternaire	45
Figure 2. 2.	Diagramme de phase su système eau/cyclohexane/ <i>n</i> -butanol/SDS	47
Figure 2. 3.	Diagramme de phase su système eau/toluène/ <i>n</i> -butanol/SDS	47
Figure 2. 4.	Représentation de la cellule de pervaporation	52
Figure 2. 5.	Montage de la station de pervaporation	53
Figure 3. 1.	Montage expérimental de dégazage du collodion	57
Figure 3. 2.	Réaction de réticulation par voie chimique	62
Figure 3. 3.	Taux de sorption du PVA dans les microémulsions et leurs composés	68
Figure 3. 4.	Evolution des flux de pervaporats en fonction du temps pour les systèmes I et II	69
Figure 3. 5.	Variations des facteurs d'enrichissements en fonction du temps pour les systèmes I et II	70
Figure 3. 6.	Variations des flux de pervaporats en fonction de la température pour les systèmes I et II	71
Figure 3. 7.	Variations des facteurs d'enrichissement en fonction du temps pour les systèmes I et II	71
Figure 3. 8.	Variations de $\ln V_{opt}$ en fonction de la température pour le système I	72
Figure 4. 1.	Répartition granulométrique en volume du système I.	77
Figure 4. 2.	Courbes complémentaires	77
Figure 4. 3.	Courbe de la stabilité du système I par spectroscopie acoustique	78

Figure 4. 4.	Variation de la viscosité de la microémulsion I en fonction du temps pour le premier mois de stockage.	79
Figure 4. 5.	Variation de la viscosité de la microémulsion I en fonction du temps pour le sixième mois de stockage.	79
Figure 4. 6.	Courbe d'écoulement de la microémulsion I dans le premier mois de stockage .R=0.89.	80
Figure 4. 7.	Courbe d'écoulement de la microémulsion I dans le sixième mois de stockage. R=0.90	80
Figure 4. 8.	Variations des taux de gonflement du PDMS en fonction du temps pour les systèmes I et VIII et les constituants purs	81
Figure 4. 9.	Photos de la structure du PDMS prises par le microscope électronique	82
Figure 4. 10.	Variations des flux en fonction du temps pour les systèmes I et VIII	83
Figure 4. 11.	Variations des facteurs d'enrichissement en fonction du temps pour les systèmes I et VIII	84
Figure 4. 12.	Variations des flux en fonction de la température pour les systèmes I et VIII	84
Figure 4.13.	Variations des facteurs d'enrichissement en fonction de la température pour les systèmes I et VIII	85
Figure 4. 14.	Variations des flux de perméats avec l'augmentation de la concentration du cyclohexane dans la charge	86
Figure 4. 15.	Variations des facteurs d'enrichissements en fonction de la concentration en cyclohexane dans la charge	86
Figure 4. 16.	Variations des taux de gonflement du PDMS dans le cyclohexane en fonction du taux de réticulation	88
Figure 4. 17.	Variations des flux de pervaporats des systèmes I et VIII en fonction du taux de réticulation du PDMS	88
Figure 4. 18.	Variations des facteurs d'enrichissement pour les systèmes I et VIII en fonction du taux de réticulation du PDMS	89
Figure 5. 1.	Variations des taux de gonflement du PDMS dans le cyclohexane et le système I en fonction du temps (température 25 °C).	94
Figure 5. 2.	Variations des taux de gonflement du PDMS dans le toluène et le système III en fonction du temps (température 25 °C).	94
Figure 5. 3.	Variations des flux de pervaporats pour les systèmes I et III en fonction du temps (température 25 °C).	95
Figure 5. 4.	Variations des facteurs d'enrichissements pour les systèmes I et III en fonction du temps (température 25 °C).	96
Figure 5. 5.	Variations des flux pour les systèmes II et IV en fonction du temps (température 25 °C).	97

Figure 5. 6.	Variations des facteurs d'enrichissement pour les systèmes II et IV en fonction du temps (température 25 °C).	97
Figure 5. 7.	Variations des flux de perméats pour les systèmes I et III en fonction de la température (temps 3 h).	98
Figure 5. 8.	Variations des facteurs d'enrichissements des systèmes I et II en fonction de la température (temps 3h).	99
Figure 5. 9.	Variations des flux de perméats pour les systèmes II et IV en fonction de la température (temps 3h).	99
Figure 5. 10.	Variations des facteurs d'enrichissements des systèmes II et IV en fonction de la température (temps 3h).	100
Figure 5. 11.	Evolution du taux de gonflement du PDMS par la microemulsion système III en fonction du % cyclohexane dans la charge (temps 3h et température 25 °C).	101
Figure 5. 12.	Variations des flux de perméats en fonction du % cyclohexane (temps 3h et température 25 °C).	102
Figure 5. 13.	Variations des facteurs d'enrichissement en fonction du % en cyclohexane dans la charge (temps 3h et température 25 °C).	103
Figure 6. 1.	Evolution du taux de gonflement du PDMS dans les différents alcools (T=25°C)	104
Figure 6. 2.	Evolution du taux de gonflement du PDMS en fonction du temps pour le système I (T=25°C)	108
Figure 6. 3.	Evolution du taux de gonflement du PDMS en fonction du temps pour le système II (T=25°C)	109
Figure 6. 4.	Variations des flux au cours du temps pour les microémulsions système I (avec différents alcools comme cotensioactifs à T=25°C)	110
Figure 6. 5.	Variations des facteurs d'enrichissement au cours du temps pour les systèmes I (avec différents alcools à T=25°C)	110
Figure 6. 6.	Variations des flux en fonction du temps pour les systèmes II (avec différents alcools à T=25°C)	111
Figure 6. 7.	Variations des facteurs d'enrichissement en fonction du temps pour les systèmes II (pour les différents alcools à T=25°C)	112
Figure 6. 8.	Variations des flux en fonction de la température pour le système I (en fonction du nombre de carbones du cotensioactif pour une durée de 3h)	113
Figure 6. 9.	Variations des facteurs d'enrichissement en fonction de la température (en fonction du nombre de carbone du cotensioactif) pour le système I pour une durée de 3h	113
Figure 6. 10.	Variations des flux en fonction de la température pour le système II (avec différents alcools pour une durée de 3h)	114

Figure 6. 11.	Variations des facteurs d'enrichissement en fonction de la température pour le système II (avec différents alcools pour une durée de 3h)	114
Figure 7. 1.	Taux de gonflement du PDMS dans les différents constituants des microémulsions	121
Figure 7. 2.	Taux de gonflement du PDMS dans les microémulsions	123
Figure 7. 3.	Variations des flux de pervaporats en fonction du temps	124
Figure 7. 4.	Variations des facteurs d'enrichissement en fonction du temps	124
Figure 7. 5.	Variations des flux en fonction de la température	124
Figure 7. 6.	Variations des facteurs d'enrichissements en fonction de la température	125
Figure 8. 1.	Analogie entre la chromatographie en phase gazeuse inverse et la pervaporation	128
Figure 8. 2.	Variations de $\ln V_g$ en fonction de l'inverse de la température (cyclohexane seul et en mélange avec le butanol)	138
Figure 8. 3.	Variations de $\ln V_g$ en fonction de l'inverse de la température (toluène seul et en mélange avec le n-butanol)	138
Figure 8. 4.	Variations de $\ln V_g$ en fonction de l'inverse de la température	139
Figure 8. 5.	Variations du coefficient d'activité γ^∞ en fonction de la température pour le <i>n</i> -butanol	140
Figure 8. 6.	Variations du coefficient d'activité γ^∞ en fonction de la température pour le cyclohexane	141
Figure 8. 7.	Variations du coefficient d'activité γ^∞ en fonction de la température pour le toluène	141
Tableau 1. 1.	Distinction entre les pouvoirs séparateurs de la filtration classique et des procédés à base de membranes	16
Tableau 1. 2.	Classification des différents procédés à base de membranes	17
Tableau 1. 3.	Les polymères de pervaporation	26
Tableau 1. 4.	Evaluation des dépenses énergétiques (exprimées en kWh) pour la déshydratation de 100 kg d'isopropanol	28
Tableau 2. 1.	Compositions des microémulsions indiquées sur la figure 2.1	46
Tableau 2. 2.	Compositions des microémulsions indiquées sur la figure 2.2	46
Tableau 3. 1.	Conditions opératoires de réticulation du PVA	59
Tableau 3. 2.	Caractéristiques des trois échantillons d'alcool polyvinylique	61
Tableau 3. 3.	Taux de gonflements maximaux des différentes membranes en polyvinylalcool dans le mélange eau-éthanol	63

Tableau 3. 4.	Taux de gonflement dans le mélange eau-acide acétique du PVA réticulé par traitement chimique	64
Tableau 3. 5.	Les paramètres de pervaporation J et α du mélange eau-éthanol (J_1, α_1) et eau-acide acétique	65
Tableau 3. 6.	Compositions des microémulsions (%mass)	66
Tableau 3. 7.	Résultats du test au bleu de méthylène	67
Tableau 3. 8.	Résultats du test au papier filtre	67
Tableau 3. 7.	Résultats de la mesure des conductivités	67
Tableau 4. 1.	Compositions des microémulsions de type cyclohexane/eau/ <i>n</i> -butanol/SDS	76
Tableau 4. 2.	Résultats de la caractérisation des microémulsions par les méthodes physico-chimiques (E, eau ; H, huile)	76
Tableau 5. 1.	Compositions des microémulsions formuléeSystème	92
Tableau 5. 2.	Valeurs des conductivités mesurées à $T= 25^\circ\text{C}$ et natures des microémulsions	92
Tableau 5. 3.	Résultats du comportement rhéologique des microémulsions.	93
Tableau 5. 4.	Variations des volumes de permeats en fonction de la température pour les systèmes de microémulsions étudiés (temps 3h).	100
Tableau 6. 1.	Compositions des différentes microémulsions (en % mass)	106
Tableau 6. 2.	Caractéristiques des microémulsions formulées avec des Cotensioactifs de longueurs de chaînes différentes	107
Tableau 6. 3.	Viscosités initiales et finales des microémulsions après 6 mois de stockage	108
Tableau 7. 1.	Compositions des différents systèmes (% mass)	120
Tableau 7. 2.	Conductivités κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$) des microémulsions, à $T= 25^\circ\text{C}$.	120
Tableau 7. 3.	Viscosités initiales et finales des microémulsions	121
Tableau 8. 1.	Résultats pour les molécules sondes cyclohexane- <i>n</i> -butanol	136
Tableau 8. 2.	Résultats pour les molécules sondes toluène- <i>n</i> -butanol	136

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
INTRODUCTION	11
1. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	15
1.1. Techniques de séparation par membranes	15
1.2. Pervaporation	20
1.3. Microémulsions	32
2. MATERIELS ET METHODES	44
2.1. Introduction	44
2.2. Formulation des microémulsions	44
2.3. Préparation des microémulsions	45
2.4. Caractérisation des microémulsions	48
2.5. Expériences de pervaporation	51
3. ELABORATION DE MEMBRANES HYDROPHILES: APPLICATION A L'EXTRACTION DE L'EAU	55
3.1. Introduction	55
3.2. Protocole expérimental de préparation des membranes	56
3.3. Modifications des propriétés membranaires de l'alcool polyvinylique	57
3.4. Résultats et discussion	61
3.4. Extraction de l'eau des microémulsions	66
3.5. Conclusion	73
4. ELABORATION DE MEMBRANES HYDROPHOBES : APPLICATION A L'EXTRACTION DE LA PHASE ORGANIQUE DE LA MICROEMULSION (Système : eau / cyclohexane/ <i>n</i> -butanol/ SDS)	74
4.1. Introduction	74
4.2. Procédure expérimentale	74
4.3. Résultats et discussion	76
4.4. Cinétique du passage des microémulsions	82
4.5. Influence de la température sur le passage des microémulsions	84
4.6. Influence de la composition de la charge en cyclohexane	86
4.7. Influence du taux de réticulation du PDMS sur l'efficacité de transfert	87
4.8. Conclusion	90
5. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE SUR LE CASSAGE DES MICROEMULSIONS PAR PERVAPORATION	91
5.1. Introduction	91
5.2. Partie expérimentale	91
5.3. Résultats et discussion	91
5.4. Conclusion	92
	93

6.	INFLUENCE DE LA NATURE DU COTENSIOACTIF SUR LE CASSAGE DES MICROEMULSIONS	104
6.1.	Introduction	104
6.2.	Partie expérimentale	105
6.3.	Détermination des flux et sélectivités	106
6.4.	Résultats et discussion	106
6.5.	Conclusion	115
7.	APPLICATION DU CASSAGE DES MICROEMULSIONS AU TRAITEMENT DES FLUIDES DE COUPE	116
7.1.	Introduction	116
7.2.	Généralités sur les fluides de coupe	116
7.3.	Partie expérimentale	119
7.4.	Résultats et discussion	120
7.5.	Conclusion	126
8.	INTERPRETATION DES PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERE EN PERVAPORATION PAR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE INVERSE	127
8.1.	Introduction	127
8.2.	Chromatographie en phase gazeuse inverse	128
8.3.	Partie expérimentale	134
8.4.	Résultats et discussion	135
8.5.	Conclusion	142
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	143
	APPENDICES	
	A. TABLEAUX DES COMPOSITIONS DES MICROEMULSIONS DU CHAPITRE 2	
	B. DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE.	
	C. COURBES DE LA RHEOLOGIE DU CHAPITRE 7	
	D. ANALYSE GRANULOMETRIQUE	
	E. LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	

REFERENCES

Nom du document : Thèse-partie 1
Répertoire : D:
Modèle : C:\Documents and Settings\Administrateur\Application
Data\Microsoft\Modèles\Normal.dot
Titre : UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA
Sujet :
Auteur : LGC - UMR 5503
Mots clés :
Commentaires :
Date de création : 24/11/2006 13:53:00
N° de révision : 3
Dernier enregistr. le : 24/11/2006 15:33:00
Dernier enregistrement par : LGC - UMR 5503
Temps total d'édition : 21 Minutes
Dernière impression sur : 10/02/2007 10:49:00
Tel qu'à la dernière impression
Nombre de pages : 14
Nombre de mots : 2 585 (approx.)
Nombre de caractères : 14 220 (approx.)

INTRODUCTION

L'activité industrielle a permis les développements scientifiques liés à la mise au point de nouvelles techniques telles que les séparations par membranes. Ceci constitue un exemple marquant où une technologie innovante est transférée d'une filière à d'autres, tout en apportant modification et perfectionnement. Par ailleurs, les microémulsions qui sont des mélanges d'eau, d'huile, de tensioactif et de cotensioactif, possèdent de nombreuses applications industrielles. Ces deux domaines d'étude se rejoignent dans le travail présenté dans cette thèse.

En effet, les techniques de séparation par membranes sont souvent qualifiées de récentes. Elles sont en fait utilisées depuis fort longtemps. Mais elles n'ont connu un essor industriel que récemment, avec le développement de membranes organiques ou minérales à flux élevé, et les progrès ultérieurs accomplis grâce à une étroite collaboration entre les fabricants de membranes, les équipementiers, les utilisateurs et les spécialistes scientifiques.

Les techniques membranaires offrent un moyen de séparation non polluant. Elles sont très prometteuses car elles présentent un certain nombre d'avantages : opérant en continu, ces méthodes font appel à une technologie compacte, facile à automatiser, de faible complexité et d'un coût de fonctionnement relativement bas. Elles peuvent être plus efficaces dans le domaine des faibles concentrations et offrent des alternatives aux procédés conventionnels tels que la distillation, la cristallisation, la filtration et l'extraction par solvant.

La conception de matériaux destinés aux procédés de séparation par membrane doit systématiquement passer par l'étude des relations structure du polymère /perméabilité/

sélectivité pour satisfaire les principaux critères exigés pour une membrane semi-perméable. Ces critères sont [1] :

- Sélectivité élevée
- Grande perméabilité
- Stabilité thermique
- Résistance mécanique
- Facilité de la préparation de la membrane et de sa mise en forme.

Depuis quelques décennies, les techniques de séparation par membrane se sont enrichies d'une nouvelle méthode : la pervaporation, qui émerge comme une technique pleine de promesses. Au cours de ce procédé, le fractionnement d'un mélange est obtenu grâce à sa vaporisation partielle à travers une membrane dense dont la face aval est maintenue sous basse pression. Au contact du mélange liquide, la surface de la membrane se comporte comme une mince couche adsorbante qui présente une différence d'affinité vis-à-vis des constituants du mélange ; de ce fait, la composition du pervaporat peut être alors très différente de celle résultant d'une simple évaporation.

Parmi les procédés membranaires, la pervaporation est la seule technique qui fait intervenir un changement de phase du pénétrant entre les deux côtés du film sélectif, puisqu'elle associe une vaporisation à un phénomène de partage et de diffusion au travers d'une membrane dense de polymère. Bien que le principe de séparation par pervaporation soit connu depuis de nombreuses années, les études se sont heurtées aux faibles flux de transfert (de même que pour tous les procédés à membrane). Toutefois, l'intérêt porté récemment aux procédés peu coûteux en énergie, ainsi qu'à ceux œuvrant en faveur de la protection de l'environnement, a donné un véritable essor à la pervaporation. Ceci est illustré par de nombreuses applications industrielles telles que la séparation des mélanges azéotropiques, la déshydratation des solvants organiques, le déplacement des équilibres chimiques, le contrôle des réactions en chaînes,... [2] ; et la liste ne cesse de s'allonger avec la recherche de nouveaux matériaux et d'autres applications.

D'autre part les milieux complexes ordonnés tels que les microémulsions suscitent un grand intérêt et commencent à envahir notre vie courante, non seulement comme détergents mais aussi comme cosmétiques ou lubrifiants, dans l'industrie chimique ou alimentaire, en biotechnologie, etc. Les applications récemment développées mettent à profit la structure des microémulsions (présence de microdomaines aqueux et/ou huileux) et leurs propriétés originales, qui consistent en l'existence de tensions interfaciales ultra-

basses et d'un pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés lipophiles [3]. L'utilisation des microémulsions dans le domaine chimique comme milieux réactionnels en synthèse organique ne cesse de se propager ; néanmoins, l'isolement du produit désiré du milieu thermodynamiquement stable s'avère très difficile, voire impossible par les moyens conventionnels. De nombreux chercheurs ont tenté de casser les microémulsions, notamment par les techniques membranaires, telles que l'ultrafiltration, mais les résultats ont été très limités à cause du phénomène de colmatage des membranes par les tensioactifs [4]. Dans ce contexte, la problématique scientifique reste centrée sur une meilleure compréhension des phénomènes limitant les performances et c'est dans ce cadre précis que s'inscrit l'objectif de notre étude qui consiste à tenter de résoudre ce problème par l'utilisation de la technique de pervaporation dans la déstabilisation des microémulsions.

Pour mener à bien la présentation des résultats obtenus, la thèse a été répartie en huit chapitres :

- Le premier est une partie bibliographique où sont décrites les notions de base sur la pervaporation et les microémulsions. Le lecteur trouvera les principales définitions, l'historique, les différents paramètres, les principales applications, et les domaines de recherche.

- Les différentes méthodes expérimentales de formulation et de caractérisation des microémulsions ainsi que le déroulement d'une opération de pervaporation et les paramètres régissant le phénomène de transfert, le matériel et l'appareillage utilisés sont décrits dans le deuxième chapitre.

- Le troisième chapitre concerne l'élaboration des membranes hydrophiles en alcool polyvinylique et leur application pour l'extraction de l'eau. A cet effet, plusieurs méthodes de réticulation de ce polymère ont été utilisées afin d'augmenter sa résistance à l'eau. L'application des films membranaires obtenus pour la déshydratation des mélanges eau acide acétique et eau-éthanol et pour l'extraction de la phase aqueuse des microémulsions est décrite dans une seconde étape.

- Des membranes hydrophobes en polydiméthylsiloxane ont été élaborées et utilisées pour l'extraction de la phase organique de microémulsions eau/cyclohexane/tensioactif/cotensioactif. L'influence des paramètres opératoires sur le taux de réticulation et l'opération de séparation a été étudiée et explicitée dans le quatrième chapitre.

- La composition de la phase organique de la microémulsion et son influence sur le mécanisme de transfert ont fait l'objet d'une étude détaillée dans le cinquième chapitre. A cet effet, deux composés organiques ont été utilisés : le cyclohexane (un cycloalcane) et le toluène (un composé aromatique). Une étude comparative a été réalisée en utilisant une membrane en polydiméthylsiloxane.

- Différents alcools ont été utilisés comme cotensioactifs dans la formulation de la microémulsion à base de cyclohexane en phase huileuse; les variations des flux et sélectivités de transfert en fonction de la longueur de la chaîne de l'alcool ont été explicitées dans le sixième chapitre.

- Le septième chapitre consiste à une application pratique de cette notion de cassage. Elle concerne le traitement des rejets de fluides de coupe qui ne sont autres que des microémulsions ; des membranes en PDMS ont été utilisées pour l'extraction de l'huile minérale et les différents paramètres opératoires ont été déterminés.

- Le huitième chapitre correspond à un autre volet de recherche. Il apporte une contribution à l'interprétation des phénomènes de transfert sélectif en

pervaporation moyennant la technique de chromatographie en phase gazeuse inverse. Etant donné que le procédé de pervaporation doit sa sélectivité à la différence d'affinité qu'une membrane manifeste vis-à-vis des constituants d'un mélange, c'est-à-dire aux interactions distinctes qu'un soluté peut avoir avec le matériau membranaire, il semble donc intéressant d'estimer les paramètres thermodynamiques d'interaction caractérisant un couple polymère-soluté et ceci par chromatographie en phase gazeuse inverse.

- Enfin, les principales conclusions auxquelles ce travail a abouti sont présentées avec des perspectives pour cette recherche.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. 1. Techniques de séparation par membrane

1. 1. 1. Généralités

Les techniques séparatives conventionnelles telles que la distillation, la cristallisation, la filtration et l'extraction par solvant se sont récemment enrichies d'un groupe de procédés, qui utilisent *une membrane* comme élément principal. Disposée sur le trajet de mélanges chimiques, celle-ci est capable d'en séparer les constituants en fonction des propriétés de transport et sont pour cette raison qualifiées de permselectives. Les techniques de séparation par membranes sont donc apparentées à la filtration classique. Les différents types de filtration et de séparation par membranes sont regroupés dans le tableau 1.1 selon la taille des particules ou des molécules non retenues par l'élément séparateur, c'est-à-dire passant dans le filtrat (ou perméat) par opposition à celles qui sont conservés dans le retentat.

Les techniques de séparation par membranes utilisent des membranes artificielles. Sous cette dénomination, permettant de les distinguer des membranes naturelles, sont regroupés divers matériaux filmogènes de nature organique ou minérale. Ces derniers sont façonnés en feuilles souples et résistantes, poreuses ou denses et ayant une très faible épaisseur. La barrière semi-perméable, qu'elles constituent, oppose une résistance inégale au passage de diverses molécules ce qui est à la base de tout procédé de séparation utilisant une membrane [6].

L'intérêt porté aux membranes ainsi qu'aux appareils et aux procédés qui les utilisent a débuté les années 1960. En effet, on peut situer vers 1965 le début de l'effort systématique qui a été consacré à la recherche et la mise au point de parois organiques synthétiques permselectives.

De la filtration classique, qui est une technique de fractionnement connue depuis longtemps et largement industrialisée et qui consiste à retenir sur un écran poreux des particules contenues dans une dispersion hétérogène solide-liquide, avec une limite de rétention des filtres les plus fins ne dépassant pas 10 μm , jusqu'à l'osmose inverse où on emploie des parois plus sélectives, permettant des séparations de plus en plus fines. Grâce aux techniques à base de membranes, il est ainsi possible aujourd'hui d'isoler des bactéries, des virus, des enzymes, des molécules organiques, etc..., donc d'effectuer des séparations à l'échelle de résolution moléculaire [7]. Ces premières considérations permettent d'établir une frontière entre les techniques de séparation à base de membranes, et ce selon la taille des pores des films. Le tableau 1.1 présente une classification de trois des procédés à membranes, la microfiltration, l'ultrafiltration et l'osmose inverse, en indiquant les domaines d'utilisations possibles.

Tableau 1.1. Pouvoirs séparateurs de la filtration classique et des procédés à base de membranes [6].

Procédé	Taille des pores	Séparations possibles
Filtration	$\geq 10\mu\text{m}$	Particules en suspension
Microfiltration	0.3-10 μm	Cellules (hématies, bactéries), émulsions
Nanofiltration	0.4-15 μm	Microsolutés, microorganismes...[7].
Ultrafiltration	0.003-0.3 μm	Macrosolutés (macromolécules, enzymes, virus..)
Osmose inverse	$< 30 \text{ \AA}$	Solutés ioniques ou moléculaires (hormones, eau....)

Pour le cas de l'osmose inverse, le diamètre des pores peut être de l'ordre de quelques Angströms. Les molécules traversant ce type de barrière doivent cheminer à travers des fins interstices intra structuraux au point que la notion de pore perde sa signification usuelle. Le transport ne peut alors plus être assimilé à un écoulement le long des pores; il faut en effet tenir compte des interactions entre la membrane et les molécules qui y migrent. Il est dans ce cas préférable d'assimiler le matériau membranaire à un film dense homogène.

Le tableau 1.2 permet de mieux visualiser les différences qui existent entre les principaux procédés à base de membranes et leurs principales applications de séparation.

Procédés à base de membranes	Nature des phases charge/perméat	Type de membrane utilisée	Origine de la sélectivité	Force motrice appliquée	Principales applications du procédé
Microfiltration Ultrafiltration Osmose inverse Thermo osmose Dialyse et hémodialyse Electrodialyse Piezodialyse	Liquide/liquide	Microporeuse Microporeuse Pores maximum 30Å de diamètre (peut-être considérée comme dense) Microporeuse Dense ionique (site chargé Electriquement)	Dimension inégale des particules ou molécules à séparer Différences de solubilités et de diffusion des molécules à séparer Dimension inégale des molécules Les membranes ioniques sont sélectivement perméables aux anions ou aux cations	Gradient de pression Gradient de pression Gradient de température Gradient de concentration Champ électrique Gradient de pression	Filtration stérile, extraction de petites particules en suspension, casser des émulsions (huile dans eau) Extraction de macromolécules (protéines,virus,polymères), casser des émulsions Dessalement de l'eau de mer, concentration de jus de fruits Séparation de composés de faible poids moléculaire dans des liquides ou séparation des liquides Extraction des composés macromoléculaires à partir de liquides,diverses applications médicales Dessalement, déminéralisation, extraction du sel Extraction d'ions
Distillation transmembranaire Pervaporation	Liquide/vapeur	Microporeuse (du gaz se trouve emprisonné dans les pores) Dense	L'eau s'évapore préférentiellement à l'interface liquide chaud/film puis se condense à l'interface liquide froid/film Différences de solubilités et de diffusivités des molécules à séparer	Gradient de température Gradient d'activité	Concentration des solutions aqueuses Séparation de liquides
Perméation gazeuse ou effusion gazeuse	Gaz/gaz	Microporeuse	Masse inégale des molécules gazeuses	Gradient de pression	Séparation de gaz (récupération et recyclage d'hydrogène, obtention d'air suroxygéné)
Perméation de vapeur	Vapeur/vapeur	Dense	Différences de solubilité et de diffusion	Gradient d'activité	Séparation de mélanges de vapeurs ou extraction de vapeurs organiques dans l'air
Membranes liquides	Liquide/liquide ou gaz/gaz	Liquide immobilisé dans les pores d'une membrane	Les composés forment des complexes avec un « transporteur » présent dans la phase liquide	Gradient de concentration	Extraction d'ions à partir de liquides ou séparation de gaz

Les techniques membranaires de séparation apportent donc, en plus de la séparation par différence de taille, les avantages de la séparation par différence d'affinité et de vitesse de diffusion dans le matériau permselectif. La conséquence de ce double aspect séparatif élargit considérablement le domaine d'application de ces procédés par rapport aux techniques de séparation traditionnelles (distillation, cristallisation, extraction à contre courant), qui sont fondées cependant uniquement sur la succession d'équilibres physico-chimiques.

1. 1. 2. Transfert de matière à travers les membranes

Les techniques membranaires sont en général classées suivant la nature des forces motrices qui gouvernent le transport: la température, l'activité, le potentiel électrique et le gradient de pression.

En effet, le transfert d'un composé i à travers une membrane est réalisé grâce à une force motrice f_i appliquée entre les deux faces du film qui est égale, au signe près, au gradient de potentiel chimique général μ qui s'établit dans l'épaisseur de la barrière sélective, dont la forme intégrale est exprimée par le développement suivant [7] :

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + \int_{P_o}^P V_i dP + Z_i F U - \int_{T_o}^T S_i dT \quad (1.1)$$

Avec

μ_i : potentiel chimique (J. mol⁻¹)

V_i : volume molaire (m³.mol⁻¹)

P : pression (Pascal)

Z_i : charge portée par l'espèce migrante i (C. mol⁻¹)

F : nombre de Faraday

U : potentiel électrique (Volt)

T : température (Kelvin)

S_i : Entropie molaire partielle (J. mol⁻¹.K⁻¹)

P_o et T_o étant la pression et la température du corps i pris à l'état standard (1 atm et 25°C).

La force motrice responsable du transport de l'espèce i est en fait la dérivée de μ par rapport à l'ordonnée z (dans l'épaisseur du film) :

$$F_i = -\frac{d\bar{\mu}_i}{dz} = \frac{d\mu_i}{dz} - V_i \frac{dP}{dz} - Z_i F \frac{dU}{dz} - S_i \frac{dT}{dz} \quad (1.2)$$

Ou encore, en développant l'expression du potentiel chimique μ_i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.3)$$

Avec μ_i^0 le potentiel chimique à l'état de référence et a_i l'activité de l'espèce i .

On obtient finalement :

$$F_i = -RT \frac{d \ln a_i}{dz} - V_i \frac{dP}{dz} - Z_i F \frac{dU}{dz} - S_i \frac{dT}{dz} \quad (1.4)$$

Il est clair que les procédés de séparation à base de membranes, énumérés dans le tableau 1.2, ne diffèrent entre eux que par l'importance relative des différents termes, dans ce dernier développement, exprimant les contributions des gradients respectifs d'activité (ou de concentration), de pression, de potentiel électrique et de température, établis selon l'épaisseur z de la barrière sélective.

Des caractéristiques communes à ces techniques les rendent particulièrement séduisantes : effectuées la plupart du temps à température ambiante, elles sont, dans de nombreux cas, plus rapides, plus efficaces et plus économiques que les procédés conventionnels effectués la plupart du temps à température ambiante. Elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradables sans altérer leurs qualités physico-chimiques ou biochimiques. Cependant, les principales limitations de ces techniques sont :

- les flux de matière à travers les membranes restent relativement faibles et,
- la durée de vie des membranes dépend des conditions de travail (température) ou de la réactivité chimique avec le mélange à séparer.

1. 2. Pervaporation

1. 2. 1. Principe et historique :

L'évaporation d'un mélange liquide à travers une membrane dense conduit au passage dans le compartiment aval, d'une vapeur de composition généralement différente de celle de la charge dont elle est issue (Figure 1.1). Le transfert de matière est entretenu en maintenant le compartiment aval sous faible pression par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide. Ce transfert sélectif, observé pour la première fois par Kahlenberg [8] en 1906 avec des mélanges d'hydrocarbures et d'alcool, a reçu sa dénomination définitive de pervaporation dans un article de Kober publié en 1917 [9].

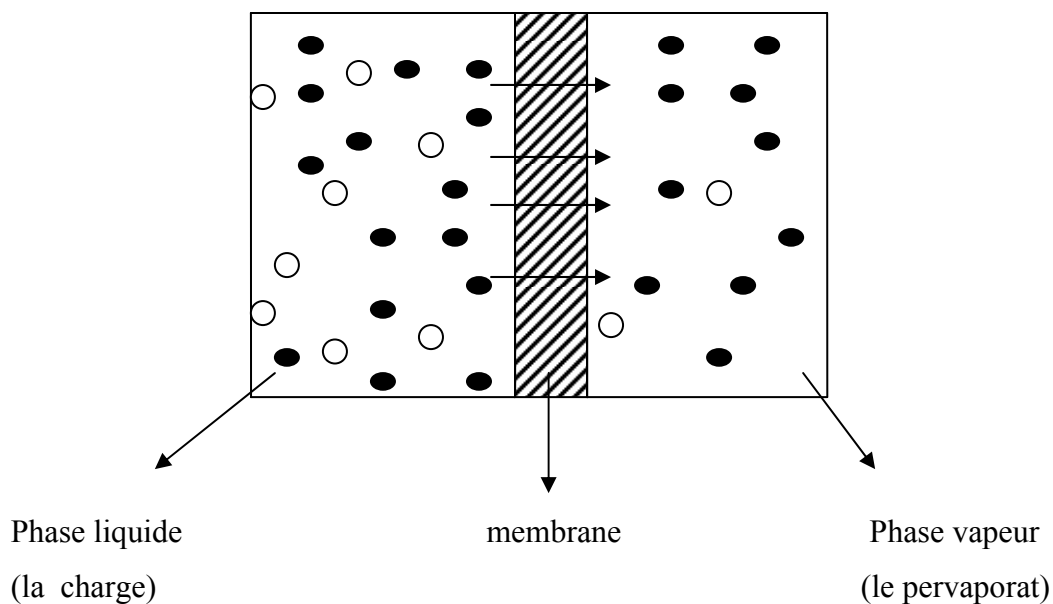


Figure 1.1 : Représentation schématique de la pervaporation

Il s'agit donc d'un procédé dans lequel les espèces neutres transférées subissent un changement d'état (vaporisation). Mais, à la différence de la simple évaporation qui se produit en distillation, l'interposition de la membrane modifie la composition de la charge à travers l'intervention de deux processus complémentaires. Tout d'abord, il se produit une inégale sorption des espèces à la face amont en contact avec le liquide; ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. Suite à ce

facteur d'ordre thermodynamique, un deuxième facteur, d'ordre cinétique intervient pour modifier la composition du mélange transféré. Il s'agit de l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité). Ce deuxième processus constitue le facteur limitant majeur du transfert de matière et explique pourquoi l'observation de Kahlenberg est restée à l'état latent durant plusieurs décennies. En effet, tant qu'il n'a pas été possible de préparer des films polymères d'épaisseurs relativement faibles (quelques microns), il semblait irréaliste d'envisager toute application industrielle de cette observation.

A la fin des années 1950, la mise au point par Loeb et Sourirajan, d'une technique de fabrication des membranes asymétriques disposant d'une mince couche dense superficielle va contribuer à relancer les recherches dans ce domaine. En effet, à cette même époque, un groupe de recherches d'American Oil Company (USA), dirigé par Binning [10], fût à l'origine de nombreux brevets et publications portant sur la séparation des mélanges d'hydrocarbures ou de mélanges d'usage industriel. Cependant, malgré les bons résultats de certaines séparations, l'industrialisation du procédé n'a pas eu lieu à la suite de ces travaux. Le relais fut alors principalement pris, à partir des années 1965 et suivantes, par l'équipe du Professeur Néel à Nancy [11] qui, développa des études plus fondamentales sur le procédé et montra l'incidence de la nature des substituants portés par les matériaux polymères sur la séparation obtenue. Ce groupe a aussi établi, par des mesures systématiques et de modélisation, tout l'intérêt économique du procédé s'agissant de déplacer un équilibre en cas de distillation difficile (azéotropie ou pseudo-azéotropie). Il apparaît alors clair que la pervaporation constitue une technique complémentaire à la distillation et que, dans certains cas, elle peut même se substituer très avantageusement à ce procédé classique de séparation. Finalement, en raison de la sensibilité grandissante du monde industriel aux coûts de l'énergie et de la matière première, les premiers sites pilotes de pervaporation ont été installés, à partir de 1982, par la firme allemande GFT. 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 l'éthanol, déjà rectifié par distillation, face au procédé de distillation ternaire. La même année, se tenait à Nancy le premier workshop international rassemblant une vingtaine d'universitaires spécialistes de cette méthode de séparation.

1. 2. 2. Grandeurs caractéristiques

La qualité du transfert est caractérisée par deux grandeurs qui sont le flux de matière J (en $\text{Kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) traversant la membrane et la sélectivité de séparation α .

La sélectivité de séparation s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré.

Par analogie avec la sélectivité, en distillation, la sélectivité α (appelée aussi facteur de séparation) est définie par la relation :

$$\alpha = \frac{C'}{1-C'} \times \frac{1-C}{C} \quad (1.5)$$

avec C , teneur massique amont de l'espèce préférentiellement transférée

C' , teneur massique aval de l'espèce préférentiellement transférée

Cette expression, la plus simple et la plus ancienne, est due à la volatilité relative des différentes espèces présentes.

Une autre grandeur très souvent utilisée est le facteur d'enrichissement β qui est égal au rapport des teneurs massiques aval et amont C et C' , respectivement, de l'espèce préférentiellement transférée.

$$\beta = \frac{C'}{C} \quad (1.6)$$

Il est bien évident que des flux et des sélectivités élevées sont les caractéristiques recherchées pour viabiliser l'industrialisation du procédé membranaire. D'autres facteurs tels que la stabilité des films formés (membranes), leur faisabilité, et leur coût de production sont loin d'être négligeables.

1. 2. 3. Paramètres de fonctionnement

Il est possible de perturber un transfert pervaporatif en changeant les conditions opératoires telles que la température, la pression et l'épaisseur de la membrane.

1. 2. 3. 1. Température

L'influence de la température se manifeste au niveau des processus de sorption et de diffusion et la variation des flux peut être souvent décrite par une relation de type Arrhénius [12] avec une énergie d'activation qui est une grandeur caractéristique d'un système donné :

$$J = J_0 \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (1.7)$$

Avec :

J : flux en en $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

J_0 : le facteur préexponentiel

E_a : énergie d'activation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits (en $\text{J/mole} \cdot \text{K}$)

T : la température absolue (en Kelvin)

$T_0 = 273^\circ\text{C}$

1. 2. 3. 2. Pression

Les variations de pression, en amont et en aval de la membrane, influent très inégalement sur le transport par pervaporation. Tant qu'elle ne dépasse pas quelques bars (environ 10 bars), la pression amont n'exerce aucune influence notable [13]. En effet, un accroissement de pression ne change sensiblement pas le potentiel chimique, μ_i , des constituants de la charge parce que leurs volumes molaires, V_i , à l'état liquide, sont faibles. L'équilibre de partage amont n'est donc pas notablement déplacé. Au contraire, la pervaporation est très sensible à toute variation de la pression aval ; il est d'ailleurs recommandé de maintenir cette pression au-dessous de la pression de vapeur saturante du moins volatil des composés à séparer. Aptel et Coll [14] ont rapporté qu'une augmentation de la pression aval abaisse simultanément le flux et la sélectivité de la membrane.

Dans une récente étude, Néel et coll. [15] distinguent deux régimes de pervaporation selon que la pression aval est inférieure ou supérieure à une pression limite. Dans le premier cas, le processus est gouverné par la résistance de la face en aval de la membrane qui est peu gonflée. Lorsque la pression est supérieure à une valeur limite, la désorption

devient très lente et la face en aval de la membrane devient plus gonflée, facilitant ainsi la diffusion des constituants du mélange.

1. 2. 3. 3. Epaisseur de la membrane

Des études de l'influence de l'épaisseur de la membrane sur sa performance perméative ont montré que le flux de pervaporation augmente lorsque l'épaisseur de la membrane diminue, tandis que la sélectivité est peu affectée par ce paramètre. En effet, l'étude de la séparation des mélanges méthanol/méthyl-*tertio*-butyl ether, récemment entreprise par Villualuenga et Coll., a révélé que, pendant que le facteur de séparation demeure constant, le flux diminue quand l'épaisseur augmente [16]. Cependant, Binning [17] et Aptel [18] ont montré que la vitesse de transfert est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane.

1. 2. 4. Matériaux membranaires

Une bonne membrane est constituée par un matériau polymère capable de donner lieu à un flux de matière préférentiel pour une espèce, généralement minoritaire, d'un mélange donné. Cet objectif ne peut être atteint que si ce soluté présente à la fois de bonnes propriétés de dissolution préférentielle et, éventuellement, une mobilité plus élevée que celle de l'espèce à maintenir dans le rétentat. En effet, plus le niveau d'entrée est haut à la face aval de la membrane, plus le gradient de concentration serait favorable au passage de ce soluté. Les premières étapes de la recherche d'une membrane sélective consistent donc souvent à sélectionner un polymère présentant de fortes interactions avec la molécule à transférer. Tout d'abord, le film doit maintenir des propriétés mécaniques suffisantes pour conserver une géométrie stable dans le milieu traité, sinon il y a risque de dégradation de la membrane par rupture de la couche active rendue beaucoup trop élastique. Certains polymères peuvent même absorber plusieurs fois leur masse et former de véritables gels qui ne présentent aucune tenue mécanique.

Choisir et concevoir une membrane performante pour une séparation donnée en pervaporation n'est pas facile car une bonne perméabilité s'accompagne généralement d'une sélectivité médiocre et vice-versa. Ce choix résulte donc d'un compromis entre ces deux grandeurs caractérisées par la qualité et la quantité de pervaporat. On doit aussi prendre en compte d'autres critères qu'il convient de préciser:

- La disponibilité du polymère générateur et la facilité de sa confection en membrane (aptitude filmogène).
- La résistance mécanique et la stabilité dimensionnelle devant être suffisantes pour que la membrane résiste aux contraintes de pression, ceci même dans l'état fortement gonflé.
- La stabilité chimique devant permettre une bonne reproductibilité des performances dans le temps, même à des températures relativement élevées.

1. 2. 4. 1. Structure du polymère

Il est bien évident que les propriétés des films (membranes) obtenus sont étroitement liées aux natures et structures des polymères utilisés. Quant à la structure de ces derniers, il est important de préciser qu'elle peut présenter un caractère cristallin, semi-cristallin ou être complètement amorphe.

La cristallinité a une influence sur l'élasticité, la solubilité du polymère et sur la diffusivité des molécules au sein de ce dernier. Les zones cristallines d'un polymère sont dites « peu perméables » ou « imperméables », tandis que les zones amorphes sont les zones responsables de la diffusion des entités migrantes [19]. Il est intéressant de noter que les membranes à base de polymères cristallins extraient préférentiellement l'eau, alors que les élastomères amorphes sont plus adaptés à l'élimination des composés organiques.

Il est également usuel de classer les polymères en fonction des interactions qu'ils sont capables de développer avec l'eau. Les polymères capables de se lier avec l'eau par des liaisons hydrogène ou des interactions dipôle – dipôle, sont dit « hydrophiles », contrairement aux polymères « hydrophobes » qui présentent l'avantage d'être facilement modifiés chimiquement.

Dans le tableau 1.3 figurent des polymères usuels en pervaporation pour diverses applications.

Tableau 1.3 Polymères comme membranes pour la pervaporation [20]

Polymère	Application
Cellulose et dérivés	Extraction de l'eau à partir des solutions aqueuses d'éthanol, séparation du mélange benzène /cyclohexane.
Chitosan	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol.
Collagène	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'alcool et d'acétone.
Cuprophane	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol.
Résines échangeuses d'ions	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol, pyridine
PEHD	Séparation des isomères en C ₈
NBR	Séparation du mélange benzène/ <i>n</i> -heptane
Nylon-4	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol
PA	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol, d'acide acétique
PA- <i>co</i> -PE	Séparation du mélange dichloroéthane/ trichloroéthylène
APA	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol, d'acide acétique
PAN	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol
PAN- <i>co</i> -PAA	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol
PB	Extraction du <i>n</i> -propanol et l'éthanol des solutions aqueuses
PC	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol, d'acide acétique
PDMS	Extraction des alcools des solutions aqueuses
PEA	Extraction des alcools et phénols des solutions aqueuses et des arômes naturels
Plasma polymérisé	Extraction de l'éthanol des solutions aqueuses
Plasma polymère PMA	Séparation des mélanges organiques
Polyions complexes	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol
Polysulfones	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol, d'acide acétique
POUA	Séparation du mélange benzène/ <i>n</i> -hexane
PP	Séparation des isomères du xylène
PPO	Extraction de l'eau des solutions d'alcool, séparation du mélange cyclohexane/benzène
PTMSP/PDMS composite	Extraction de l'éthanol des solutions aqueuses
PTMSP et dérivés	Extraction de l'éthanol des solutions aqueuses
PUR	Extraction de l'éthanol des solutions aqueuses
PVA	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'alcool, d'acide acétique, d'éthers, pyridine, etc.
PVC	Extraction de l'eau des solutions aqueuses d'éthanol
Caoutchouc de silicones (PDMS, etc.)	Extraction des alcools, cétones, hydrocarbures, dérivés halogénés, amines, acide acétique, arômes naturels, etc.

1. 2. 4. 2. Morphologie

On distingue deux types de membranes: homogènes et asymétriques (figure 2-3).

a) Membranes homogènes (A)

Ces membranes sont des films denses de polymère non supportés. Elles sont peu développées à cause de leur perméabilité relativement faible.

b) Membranes asymétriques (B)

Elles sont constituées d'un film dense très mince supporté par une sous couche poreuse. Cette dernière présente l'avantage d'avoir une couche active très mince, donc très perméable, tout en conservant une très bonne résistance mécanique globale.

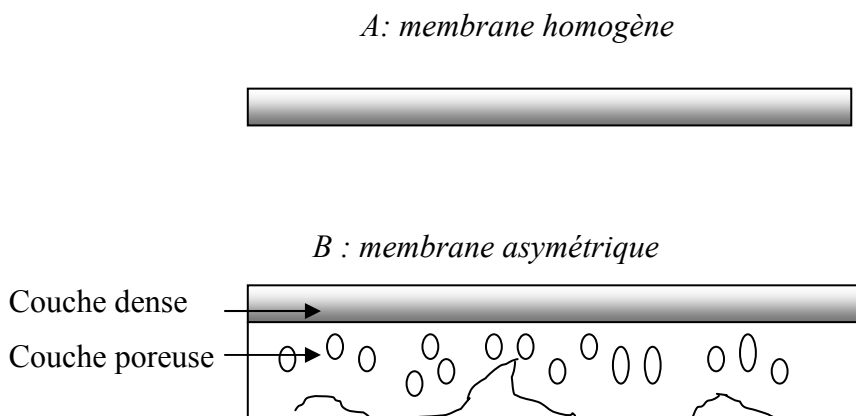


Figure 1.2 : Représentation schématique de deux types de morphologies de membranes

1. 2. 5. Analyse technico-économique de la pervaporation

Après optimisation du procédé, les produits issus de la pervaporation peuvent présenter une pureté atteignant 99,7 à 99,95 %. Ils sont donc de meilleures qualités que ceux produits par les procédés classiques, ce qui les rend aptes aux usages médicaux et cosmétiques.

Du point de vue économique, ce procédé permet d'importantes économies d'énergies [21-24]. A titre d'exemple et sur la base d'une année de fonctionnement, le bilan sur une installation hybride (distillation-pervaporation) utilisée pour déshydrater l'éthanol à 94 %

en masse, fait état d'une économie d'environ 60% en coûts opératoires, principalement d'origine énergétique.

Aussi, la comparaison des coûts énergétiques de trois procédés utilisés pour la déshydratation de l'isopropanol montre aussi que la pervaporation surclasse très largement les procédés classiques en termes d'économies d'énergie (tableau 2.2)

Tableau 1.4 : Evaluation des dépenses énergétiques (exprimées en kWh) pour la déshydratation de 100 kg d'isopropanol [25].

Postes de dépenses	Distillation azéotrope	Adsorption	Pervaporation
Energie d'évaporation	17	3,3	3,9
Energie de condensation	17	-	-
Eau de refroidissement	-	3,3	3,9
Pompes	2	22	4
Total des coûts	36	29	12

1. 2. 6. Atouts du procédé de pervaporation

1. 2. 6. 1. Aspects concernant la sélectivité de transfert et l'énergie requise

Les membranes de pervaporation sont mises au point en vue d'applications bien identifiées et leur sélectivité est généralement très grande. Lorsque la pervaporation est mise en œuvre en tant que procédé d'épuration, cette haute sélectivité des membranes se traduit par la vaporisation d'une fraction limitée de la charge (quelques pour-cent), ce qui implique d'importantes économies d'énergies relativement à la distillation. Il est également fréquent que la pervaporation soit aussi très sélective dans des domaines de composition ou ce procédé classique de séparation ne l'est plus ou relativement peu (cas de compositions azéotropiques).

1. 2. 6. 2. Aspects thermiques

La vaporisation du perméat sous pression réduite demande une certaine quantité de chaleur qui est empruntée à la charge liquide. Cependant, cette énergie thermique peut être fournie à des niveaux modérés de température. Cette possibilité est exploitable à travers deux aspects pratiques. Tout d'abord, une installation de pervaporation peut utiliser de l'énergie dégradée issue de divers fluides d'origine industrielle (50 à 120 °C). Ensuite, la possibilité de fonctionner à des températures douces (30 à 80°C) permet aussi à la

pervaporation de traiter des produits thermosensibles (arômes et composés issus des biotechnologies).

Sa grande capacité à concentrer en un seul passage des espèces diluées (domaine des teneurs massiques allant de quelques pour mille à quelques pour-cent) en font une technique de choix pour extraire des polluants ou pour recycler des molécules diluées dans des effluents de procédé (dépollution ou valorisation).

1. 2. 6. 3. Aspects propres aux techniques utilisant des membranes

Les procédés faisant appel aux séparations à l'aide de membranes ont en commun quelques avantages sur les procédés classiques de séparation. Le plus important est sans doute le caractère modulaire des installations qui autorise une construction sur mesure par ajout d'éléments standards. La standardisation des modules autorise également une maintenance relativement souple. Un autre avantage est la capacité offerte par ces montages d'extraire des produits en continu de milieux entièrement isolés de l'extérieur par le film séparateur (confinement de réacteurs, de fermenteur...) et d'éviter ainsi toute contamination croisée entre l'amont et l'aval.

1. 2. 7. Principales applications

1. 2. 7. 1. Situation actuelle

La pervaporation peut contribuer à résoudre des problèmes particuliers auxquels les procédés usuels (distillation extractive ou par entraînement) n'apportent pas de solutions entièrement satisfaisantes.

L'intensification du développement de la pervaporation, vers la fin des années 70, liée donc essentiellement à la résolution de problèmes énergétiques, a suscité l'intérêt des industriels, provoquant ainsi un large enrichissement de la bibliographie s'y rapportant (Figure 1.4).

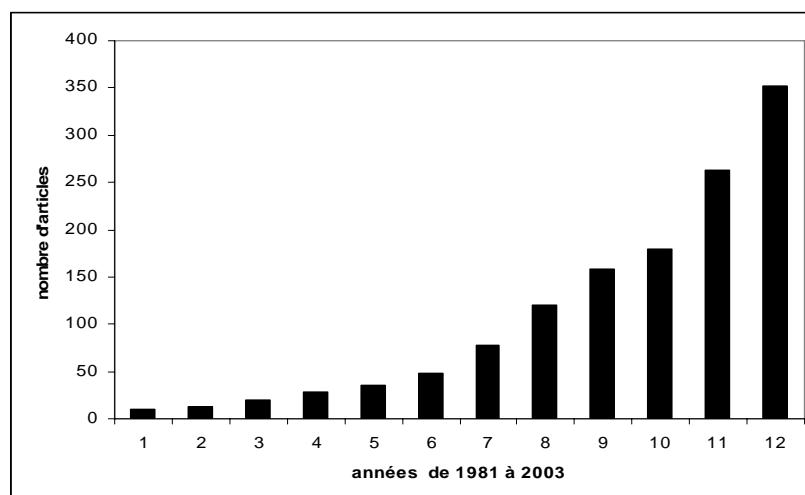


Figure 1. 3 : Evolution de la technique de pervaporation en nombre d'articles entre 1981 et 2003

En 1996, le groupe GFT, qui représentait l'essentiel du parc des installations industrielles de pervaporation, comptait 63 unités réparties à travers le monde [7]. Les domaines principaux d'application se limitaient presque exclusivement à la déshydratation des solvants.

Toutefois, les applications possibles de la pervaporation restent limitées à cause des flux peu élevés (même cas de figure dans tous les procédés à membranes), mais également à cause de la spécificité de la membrane dont les propriétés doivent être adaptées à chaque nouveau problème de séparation.

1. 2. 7. 2. Applications futures:

La séparation de milieux liquides entièrement organiques demande la mise au point de membranes spécialement adaptées. Les deux plus importantes séparations visées correspondent à des purifications de produits de grand tonnage appartenant au secteur pétrolier.

La première a pour objet la production d'*éthyl tertio-butyl éther* (ETBE) à moindre coût. En effet, cet agent antidétonant est un composé entièrement organique, synthétisé à partir de la réaction équilibrée entre l'éthanol et l'isobutène. L'ETBE forme un azéotrope avec l'éthanol, utilisé en excès afin de déplacer l'équilibre, conduisant à un mélange difficile à séparer par les techniques classiques. La deuxième séparation étudiée concerne la désaromatisation des hydrocarbures et, plus particulièrement, celle des carburants. Ce

problème représente à l'heure actuelle un défi pour l'industrie pétrolière avec des enjeux importants dans le domaine de l'environnement et de la santé publique.

Dans ces deux cas, la pervaporation s'est révélée être une alternative intéressante à la distillation dans des plages de composition où cette simple technique classique est inopérante et son potentiel de couplage avec la distillation est maintenant bien établi [25-29].

Dans le secteur de la chimie, la pervaporation peut apporter une solution pour déplacer les réactions équilibrées en éliminant sélectivement un des produits formés ou en améliorant les méthodes de purification. Cette application a déjà fait l'objet de démonstrations de laboratoires [30-31] et commence à être utilisée au niveau industriel [32].

Les effluents issus des industries agroalimentaires de transformation peuvent être aussi valablement traités par pervaporation, soit pour désodoriser, soit pour extraire et valoriser les composés d'arômes qu'ils contiennent [33].

Le cassage des microémulsions est une application très récente dans le domaine des séparations et c'est dans cet axe précis que s'inscrit le but de notre recherche.

1. 2. 7. 3. Recherche et développement :

Les procédés de séparation par pervaporation sont encore en phase de progrès. Les préoccupations majeures des chercheurs résident dans les domaines illustrés sur la figure 1.5 ci-après.

Il apparaît clairement d'après cette figure que deux domaines sont particulièrement privilégiés. Il s'agit des aspects matériaux, membranes ou modules et des études sur la séparation de divers mélanges et c'est dans ce cadre précis que s'inscrit notre étude.

Les autres thèmes majeurs, soit appliqués comme l'étude de procédés ou plus fondamentaux comme les modèles de transfert de matière, les processus de sorption – diffusion ou les aspects physico-chimiques de type relations propriétés- structure, se trouvent à un niveau 3 à 4 fois plus bas.

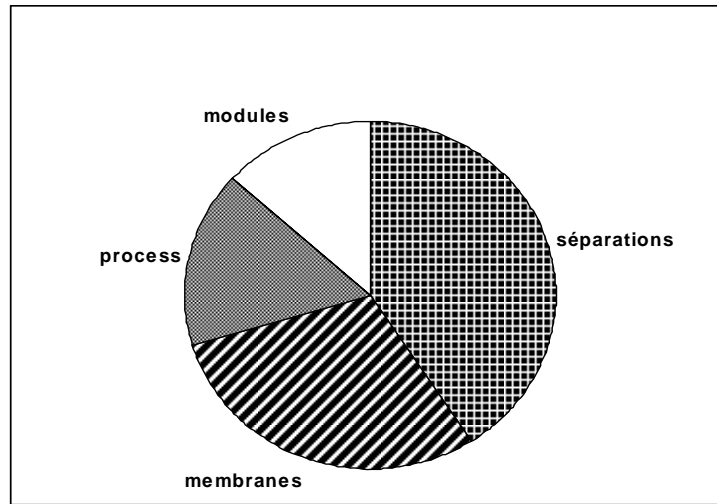


Figure 1.4 : Domaines de recherche en pervaporation

1. 3. Microémulsions

L'eau et les hydrocarbures sont des liquides immiscibles, si on les mélange à l'aide d'une forte agitation mécanique, on obtient une émulsion instable qui démixte rapidement par simple arrêt de l'agitation. Par ajout d'un agent tensioactif, on peut rendre ce mélange cinétiquement stable. Dans certains cas, l'addition d'un tensioactif et d'un alcool appelé aussi cotensioactif dans des proportions bien définies permet l'obtention d'un mélange homogène et thermodynamiquement stable : c'est une microémulsion.

1. 3. 1. Historique

C'est Georges Rodawald, en 1928 à Saint-Louis (Etats-Unis), qui breveta puis commercialisa la première microémulsion. Il s'agissait d'une dispersion de cire de carnauba dans l'eau obtenue grâce à un mélange de tensioactifs dont l'oléate de potassium. Cet ancêtre des cires liquides s'étale uniformément sur le sol sous forme d'un film qui devient brillant après évaporation de l'eau. La stabilité du produit attira l'attention et d'autres applications des microémulsions virent rapidement le jour dans les années trente : huiles de coupe, détergents à l'huile de pin.

Le terme « microémulsion » ne fut, en fait, introduit qu'en 1958 par Léon Prince, auteur de différents brevets, et Jack Schulman, dans un article [34] la décrivant comme une dispersion de gouttelettes. Depuis, les recherches se sont beaucoup développées, notamment lorsque les applications potentielles en récupération du pétrole sont apparues,

vers la fin des années soixante. L'intérêt fondamental ayant grandi, des groupes de recherches coordonnées ont été créés dans les années en 1970-80 et ce fut un atout important pour les microémulsions.

1. 3. 2. Définition d'une microémulsion :

Une microémulsion est définie comme étant un mélange d'au moins trois constituants : un composé organique (huile), l'eau, un tensioactif et souvent un cotensioactif (un composé amphiphile à courte chaîne de type alcool ou amine) [35]. Ce mélange se présente sous forme de dispersion liquide-liquide, transparente, homogène, isotrope, thermodynamiquement stable et peu visqueuse. Le simple mélange de ces constituants dans certaines proportions peut entraîner la formation des systèmes moléculaires organisés renfermant éventuellement des globules dont le diamètre des gouttelettes peut varier entre 3 et 150 nm. Notons cependant que certaines microémulsions peuvent se former sans cotensioactif [36].

Dans une étude plus récente, Salager [4] confirma que les microémulsions ne sont pas des émulsions constituées de très fines gouttelettes, comme le croyait Schulman, lorsqu'il proposa cette dénomination en 1958, mais des systèmes monophasiques dans lesquels un agent tensioactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, de pseudophases eau et huile. Les microémulsions huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H) présentent des microdomaines sphériques de petite dimension, respectivement aqueux ou huileux, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Avec des proportions voisines d'eau et d'huile, les microémulsions peuvent posséder une structure bicontinue : les microdomaines de chacune des pseudophases (eau et huile) étant alors interconnectés. Contrairement aux macro/mini/nanoémulsions, les microémulsions sont thermodynamiquement stables.

1. 3. 3. Notion de micellisation

1. 3. 3. 1. Concentration micellaire critique

D'après Cabane et Hénon [37], la plupart des propriétés des tensioactifs se comprennent bien, de manière qualitative, à partir du caractère amphiphile des molécules. Celles-ci sont formées d'une partie apolaire, hydrophobe, et d'une tête polaire hydrophile. Les molécules amphiphiles possèdent des structures variées.

En revanche, il existe une propriété qui n'est pas explicable simplement à ce stade : c'est la capacité des liquides, comme l'eau ou l'huile, à solubiliser et à transporter des quantités importantes de molécules amphiphiles, et ce fait ne se comprend que par la formation, en solution, de petits agrégats appelés micelles.

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonnées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupements polaires en surface de l'assemblage, immergés dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelles dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécules dissoutes dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

Il existe deux sortes de micelles (Figure 1.6) : les micelles directes et les micelles inverses. Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupements polaires sont au contact de l'eau et les chaînes hydrocarbonnées restent isolées dans l'agrégat pour s'échapper d'une ambiance polaire défavorable. Dans le cas de micelles inverses, leur partie hydrocarbonnée est dirigée vers l'huile et les groupements polaires sont au centre, souvent au contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

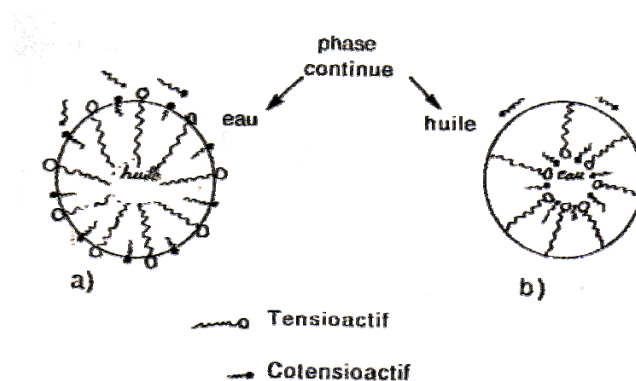


Figure 1.5 : Structure des micelles
(a: micelle directe, b: micelle inverse)

1. 3. 3. 2. Solubilisation par un milieu micellaire

La solubilisation des composés hydrophobes constitue l'un des principaux intérêts des solutions micellaires. L'étude de la solubilisation dans ces milieux donne des renseignements sur la structure et les propriétés dynamiques des micelles. Du point de vue pratique, les applications dans l'industrie pharmaceutique, des détergents et en catalyse micellaire sont nombreuses.

1. 3. 3. 3. Modèles des micelles

Différents modèles de micelles ont été mis en évidence. Cependant les études expérimentales et les développements théoriques cités dans la littérature montrent que le cœur hydrophobe est désordonné [38]. L'étude thermodynamique complète de la formation des micelles a été exposée par plusieurs auteurs [39]. En incorporant davantage de tensioactif à la solution, les micelles tendent à se regrouper en formant des cylindres, puis l'association de ces micelles cylindriques fournit des agrégats hexagonaux avant d'atteindre les micelles lamellaires et finir par emprisonner l'eau en micelles inverses.

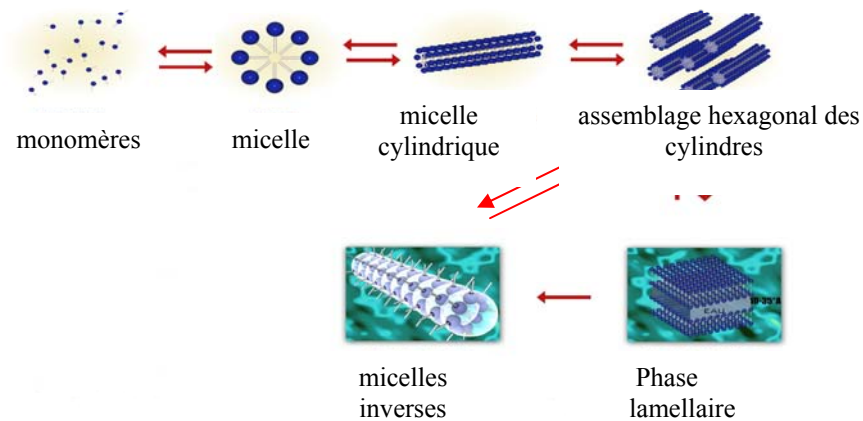


Figure 1. 6 : Formes géométriques de la micelle en fonction de la concentration croissante du tensioactif.

1. 3. 4. Diagramme de phase

Les domaines d'existence des milieux organisés sont définis à partir des diagrammes de phase dont les limites sont déterminées par l'apparition de systèmes multiphasiques. La représentation d'un tel système nécessiterait un repère à trois dimensions, de forme tétraédrique difficilement exploitable; c'est pourquoi elle est simplifiée par l'utilisation du diagramme de phase pseudo-ternaire. La fixation d'une valeur constante du rapport entre deux constituants (par exemple tensioactif/cotensioactif) permet de définir une coupe triangulaire dans le tétraèdre, que l'on ramène à un triangle équilatéral.

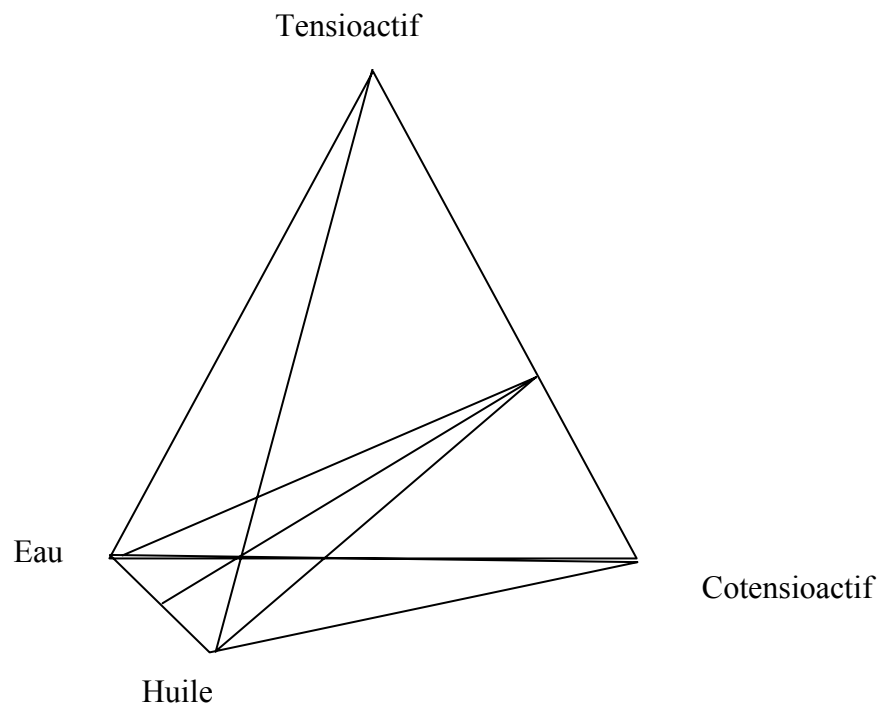


Figure 1. 7 : représentation schématique du diagramme de phase quaternaire

Les diagrammes de phases typiques des systèmes formant des microémulsions sont représentés par les Winsor. Si l'on ne tient pas compte de l'existence de phases solides (précipitation de tensioactif et/ou d'électrolytes), les domaines de Winsor, caractérisant les équilibres liquide-liquide, avec l'hypothèse d'une phase organique plus légère que la phase aqueuse, sont les suivants ;

- Winsor I : microémulsion huile-dans-l'eau surmontée par une phase huileuse,
- Winsor II : microémulsion eau-dans-l'huile surmontant une phase aqueuse,

- Winsor III : microémulsion médiane située entre une phase inférieure aqueuse et une phase supérieure huileuse : la microémulsion est alors en général bicontinue,
- Winsor IV : microémulsion seule, dont la structure peut évoluer du type H/E (région proche du sommet eau) à E/H (région proche du sommet huile) en passant par le type bicontinu. La structure des microémulsions dans la région W IV varie donc à l'intérieur du diagramme. Près des sommets eau et huile on retrouve respectivement des micelles directes et des micelles inverses. L'augmentation progressive de la teneur en l'un des principaux constituants entraîne un phénomène de percolation (structure bicontinue) puis l'inversion des pseudophases continue et dispersée [40].

1. 3. 5. Stabilité des microémulsions :

La stabilité est une propriété fondamentale des microémulsions. La séparation de phases à partir d'une microémulsion (W IV) peut être obtenue facilement par modification de la température ou de la composition du mélange mais l'isolement d'un constituant du mélange qui implique le cassage plus sélectif d'une microémulsion s'avère très difficile par les moyens conventionnels tels que la distillation, la recristallisation....Le domaine d'existence et les caractéristiques des microémulsions dépendent de nombreux paramètres (nature et proportions de l'huile, du tensioactif, du cotensioactif, des ions présents, donc force ionique du milieu, addition d'un constituant supplémentaire, température) [40]. Examinons certains des paramètres influençant la formation et la stabilité des microémulsions.

a) Salinité

Les sels solubles interviennent essentiellement sur les interactions électrostatiques par :

- diminution de la répulsion entre les gouttelettes d'eau.
- réduction de la rigidité de l'interface à rapport tensioactif / cotensioactif constant.
- amélioration des possibilités de solubilisation de la phase organique qui se traduit par un élargissement du domaine d'existence des microémulsions en présence de faibles quantités de sels (moins de 1%) alors qu'un excès réduit ce domaine [42]. Il est à noter que les tensioactifs non ioniques sont moins affectés par la présence des sels inorganiques.

b) Nature et proportion d'huile

La quantité d'huile à émulsionner influe sur le développement de l'aire de la microémulsion qui peut croître avec l'augmentation de la concentration de la phase organique. Des microémulsions peuvent se former avec des proportions d'huile comprise entre quelques pour-cent et presque 100 %.

c) Température

La température influe sur la formation des microémulsions puisque la solubilité des agents émulsifiants en dépend. Gulari [43] indique que dans certains cas, le diamètre des gouttelettes passe de 10 à 30 nm quand la température augmente de 15 à 35 °C. Pour les agents de surface ioniques, la stabilité est bonne dans une large gamme de concentration et de température [36]. L'inversion de phase dépendra de la concentration en tensioactif qui augmente la stabilité thermique.

d) Nature et proportion de tensioactif

Pour les solutions diluées, les micelles sont de formes sensiblement sphériques. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la taille des micelles croît car l'énergie diminue lorsque le rayon de courbure des agrégats augmente [44]. Pour des concentrations bien supérieures à la concentration micellaire critique, les micelles cessent d'être quasi sphériques et des agrégats cylindriques peuvent se former. La transition sphère- cylindre dépend de la nature du tensioactif, du contre-ion, de la force ionique de la solution et de la température [45].

La formation d'une microémulsion nécessite des proportions de tensioactif de plusieurs ordres de grandeur supérieures à la CMC. Toutes choses égales par ailleurs (rapport eau/huile, rapport tensioactif/cotensioactif, température), au-dessous d'une concentration minimale, on obtient un système W I (huile en excès).

e) Cotensioactif

Les microémulsions contiennent des cotensioactifs (alcools et autres amphiphiles à chaîne courte, typiquement de C₃ à C₆) qui se répartissent de façon complexe entre la pseudophase aqueuse, la pseudophase huileuse et la zone interfaciale. Les cotensioactifs ont pour fonction d'éviter la formation de gels en s'insérant entre les molécules de surfactifs susceptibles de former des cristaux liquides. Plusieurs auteurs [46-51] ont étudié le rôle du cotensioactif dans la formulation d'une microémulsion, il en découle que ce

dernier permet l'amélioration de certaines propriétés des mélanges. En effet, le cotensioactif permet :

- d'abaisser les tensions interfaciales aux valeurs ultrabasses
- de modifier le rapport de volume des groupements hydrophile et hydrophobe du tensioactif et d'obtenir ainsi des micelles plus petites qu'en absence de cotensioactif.
- d'influer sur la rigidité ou la fluidité du film interfacial.

En revanche, la présence d'alcool diminue la densité superficielle du tensioactif dans la "membrane" (interface) et, par conséquent, l'efficacité de ce dernier.

1. 3. 6. Propriétés des microémulsions :

Une microémulsion est connue par certaines propriétés, à savoir [36] :

- a) Aspect : selon la finesse des particules, les microémulsions se présentent sous forme de liquides opalescents bleutés (50 nm) ou transparents (50 nm).
- b) Effet Tyndall : l'opalescence d'une microémulsion est due à la proportion de la lumière diffusée transmise par un faisceau lumineux. Cette dernière est plus riche en radiations bleues et violettes d'où l'aspect bleuté que prennent les microémulsions.
- c) Conductivité électrique : la conductivité électrique des microémulsions varie suivant leurs types (H/E ou E/H). Elle croît en fonction de la fraction volumique de l'eau présente.
- d) Percolation : la percolation est le déplacement de la phase aqueuse à travers les agglomérats hydrophobes de l'émulsion ou inversement.
- e) Energie de surface : les microémulsions permettent d'obtenir une aire de contact très importante entre les deux pseudo-phases. L'énergie à fournir pour émulsifier 1 cm³ d'huile dans 1 cm³ d'eau sous forme d'une émulsion ayant une aire interfaciale de 1m³ est d'un million de fois supérieure à celle nécessaire pour former une microémulsion d'aire interfaciale égale à un hectare.
- f) Propriétés rhéologiques : les microémulsions ont généralement la fluidité d'un milieu dispersant et un comportement rhéologique de type Newtonien. A la différence des émulsions où la taille des particules dispersées génère un comportement rhéologique de type rhéofluidifiant, il est possible de modifier la viscosité des microémulsions tout en maintenant constantes leurs caractéristiques optiques et rhéologiques.

1. 3. 7. Cassage des émulsions et microémulsions :

Le cassage des émulsions et des microémulsions résulte d'une déstabilisation du système cinétiquement ou thermodynamiquement stable et implique une séparation du mélange homogène (du moins à une certaine échelle) en deux phases bien distinctes l'une aqueuse et l'autre organique.

1. 3. 7. 1 Cassage des émulsions

Le cassage ou la rupture des émulsions passe généralement par une inversion de phase avant la séparation. Il est la conséquence de plusieurs facteurs extérieurs tels que la température, l'agitation, présence d'électrolytes etc. La vitesse de rupture de l'émulsion est elle-même fonction de différents paramètres à savoir :

- Le pouvoir émulsionnant des composés actifs,
- Le degré de dispersion de l'émulsion et sa viscosité (l'influence sur le mouvement Brownien),
- L'équilibre entre les caractères hydrophile et lipophile des composés servant à la mise en solution.

D'autres phénomènes d'ordre physique (diminution de la viscosité du milieu, action de la force centrifuge, application d'un champ électrique qui attire des molécules ionisées vers des pôles donnés, vibrations, chocs...), ou chimique (diminution de l'activité de surface des émulsifiants due, à l'action des électrolytes comprenant par exemple métaux alcalino-terreux.

Les mécanismes principaux de la rupture d'une émulsion sont la coalescence et le mûrissement d'Ostwald.

1. 3. 7. 2. Cassage des microémulsions :

Contrairement aux émulsions, les microémulsions sont thermodynamiquement stables, c'est-à-dire que leur rupture ne correspond pas à un retour à l'équilibre. Il faut donc modifier la composition du système et/ou la température. En ajoutant un ingrédient, en chauffant ou en refroidissant, il peut être facile de sortir de la zone W IV, mais, contrairement au cas des émulsions, la séparation des phases organique et aqueuse n'est

pas chose aisée. Pour les microémulsions formulées avec un tensioactif non-ionique, le cassage physico-chimique permet, selon certains critères, la rupture de la microémulsion.

Récemment, les techniques membranaires ont pris la relève. Une étude [52] a montré que l'ultrafiltration permet de casser certains mélanges microémulsionnés, cependant le perméat formé, dans la plupart des cas, d'alcool et d'eau peut former un azéotrope, nécessitant donc un traitement supplémentaire. De plus, l'application de cette technique reste limitée à cause du problème de colmatage des membranes. La déstabilisation des microémulsions par la technique de pervaporation mérite d'être étudiée.

1. 3. 8. Caractérisations des microémulsions. [53]

La caractérisation des microémulsions est basée sur leurs propriétés physiques. Elles doivent répondre à des exigences bien précises à savoir : la transparence ou au moins l'opalescence, l'isotropie, la fluidité et le comportement rhéologique Newtonien. Ces caractéristiques peuvent être mises en évidence par un examen microscopique en lumière polarisée et une étude rhéologique faisant appel à des viscosimètres classiques à disque mobile tournant.

Les mesures électriques (conductivités) renseignent sur le type de microémulsion (H/E ou bicontinue : conductivité élevée), E/H : conductivité très faible. La caractéristique la plus difficile à mettre en évidence et à mesurer est la taille des globules. Plusieurs méthodes permettent de l'appréhender :

- diffusion statique de la lumière.
- diffusion quasi élastique de la lumière (QELS) ou spectroscopie de corrélation de photons (PCS).
- diffusion des neutrons ou des rayons X aux petits angles.
- spectroscopie RMN.
- microscopie électronique.

1. 3. 9. Applications des microémulsions

Aujourd'hui les microémulsions commencent à envahir notre vie courante, non seulement comme détergents mais aussi comme cosmétique ou lubrifiants, dans l'industrie chimique ou alimentaire, en biotechnologie, etc. Elles sont utilisées en récupération assistée du pétrole. Un jour peut-être résoudront-elles le problème du stockage de l'énergie solaire ou encore du sang artificiel.

De façon générale, on cherche à exploiter l'une des trois propriétés originales des microémulsions: existence de tensions interfaciales ultra basses entre les microémulsions bicontinues et les phases aqueuses et huileuses en équilibre. Le pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et lipophiles, la présence de microgouttelettes aqueuses de taille nanométrique dans les microémulsions pouvant servir de microréacteurs. Les domaines d'application où les microémulsions suscitent un grand intérêt sont :

- Microémulsions comme milieux réactionnels :

L'industrie chimique utilise les microémulsions pour améliorer le rendement de certaines réactions. C'est le cas des réactions qui font intervenir des constituants non miscibles. On peut même envisager de les utiliser pour réaliser des réactions nouvelles : polymérisation ionique dans des solvants non polaires, électrosynthèse organique [54]. En plus, en raison des nombreux avantages tels que la faible toxicité, la forte dissolution des réactifs et des intermédiaires, les microémulsions ont été utilisés comme milieu de synthèse de certaines réactions. Par exemple, la réduction électrochimique de nitrobenzène dans un milieu microémulsionné a donné lieu à des produits dimères, dans un autre milieu, les produits de réduction sont l'aniline et le phenylhydroxylamine [55]. Aussi, la cyclisation des composés organiques peut être réalisée par catalyse électrochimique dans le système de microémulsion. A titre d'exemple, le 4-(bromobutyl)-2-cyclohexen-1-one a été converti en trans-1-decalone avec un rendement de 90% dans un système de microémulsion par une réaction électrochimique en présence de la vitamine B12 [55].

Certaines applications utilisent une autre propriété intéressante des microémulsions : le confinement des réactifs dans les microgouttelettes mono dispersés de diamètre ajustable. Ainsi, elles sont utilisées pour la préparation des grains solides très fins : catalyseurs métalliques, colloïdes magnétiques, microlatex ...

Il est à noter que les colloïdes magnétiques ont pu résoudre certains problèmes délicats de joints et de lubrification : grâce à des aimants, ils sont déplaçables à volonté. Citons les pompes à vide, la protection des mémoires d'ordinateurs, les hauts parleurs...

Les microémulsions constituent des milieux réactionnels sans équivalent pour la synthèse de composés minéraux, organiques ou macromoléculaires [56]. Ce sont les seuls systèmes capables de dissoudre simultanément des concentrations élevées de composés

hydrophiles et hydrophobes. C'est ainsi que Kaler a étudié la polymérisation des dérivés de méthacrylate en milieu microémulsionnés [57] et certains de ses résultats ont été brevetés [58].

Les recherches les plus dynamiques concernent les réactions enzymatiques. Pour ces réactions, la capacité des microémulsions à solubiliser des molécules hydrophobes est très utile car la faible solubilité du substrat dans l'eau est un facteur limitant qui conduit à une faible productivité volumique dans les réacteurs. L'intérêt des microémulsions tient au fait que dans de tels systèmes, la proportion d'eau peut être ajustée à volonté de façon à fournir à l'enzyme des conditions favorables à son fonctionnement.

- Dans le domaine pharmaceutique

Les microémulsions suscitent un grand intérêt dans le domaine pharmaceutique comme véhicules des principes actifs ; c'est ainsi que des études ont été faites avec le timolol [59], l'estradiol [60]. Et le 8-méthaxalen [61].

- En récupération assistée du pétrole

C'est l'application pétrolière des systèmes de basse tension interfaciale qui a été à l'origine des recherches réalisées depuis trois décades en matière de microémulsions [62] [63]. Après une période plus ou moins courte, on est amené à injecter de l'eau dans certains puits pour drainer le pétrole vers les puits producteurs. Cette opération permet d'atteindre une production cumulée inférieure à 30 % du pétrole originellement en place dans le gisement. Le reste du pétrole, soit plus de 70 %, ne peut être déplacé par un simple drainage à l'eau car il est piégé dans les roches poreuses par les forces capillaires. La réduction de ces forces à un niveau permettant de libérer le pétrole passe par l'obtention d'une tension interfaciale de l'ordre de 0.001mN/m, ce qui nécessite l'injection d'une microémulsion dont la quantité de tensioactif est nécessaire à la solubilisation

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2. 1. Introduction

Nous avons réparti notre travail expérimental en plusieurs étapes présentées sous forme de chapitres énumérés ci-après :

- 1- Elaboration des membranes en alcool polyvinylique: application à l'extraction de l'eau des mélanges eau-acide acétique et eau- éthanol et des microémulsions riches en eau.
- 2- Elaboration des membranes hydrophobes en polydimethylsiloxane (PDMS): application au cassage des microémulsions pour le système eau/cyclohexane/*n*-butanol/SDS, (SDS est le dodécylsulfate de sodium).
- 3- Etude comparative sur le cassage des microémulsions à phases organiques différentes par la technique de pervaporation.
- 4- Etude de l'influence de la nature du cotensioactif sur le cassage des microémulsions.
- 5- Application du cassage des microémulsions aux rejets des fluides de coupe.
- 6- Interprétation des phénomènes de transfert de matière en pervaporation par la chromatographie en phase gazeuse inverse, IGC.

Dans ce présent chapitre, nous exposons les méthodes expérimentales et décrivons le matériel et l'appareillage utilisés.

2. 2. Formulation des microémulsions

S'agissant de mélanges thermodynamiquement stables, Les microémulsions se forment en principe par simple mise en contact dans un ordre quelconque de leurs différents constituants (phase huileuse, phase aqueuse, tensioactif et cotensioactif) dans des proportions bien définies. En pratique, lorsqu'elles renferment un constituant solide, il est préférable de commencer par dissoudre celui-ci dans le meilleur des solvants utilisés. D'autre part, une forte agitation accélérera l'homogénéisation du mélange.

Dans cette première partie de notre étude, nous avons concentré nos efforts sur des formulations constituées d'eau pure comme phase aqueuse, de dodécylsulfate de sodium

(SDS) comme tensioactif, de *n*-butanol (butan-1-ol) comme cotensioactif et de cyclohexane ou de toluène comme composant organique.

Le cyclohexane, le toluène et le *n*-butanol d'origine Prolabo (pureté 99%) ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le dodécylsulfate de sodium d'origine Fluka (97 % de pureté) a été recristallisé dans l'éthanol absolu. L'eau a été bidistillée.

2. 3. Préparation des microémulsions

On prépare un mélange pseudo-binaire homogène qu'on situe en D (Figures 2.1) qui sert à délimiter les courbes de démixtion séparant les zones monophasiques et multiphasiques. Les courbes de démixtion inférieure et supérieure du diagramme de phase pseudo-ternaire sont obtenues en dosant par le mélange D les différents mélanges (eau – huile et tensioactif /cotensioactif –huile) jusqu'à l'apparition de la transparence.

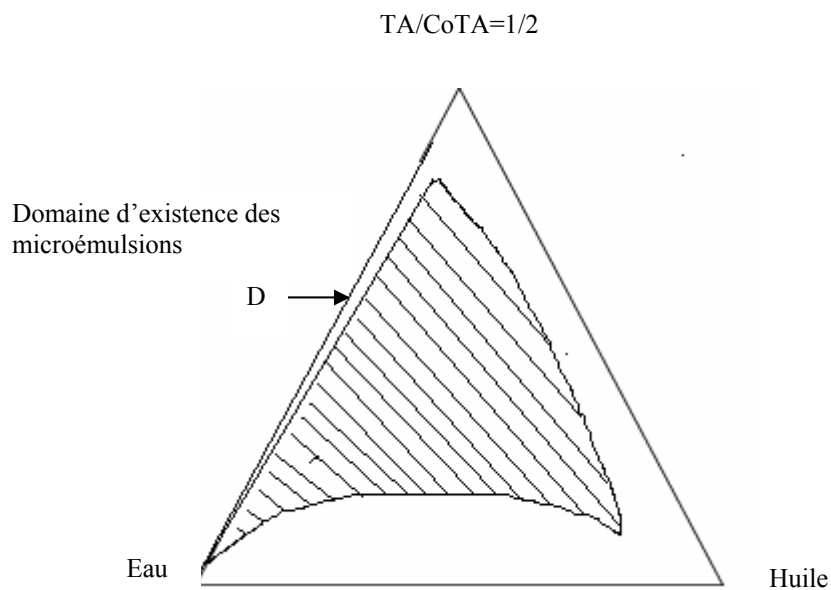


Figure 2.1 : Diagramme de phase pseudo-ternaire

Plusieurs auteurs [56] justifient l'existence d'une microémulsion du point de vue macroscopique par son aspect transparent et isotrope. Les compositions des microémulsions indiquées sur les figures 2.2 et 2.3 sont données en appendice A.

Tableau 2.1: Compositions des mélanges indiqués sur la figure 2.2.

Constituants Mélange	Eau	Cyclohexane	Tensioactif/Cotensioactif= $\frac{1}{2}$
M ₁	90.00	0.00	10.00
D	45.00	0.00	55.00
M ₂	70.00	0.00	30.00
M ₃	30.00	0.00	70.00
M ₄	15.00	0.00	85.00

Tableau 2.2 : Compositions des mélanges indiqués sur la figure 2.3.

Constituants Mélange	Eau	Toluène	Tensioactif/Cotensioactif= $\frac{1}{2}$
M ₁	85.00	0.00	15.00
M ₂	65.00	0.00	35.00
D	45.00	0.00	55.00
M ₃	20.00	0.00	80.00

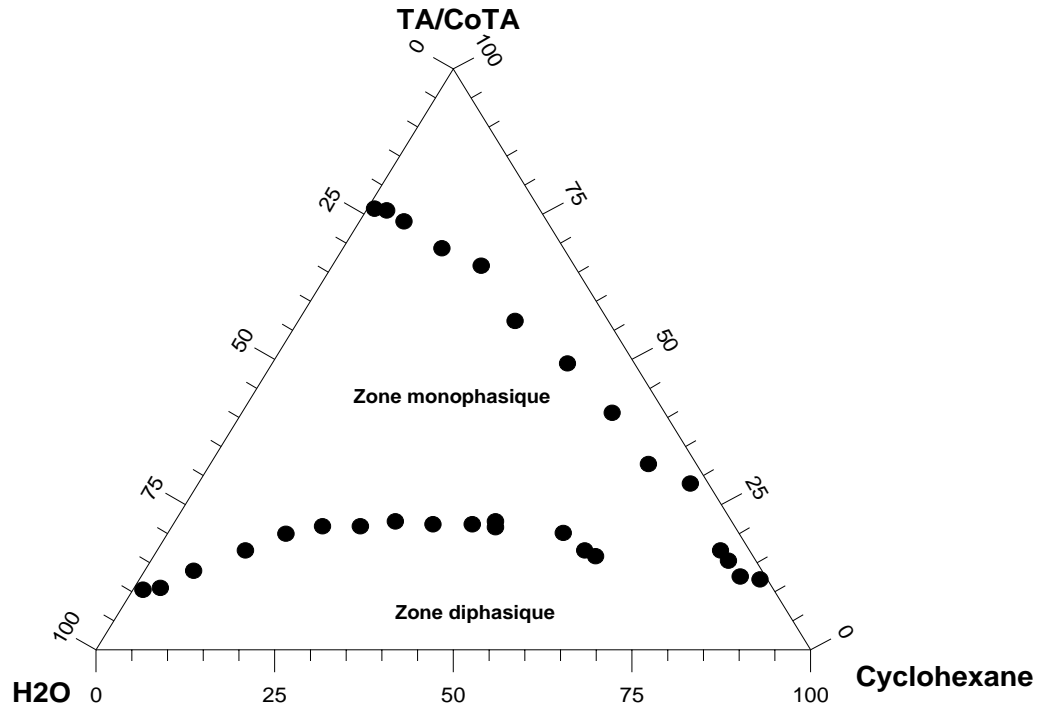


Figure 2.2 : Diagramme de phase du système eau /cyclohexane/SDS/n-butanol
 T= 25 °C, TA/CoTA=1/2

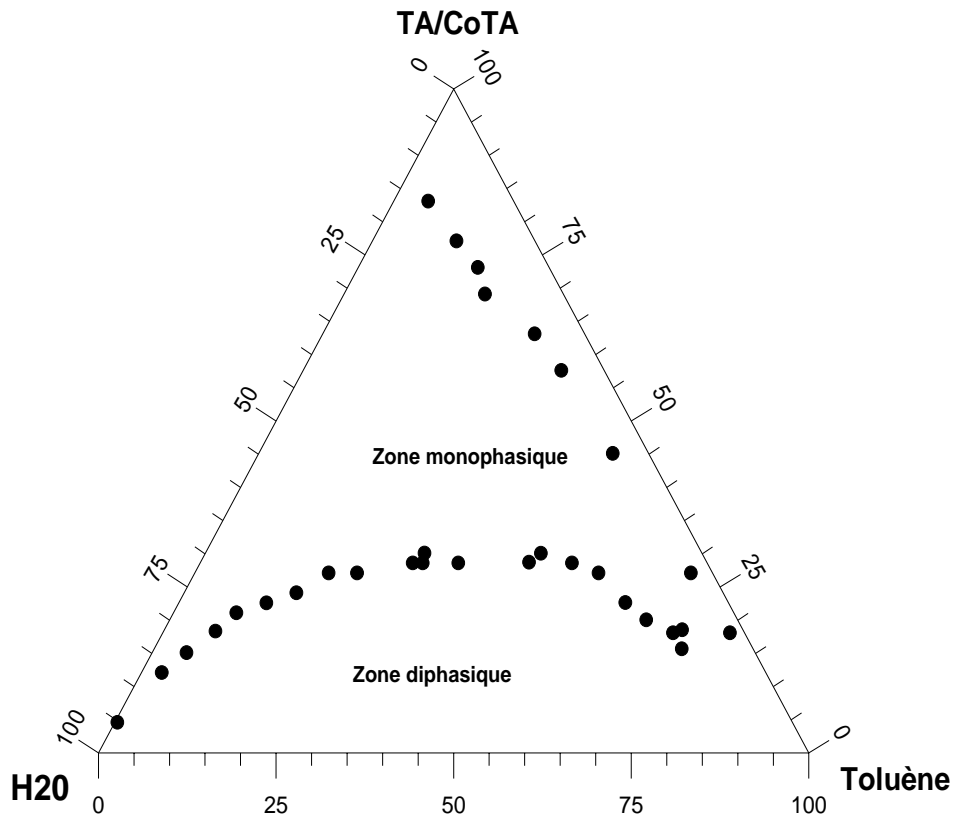


Figure 2. 3 Diagramme de phase du système eau/toluène/SDS/n-butanol
 T= 25 °C, TA/CoTA=1/2

2. 4. Caractérisation des microémulsions :

2. 4. 1. Méthodes physico-chimiques

Afin de mettre en évidence l'existence des microémulsions, identifier leurs types (H/E ou E/H) et de déterminer certaines de leurs propriétés, nous avons réalisé les tests ci-dessous :

a) Addition de colorant

Un colorant soluble dans l'une des phases (aqueuse ou huileuse) est introduit à l'intérieur de la microémulsion. Sa répartition apparente dans la phase continue ou dispersée permet de se rendre compte du type de microémulsion. Le bleu de méthylène ayant une grande affinité avec les molécules d'eau a été utilisé dans nos expériences.

b) Conductimétrie

Cette méthode est basée sur la différence des conductivités d'une microémulsion selon que la phase continue est aqueuse ou huileuse. Le conductimètre que nous avons utilisé est de type Hydromat muni d'une électrode Meßfurer 3020. La température de mesure est de 25°C.

c) Mouillage par le papier filtre

Les vitesses de mouillage sont différentes selon que la phase continue est aqueuse ou huileuse. Le papier est immergé dans une solution aqueuse de chlorure de cobalt et séché à l'étuve. Une microémulsion riche en eau déposée sur un tel papier devenu bleu s'entoure d'une couleur rose, alors que la microémulsion riche en huile ne provoque aucun changement de couleur.

d) Etude granulométrique par diffusion dynamique de la lumière

La granulométrie par spectroscopie de corrélation de photons (PCS) permet de descendre au dessous de la limite basse de la granulométrie par diffusion et diffraction statique de la lumière (environ 10 nm) : c'est une technique est aussi adaptée pour l'analyse granulométrique des nanoparticules. Le Nanosizer (Malvern) effectue une mesure du mouvement Brownien et en déduit un diamètre hydrodynamique. Une onde rouge à 630 nm est réfléchiée par les particules. Suivant la taille de ces dernières, la variation de la fréquence de l'onde réfléchiée est mesurée. Nous avons utilisé un zétasizer Nano S

(Malvern instruments) qui fonctionne par corrélation de photons en diffusion simple de la lumière et repose sur la loi de Stokes-Einstein. Le mouvement Brownien des particules introduit une composante Doppler (très légère variation de λ) qui permet l'établissement de la fonction de corrélation. La diffusion quasi-élastique (ou dynamique) de la lumière, ou spectroscopie de corrélation de photons, conduit, par l'intermédiaire de la fonction d'autocorrélation, au coefficient d'autodiffusion, D , des objets colloïdaux et à leur rayon hydrodynamique :

$$R_H = k_B \cdot T / (6\pi\eta D) \quad (\text{Stokes-Einstein}) \quad (2.1)$$

D : coefficient d'autodiffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), défini à partir du libre parcours moyen l

$D = l/dt$, avec d , dimension de l'espace, ou à partir du flux de matière J_z , proportionnel à un gradient de concentration dans la direction considérée : $J_z = -D (dc/dz)$ (première loi de Fick, avec : J_z en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}/\text{m}$) ; η : viscosité dynamique du milieu continu.

Ainsi, le signal lumineux récupéré en rétrodiffusion (angle de 173°C) par le détecteur de l'appareil permet d'analyser les fluctuations de l'intensité diffusée par l'existence du mouvement Brownien.

e) Etude de la stabilité des microémulsions par spectroscopie acoustique

Le principe de la méthode par spectroscopie ultrasonore consiste à envoyer des ultrasons à différentes fréquences (de 1 à 150 MHz) à travers un échantillon, ce qui peut provoquer des altérations dans les processus d'agrégation ou d'agglomération de la phase dispersée

Un ultrasizer (Malvern instruments) permet de mesurer l'atténuation de l'onde acoustique (par effet visco-inertiel, effet thermo-élastique et diffraction) et ainsi l'obtention d'un spectre d'atténuation qui met en évidence la stabilité de la microémulsion.

Le principe de mesure de cet appareil est basé sur le modèle d'Allegra et Hawley_[64] considérant une onde longitudinale incidente sur une particule sphérique qui génère des ondes réfléchies de compression thermique et de cisaillement dans la phase continue et les ondes transmises correspondantes dans la phase dispersée. La mise en équation de ces six ondes amène à la résolution par le logiciel de l'appareil d'un système à six équations à six coefficients de diffusion inconnus. Trois phénomènes différents régissent les interactions entre l'onde incidente et la gouttelette : la diffraction, l'effet visco-inertiel et l'effet thermo-élastique.

2. 4. 2. La rhéologie

La rhéologie est une science qui traite les déformations des matériaux sous l'action des contraintes imposées [36].

Afin d'étudier le comportement rhéologique des microémulsions, nous avons effectué deux sortes d'expériences : établissement de courbes d'écoulement et mesure de la viscosité en fonction du temps. Ces tests permettent aussi de vérifier la stabilité des microémulsions. Dans une première étape, nous avons utilisé un rhéomètre cylindrique de type Couette de marque Rheolab MC1. Ce dernier est relié à un thermostat de type Viscotherm VT2 qui permet de fixer la température de mesure. Les deux instruments sont reliés à un ordinateur équipé d'un logiciel software Rheolve US200 qui permet de tracer les variations de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse (rhéogrammes).

a- Courbe d'écoulement

L'établissement de la courbe d'écoulement est une méthode récente qui consiste à établir la relation $\tau = f(\dot{\gamma})$. Les expériences ont été réalisées pour une gamme de 40 points avec un intervalle de temps de 20 secondes entre deux points successifs. τ est fixé entre 0.1-5 Pascal et la température à 20 °C.

Nous avons choisi un intervalle de temps régulier qui est d'un mois entre deux essais successifs afin de contrôler le comportement rhéologique des microémulsions.

b-Thixotropie

Un fluide est dit thixotrope si, à gradient de vitesse (ou contrainte de cisaillement) constant(e). Sa viscosité apparente diminue avec le temps de cisaillement, et ce de manière réversible. Les essais de relaxation permettent de détecter le caractère thixotrope ou non du fluide étudié. Ils consistent à tracer la courbe $\eta = f(t)$ et permettent de contrôler la variation de la viscosité en fonction du temps. Nous avons réalisé nos expériences à une température de 20 °C. La contrainte de cisaillement est fixée à 10 Pascal imposée à l'instant initial et maintenue constante pour 100 points avec un intervalle de 2 secondes entre chaque deux point successif.

2. 5. Expériences de pervaporation

2. 5. 1. Préparation de la membrane

La recherche d'un matériau présentant les plus grandes interactions spécifiques avec l'espèce à extraire sera, dans ces conditions, la préoccupation majeure lors de la recherche du matériau optimal [20].

a- Tests de gonflement (sorption):

Plusieurs niveaux d'approches sont possibles. Le premier consiste à utiliser les paramètres de solubilité. La seconde approche consiste tout simplement à effectuer des mesures de gonflement sur les matériaux qui seront alors testés avec divers solvants. Le protocole de mesure du taux de gonflement est le suivant : Un échantillon de masse m_0 est immergé dans le solvant, après un temps bien défini, on essuie très rapidement sa surface et on le pèse. Le taux de gonflement G est déterminé par la relation suivante :

$$G = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2. 2)$$

Avec

m : la masse de l'échantillon à l'état gonflé

m_0 : la masse de l'échantillon à l'état sec.

Finalement, après avoir présélectionné certains matériaux, on examine leurs performances lorsqu'ils sont élaborés sous forme de films membranaires et les interactions qu'ils manifestent en pervaporation vis-à-vis du mélange à séparer.

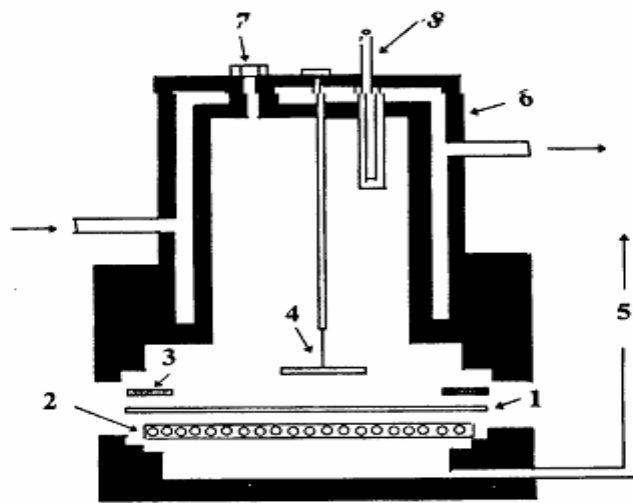
Pour les microémulsions, constituées de deux phases l'une aqueuse et l'autre huileuse, le choix de deux types de membranes serait intéressant dans la mesure où la partie huileuse sera extraite par une membrane hydrophobe et l'eau sera transférée à travers une membrane hydrophile.

2. 5. 2. Montage de pervaporation

a) Description de la cellule de pervaporation

Les expériences de pervaporation ont été réalisées dans une cellule en acier inoxydable. Elle est composée de deux parties superposées par la membrane. Le

compartiment amont contenant le mélange à traiter et le compartiment aval relié à une pompe mécanique qui assure le vide. La membrane de pervaporation est supportée par un fritté en acier inoxydable. L'étanchéité cellule-membrane est assurée par un joint en téflon. L'orifice, fermé par un septum, sert à l'introduction du mélange et aux prélèvements durant l'expérience. L'agitation du mélange est assurée par un barreau magnétique suspendu par une tige. Une double enveloppe dans laquelle circule l'eau permet de thermostatier le mélange. L'orifice du compartiment aval est relié à la station de pervaporation (Figure 2. 4).



- | | |
|---------------------------|--|
| 1- membrane | 2- fritté |
| 3- joint en teflon | 4- barreau magnétique |
| 5- sortie du perméat | 6- double enveloppe de thermostatation |
| 7- orifice de prélèvement | 8- thermomètre |

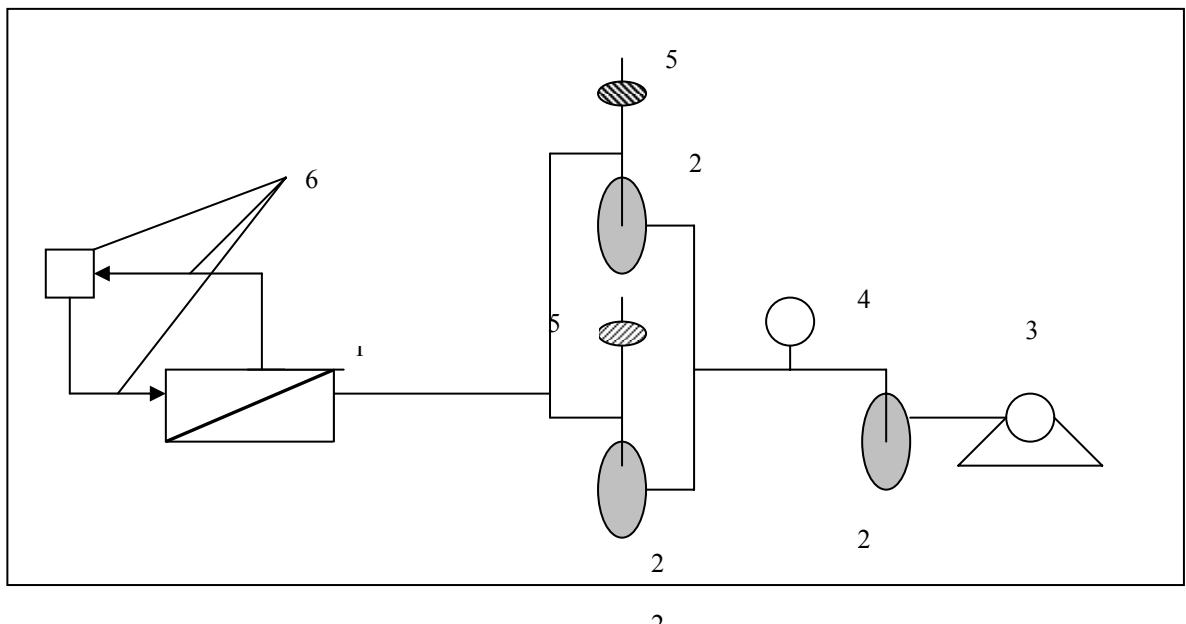
Figure 2. 4 : Représentation de la cellule de pervaporation

b) Description de la station de pervaporation

Le montage est schématisé sur la figure 2. 5 : La cellule ainsi que toute l'installation sont maintenues sous basse pression par un vide primaire de 10^{-1} mmHg à l'aide d'une pompe de type Trivac.

Les vapeurs sorties de la membrane sont entraînées jusqu'aux pièges (2) (ceux-ci fonctionnant alternativement) et maintenues à la température de l'air liquide. Un piège supplémentaire (piège de garde) permet de protéger la pompe de toute fuite de liquide. La pression est contrôlée à l'aide d'une jauge de Pirani (4).

Un tube contenant du desséchant (en général CaCl_2) (5) évite l'introduction de vapeurs d'eau dans les pièges lors de leur remise à l'atmosphère pour récupérer le perméat.



1 - cellule de pervaporation

3- pompe à vide

5- desséchant

2- Pièges

4- Jauge de Pirani

6- Circulation de la thermostatisation

Figure 2. 5 : Montage de la station de pervaporation

2. 5. 3. Déroulement d'une expérience de pervaporation

Le film polymère d'épaisseur e (membrane) est placé dans la cellule métallique à double enveloppe et le mélange microémulsionné est introduit dans la cellule de pervaporation. Le joint en téflon déterminant la surface effective est intercalé entre les deux parties de la cellule pour assurer l'étanchéité du montage. La face aval est maintenue sous pression réduite au moyen d'une pompe à vide. On laisse le mélange à séparer

pendant deux heures à la température de travail sous agitation. Une fois le régime stationnaire atteint, on déclenche la pompe au niveau de la cellule et cet instant correspond au temps initial.

Les vapeurs obtenues en aval sont piégées en continu alternativement dans les deux pièges refroidis à l'azote liquide placés en parallèle et constitue le pervaporat qui est recueilli dans un des deux pièges pendant une durée déterminée t . Ce dernier est isolé, le deuxième piège est alors immédiatement mis sous vide puis connecté à la cellule et plongé dans l'azote liquide. On laisse alors le premier piège revenir à la température ambiante puis on le remet à pression atmosphérique par l'intermédiaire du desséchant.

2. 5. 4. Mesures

La quantité m de pervaporat recueillie après une durée contrôlée est pesée à l'aide d'une balance de précision. Connaissant la surface effective S de la membrane, on peut déduire le flux de pervaporation J , exprimé en kg/h.m^2 , à l'aide de l'équation (2.2).

$$J = \frac{m}{S.t} \quad (2.3)$$

Afin de déterminer la sélectivité, on analyse le pervaporat est analysé par chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est du type Shimadzu -14B à programmation de température, équipé d'un catharomètre. La séparation est assurée par une colonne de Carbowax 20M, d'une longueur de 2 m. Le gaz vecteur, l'azote, circule avec un débit de 5 mL/min. Un intégrateur de type Chromatopac -R6A sert à calculer la surface des pics.

Dans une autre partie des travaux, d'autres types d'appareils (conductimètres, rhéomètres, chromatographes) ont été utilisés, ils seront décrits au fur et à mesure dans la suite du document.

CHAPITRE 3

ELABORATION DE MEMBRANES HYDROPHILES: APPLICATION A L'EXTRACTION DE L'EAU

3. 1. Introduction

Dans cette étape, nous avons consacré nos efforts à la mise au point de membranes à partir de matériaux hydrophiles à base d'alcool polyvinylique (PVA).

L'alcool polyvinylique s'est révélé être l'un des meilleurs matériaux pour extraire l'eau par pervaporation car sa grande hydrophilie améliore sa sélectivité vis-à-vis de l'eau.

Le choix de l'alcool polyvinylique comme polymère pour l'élaboration des membranes hydrophiles n'est pas arbitraire, mais plutôt dicté par les nombreux travaux récents réalisés avec ce matériau.

En effet, Jie et coll. [65] ont réalisé la réticulation chimique du PVA avec le glutaraldéhyde pour son utilisation dans la déshydratation du mélange eau-isopropanol par la technique de pervaporation. Vinita et coll. [66] ont opté pour la réaction d'acétylation du PVA en présence de catalyseurs acides pour produire des matériaux filmogènes. Les films obtenus ont été utilisés comme membranes pour la séparation des mélanges benzène /cyclohexane. Par ailleurs, les membranes à base de PVA réticulé par l'acide tartarique ont présenté une bonne efficacité pour la séparation du mélange eau-acétate d'éthyle [67]. Aussi, la modification du PVA en présence de chlorure de lithium a permis la mise au point de films efficaces pour la déshydratation du mélange eau-alcool isopropylique par pervaporation [68]. Dans une autre étude [69], la réticulation du PVA par l'acide maléique a permis la mise en place de membranes de grande résistance et efficaces pour la séparation du mélange eau-acide acétique.

Compte tenu des résultats trouvés dans ces études et autres [70,76], nous avons procédé à la réticulation du PVA par différentes voies. Le chauffage par micro-ondes est une nouvelle initiative entreprise pour la réticulation du PVA par voie thermique. Une fois élaborés, les films membranaires ont été testés sur des mélanges simples, éthanol-eau et acide acétique-eau, pour l'extraction de l'eau par la technique de pervaporation [77]. Nous avons ensuite sélectionné les membranes plus performantes dans l'extraction de l'eau des microémulsions riches en eau par déstabilisation de ces dernières.

3. 2. Protocole expérimental de préparation des membranes

Une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) appliquée en couche mince, forme, après évaporation totale de l'eau, un film incolore et transparent. Un taux critique de groupements acétyles présents dans la matrice polymère augmente considérablement sa solubilité dans l'eau d'où la nécessité d'un traitement préalable de l'alcool polyvinylique pour renforcer sa résistance à l'eau. Rappelons que le PVA est généralement obtenu par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle (PVAc). Un taux d'hydrolyse élevé (> 99%) conduit à des PVA solubles dans l'eau chaude. Cependant, un taux d'hydrolyse < 99% engendre des PVA hydrosolubles à toute température [78].

Avant son utilisation comme membrane en pervaporation, nous avons en premier lieu caractérisé les échantillons d'alcool polyvinylique pour procéder ensuite à sa réticulation par différentes méthodes.

3. 2. 1. Caractérisation des échantillons d'alcool polyvinylique

Trois qualités d'alcool polyvinylique d'origine Prolabo ont été utilisées comme films membranaires hydrophiles en pervaporation. Les indices d'ester, les taux d'acétyle résiduels et les taux d'hydrolyse de ces PVA ont été déterminés selon les protocoles expérimentaux décrits en appendice B.

3. 2. 2. Préparation des films membranaires

Pour la formation d'un film membranaire à partir d'un collodion d'alcool polyvinylique (PVA dissous dans l'eau), le collodion doit subir un dégazage préalable. Ce collodion est obtenu en dissolvant une certaine quantité d'alcool polyvinylique (généralement, pour avoir une teneur de 10 %) dans l'eau chaude sous agitation modérée. L'agitation est maintenue jusqu'à dissolution complète des grains de polymère. L'aspect du film et ses propriétés de perméation dépendent énormément des conditions de préparation du collodion et de sa teneur en polymère. Le collodion est ensuite soumis à des cycles congélation-dégazage (au moins deux cycles). Après une congélation à la température de l'air liquide, le collodion subit un dégazage sous vide. La figure 3.1 schématise le montage expérimental utilisé à cet effet.

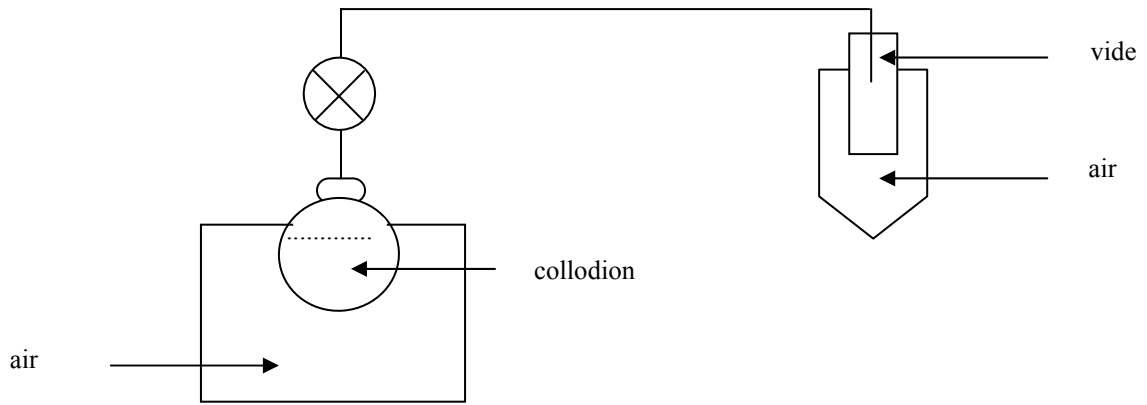


Figure 3.1 : Montage expérimental de dégazage du collodion

Le collodion préparé est étalé sur un support plan (plaque en acier ou de préférence en polychlorure de vinyle) à l'aide d'une spatule en acier inoxydable, puis l'ensemble est mis dans l'étuve à 30°C pendant 24 heures.

3. 3. Modification des propriétés de l'alcool polyvinylique

Pour améliorer les performances des membranes, notamment le flux de perméation, on cherche toujours à modifier leurs propriétés mécaniques et chimiques. Parmi les méthodes utilisées pour améliorer la stabilité et la résistance mécanique : la réticulation et la formation d'alliages [79].

3. 3. 1. Réticulation du PVA

Diverses voies pourraient être utilisées pour réticuler un polymère : un traitement thermique, une réaction chimique et une photoréticulation par rayonnement UV. Il faut cependant savoir que la méthode de modification par réticulation permet d'établir des liaisons chimiques intermoléculaires conduisant ainsi à un matériau non soluble et infusible mais modifie également la structure supramoléculaire du polymère.

a- Réticulation par voie thermique

Le traitement thermique d'un film de PVA au voisinage de 180 °C engendre une réticulation effective qui est, le plus souvent, accompagnée d'une dégradation du polymère nuisant aux performances des membranes. Pour limiter les risques de cette dernière, nous avons limité le temps d'exposition à cette température à 5 minutes.

En dessous de 180°C, la réticulation par effet thermique est difficile à réaliser et pour la rendre possible, des catalyseurs acides ou bases minéraux sont utilisés.

Dans cette même voie de traitement, au lieu de réticuler le polymère par chauffage classique, nous avons utilisé la technique des micro-ondes. Pour cela, un four à micro-ondes domestique de marque Delonghi et de puissance 800 W a été utilisé.

Le recours à cette nouvelle technologie révèle plusieurs caractéristiques, à savoir :

- échauffement très rapide
- réduction considérable du temps de réaction
- optimisation des conditions opératoires
- amélioration du rendement et de la sélectivité de réaction
- réduction de la dégradation des films

b- Réticulation par rayonnement

La réticulation du PVA par rayonnement s'accompagne aussi dans la plupart des cas d'une dégradation du polymère. Celle-ci peut être diminuée considérablement si on introduit avec l'échantillon soumis au bombardement, un sensibilisateur tel que le N,N'-méthylène diacrylamide. La dose d'irradiation est adaptée à l'atmosphère environnant l'échantillon. En effet, l'énergie d'irradiation doit être abaissée lorsque le PVA est en contact avec l'air au lieu de l'azote (par exemple, la dose varie de 0,05 à 0,03 Mrad (1 rad = 10^{-2} Gy, unité SI) lorsqu'on passe de l'azote à l'air pour une durée d'exposition de 20 min maximum). Pour ce faire, nous avons utilisé une lampe UV d'une puissance de 15 W et d'une longueur d'onde de 254 nm. Il est à noter que la réticulation est aussi possible en utilisant le dichromate de potassium comme agent photoréticulant [74].

c- Réticulation par voie chimique

Cette technique de réticulation n'est pas facile à réaliser et demande des conditions opératoires très précises. Parmi les nombreuses réactions chimiques envisageables sur le PVA, on cite l'éthérification, l'estérification et l'acétalisation. Les composés solubles dans l'eau présentant une double fonctionnalité peuvent réagir facilement avec les alcools et ainsi servir d'agents réticulants. Cependant, des réactions intramoléculaires se produisant en parallèle à la réticulation peuvent être très favorables dans certains cas et indésirables dans d'autres cas.

Le tableau 3.1 résume les conditions opératoires de réticulation avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme catalyseur.

Tableau 3.1. Conditions opératoires de réticulation du PVA [80].

Agent de réticulation (teneur 5-10 % en moles+1% H_2SO_4)	Conditions de réticulation (température, temps)
Acide maléique (MA)	>140°C, 30- 120 min
Acide polyacrylique (PAA)	>140°C, 30- 120 min
Polyol (exemples: glycol, glycérol)	90°C, 120 min

Le protocole expérimental de réticulation chimique du PVA est le suivant :

Dans un ballon tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, on introduit 5 g d'alcool polyvinylique, 5 à 10 % en moles d'agent réticulant et une quantité catalytique d'une solution aqueuse à 1 % de H_2SO_4 , dans un volume bien déterminé d'eau distillée. Le système est placé dans un bain thermostaté et le mélange est ensuite porté à reflux sous agitation pendant une durée déterminée.

Les agents réticulants utilisés dans ce présent travail étaient l'acide maléique et l'acide polyacrylique : l'acide maléique (MA) est introduit directement dans le milieu réactionnel sans traitement préalable. L'acide polyacrylique (PAA) est obtenu par la polymérisation radicalaire en masse de l'acide acrylique en présence d'une quantité catalytique (~0.1 % en masse du monomère) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur de la réaction. L'acide acrylique a été purifié par distillation sous vide.

3. 3. 2. Caractérisation du PVA réticulé

Les échantillons de PVA réticulés par différentes voies présentent des structures chimiques et physiques très variées suivant la nature du polymère et les conditions opératoires de modification. Pour mettre en évidence le déroulement de la réaction de réticulation, nous avons eu recours à la spectroscopie infrarouge permettant d'identifier les groupements fonctionnels qui caractérisent le PVA réticulé. Nous avons utilisé un spectrophotomètre PU 9800 FTIR (Philips Analytical).

Cette méthode nous a permis aussi d'étudier la cristallinité des membranes en PVA. En effet, la bande caractéristique de la cristallinité du polymère se situe à 1142 cm^{-1} . Tadakoro et coll. [76] ont discerné une relation linéaire entre la cristallinité du PVA et la

densité optique de cette bande. Kennedy propose la formule suivante (3.1) pour estimer le taux de cristallinité, f_c , du polymère [79].

$$f_c = 92 \frac{I_{1142}}{I_{1423}} - 18 \quad (3.1)$$

où I_{1142} et I_{1423} sont respectivement les densités optiques des bandes à 1142 cm^{-1} et à 1423 cm^{-1} , cette dernière attribuée à la vibration de déformation du groupe CH_2 est utilisée comme référence interne. L'inconvénient de cette méthode est la difficulté dans la détermination de la ligne de base qui induit souvent des erreurs systématiques dans le calcul. Pour cette raison, il est préférable de mesurer l'aire des bandes dont le maximum se situe à environ 1140 cm^{-1} (entre 1149 et 1134 cm^{-1}) et à environ 1423 cm^{-1} (entre 1510 et 1386 cm^{-1}) au lieu de calculer les densités optiques.

Il est à noter que d'autres méthodes sont utilisées pour évaluer la cristallinité du polymère à savoir la méthode pycnométrique, l'analyse thermique différentielle (DSC) et la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD) [76].

3. 3. 3. Propriétés permselectives des membranes PVA/Pervaporation :

Afin de mettre en évidence l'efficacité des membranes de PVA pour l'extraction de l'eau des mélanges aqueux, on a procédé à des tests de sorption. En effet, ces tests donnent des indications préliminaires sur la qualité de la membrane utilisée en matière de résistance aux différents constituants et de perméabilité vis-à-vis des composants du mélange.

Les flux, J et les sélectivités, α , de l'opération de pervaporation ont été déterminés. Les valeurs de α ont été déduites de l'analyse chromatographique des pervaporats recueillis en aval de la membrane.

Les conditions chromatographiques de cette analyse sont les suivantes :

- phase stationnaire : SE 30
- colonne D65 : 1,5 m de longueur et 4 mm de diamètre.
- détecteur à ionisation de flamme (FID).
- température du détecteur : $200 \text{ }^\circ\text{C}$
- température de la colonne: $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'éthanol et $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'acide acétique
- température de l'injecteur : 160°C

3. 4. Résultats et discussion

3. 4. 1 Caractérisation des échantillons de PVA

Dans le tableau 3.2 s'affichent les résultats de l'analyse des trois échantillons de PVA: l'indice d'ester (IE), le taux d'acétyles résiduels (% Ac), le taux d'hydrolyse (% Hy) et le taux de cristallinité (% Crist).

Tableau 3.2 : Caractéristiques des trois échantillons d'alcool polyvinylique

Echantillon	IE (mg KOH/g)	Hy (%mol)	Ac (% mol)	Crist (%)
PVA ₉₈	26	98	2	38
PVA ₉₂	104	92	8	33
PVA ₈₈	156	88	12	24

Les résultats illustrés dans le tableau 3.2 montrent clairement que le taux de cristallinité augmente lorsque le taux d'acétyle diminue. Il est connu que les zones cristallines dans un polymère sont formées d'arrangements réguliers et compacts de chaînes. Ce phénomène est probablement dû à la présence dans les chaînes d'alcool polyvinylique de groupements acétyle qui perturbent, par leur interaction et leur taille (plus grande que celle des groupements hydroxyles), la stéréorégularité des chaînes du polymère et réduisent le nombre de liaisons hydrogène diminuant par conséquent la possibilité de formation des régions cristallines.

La solubilité dans l'eau est due aux interactions de type liaisons hydrogène qui se développent entre l'eau et la matrice du polymère. Cependant, il est bien connu que la dissolution dans l'eau du PVA totalement hydrolysé n'est pas facile et un chauffage aux environs de 100 °C est souvent indispensable. La dissolution du PVA dans l'eau consiste en des ruptures de liaisons hydrogène polymère-polymère et eau-eau, puis en la formation de nouvelles liaisons hydrogène polymère-eau [81].

3. 4. 2. Réactions de réticulation

Les performances des membranes en PVA pourraient être améliorées par formation d'alliages. Il paraît donc opportun d'établir des liaisons chimiques entre les deux composés macromoléculaires d'un alliage afin de stabiliser les membranes obtenues.

a- réticulation par l'acide maléique

La réticulation du PVA par l'acide maléique (MA) est une réaction d'estérification qui nécessite des températures très élevées, car l'acidité du second groupement carboxylique du réticulant est plus faible ($pK_a = 6,02$) que celle de son premier groupement ($pK_a = 1,83$); la réaction de ce deuxième groupement est relativement difficile et nécessite donc une énergie d'activation plus élevée.

La présence de nouvelles entités moléculaires, provenant de la réticulation chimique, dans la structure du PVA, permet aux membranes à base de PVA de présenter des caractéristiques plus intéressantes que celles réalisées à partir d'un traitement thermique ou d'un traitement par rayonnement. En effet, les réticulants moléculaires peuvent jouer le rôle d'un plastifiant et favorisent ainsi l'arrangement régulier des chaînes en augmentant leur mobilité [82].

La réaction de réticulation est réalisée selon le schéma de la figure 3.2

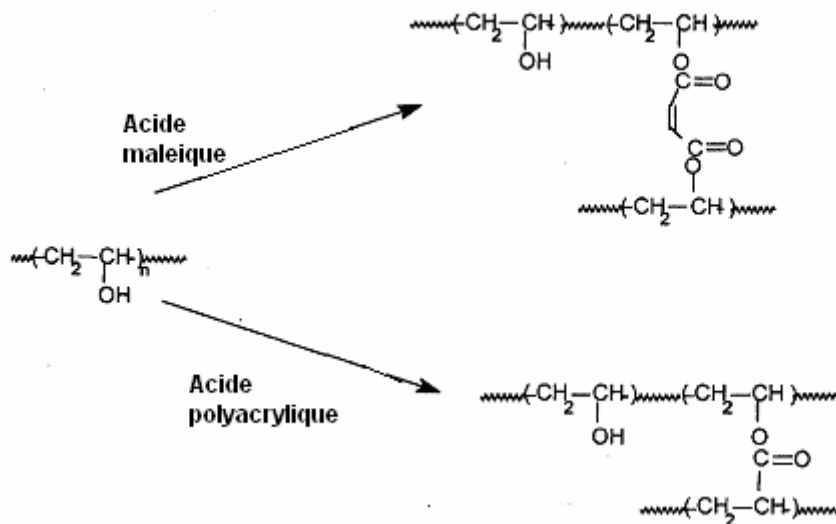


Figure 3.2 : Réaction de réticulation par voie chimique

Les films des PVA réticulés par l'acide maléique (>5% en moles) sont passés au test de stabilité dans l'eau. Les résultats montrent que, pour cette teneur en agent réticulant, les films révèlent une grande résistance à l'eau, même à la température de 90 °C.

b- Réticulation par l'acide polyacrylique

L'acide polyacrylique (PAA) est un polymère amorphe très soluble dans l'eau, cassant et fragile à l'état solide. Il ne peut pas servir de membrane. Cependant, lorsqu'il est utilisé comme réticulant, il suffit d'établir quelques liaisons ester entre les deux polymères pour stabiliser l'édifice. La réaction de polyestérification entre le PVA et le PAA révèle qu'une réticulation quantitative peut être atteinte en 30 minutes à 100°C. Les films obtenus gonflent dans l'eau et ne s'y dissolvent pas. La bonne résistance de cet alliage est due à la formation de liaisons covalentes intermoléculaires.

3. 4. 3. Application des films de PVA réticulés en pervaporation

Après leur élaboration, les membranes de PVA ont été appliquées à la technique de pervaporation afin de mettre en évidence l'influence des propriétés de ces matériaux sur la séparation des mélanges azéotropiques, en l'occurrence eau-éthanol et eau-acide acétique. Ainsi, la connaissance des paramètres tels que le taux de gonflement, la sélectivité et le flux de perméation serait donc utile pour la compréhension du transport transmembranaire. L'accroissement du flux est souvent corrélé à celui du gonflement global de la membrane. Les tableaux 3.3 et 3.4 résument les taux de gonflement des trois échantillons de PVA réticulés pour les mélanges eau-éthanol et eau-acide acétique, respectivement.

Tableau 3.3. Taux de gonflements maximaux (% mass) des différentes membranes en alcool polyvinylique dans le mélange eau-éthanol (Δ et μ désignent le chauffage classique et le chauffage par micro-onde, respectivement).

	PVA-MA ($t=240$ min)***	PVA-PAA ($t=180$ min)	PVA- Δ ($t=210$ min)	PVA- μ^* ($t=300$ min)	PVA- μ^{**} ($t=210$ min)	PVA-UV ($t=180$ min)
PVA ₉₈	11,51	4,74	35,61	19,00	19,64	3,60
PVA ₉₂	26,50	6,03	57,18	65,37	86,14	6,30
PVA ₈₈	39,82	8,10	64,37	69,80	99,00	7,20

* PVA sous forme de collodion réticulé par chauffage micro-ondes

** PVA sous forme de film réticulé par chauffage micro-ondes

*** t est le temps d'équilibre de sorption

Tableau 3.4 : Taux de gonflement (% mass) dans le mélange eau-acide acétique du PVA réticulé par traitement chimique.

	PVA ₉₈	PVA ₉₂	PVA ₈₈
PVA-MA($t = 240$ min)	22,31	35,61	39,20
PVA-PAA($t = 210$ min)	9,06	31,02	70,05

A la lumière des résultats illustrés par les tableaux 3.3 et 3.4, il en ressort que la membrane PVA₉₂ donne des taux de gonflement intermédiaires entre le PVA₈₈ et le PVA₉₈, ce qui nous a amené à limiter notre étude de pervaporation aux deux derniers échantillons de PVA.

Dans le tableau 3.5 sont regroupés les flux et sélectivités caractérisant une opération de pervaporation en utilisant les différentes membranes réticulées pour les mélanges eau-éthanol et eau-acide acétique.

D'après les résultats illustrés sur le tableau 3.5, la meilleure sélectivité est obtenue avec les membranes de PVA réticulées par voie chimique.

L'augmentation de la perméabilité de l'alliage PVA-PAA réticulé pourrait s'expliquer par le fait que le PAA jouerait un rôle d'inhibiteur de cristallisation du PVA car la flexibilité des chaînes de polymère serait plus grande que dans le cas d'une membrane réticulée par un agent moléculaire. Les fonctions carboxyliques libres du PAA réticulant dans le PVA réticulé pourraient aussi contribuer à la sélectivité et au flux.

La diminution du taux de cristallinité du PVA dans l'alliage est due aux fortes interactions de type liaison hydrogène qui se développent entre les chaînes des deux polymères; mais aussi à des effets stériques. Ces phénomènes nuisent à l'arrangement régulier des chaînes du PVA dans des cristallites [83].

Par comparaison à l'acide maléique, la fonction du PAA est double: il est en effet le réticulant mais aussi un additif macromoléculaire : ce caractère confère au PVA une forte résistance aux solutions aqueuses à traiter et conduit à l'amélioration de la sélectivité à l'eau. Il est donc possible d'obtenir un bon compromis perméabilité/sélectivité à l'aide de réticulants macromoléculaires.

Tableau 3.5 : Les paramètres de pervaporation J et α des mélanges eau-éthanol (J_1, α_1) et eau-acide acétique (J_2, α_2) ; (eau, 10 % en masse, T= 50 °C, t = 2 heures, épaisseur de la membrane $65 \pm 5\mu\text{m}$)

Membrane	α_1	J_1 (kg/h.m ²)	$J_1 (\alpha_1 - 1)$ (kg /h.m ²)	α_2	J_2 (kg/h.m ²)	$J_2 (\alpha_2 - 1)$ (kg/h.m ²)
PVA ₉₈ -PAA	5,5	1,01	4,54	7,93	0,90	6,24(21)**
PVA ₈₈ . PAA	7,84	0,84	5,74	6,85	0,71	4,15 (14)
PVA ₉₈ - MA	6,76	0,79	4,55	7,39	0,67	4,28 (14)
PVA ₈₈ - MA	7,21	0,65	4,03	7,39	0,50	3,20 (11)
PVA ₉₈ - Δ	7,21	0,62	3,85	8,11	0,64	4,55 (15)
PVA ₈₈ - Δ	8,65	0,45	3,44	-	-	-
PVA ₉₈ - μ	6,58	0,73	4,07	7,66	0,62	4,13 (14)
PVA ₈₈ - μ	8,20	0,05	0,36	-	-	-
PVA ₉₈ - UV	7,03	0,39	2,35	8,47	0,28	2,91(10)
PVA ₈₈ - UV	8,92	0,23	1,82	-	-	-
(PVA ₉₆ -PAA)*	-	-	-	6,00	0,06	0,3

*d'après la référence [72]: PVA₉₆-PAA mélange (50:50 masse), le poids moléculaire du PAA est de 250 000; le mélange eau-acide acétique (10:50 masse; température: 25 °C. Taux de gonflement: 64%. ** valeurs en () sont les rapports du critère de productivité de notre étude et celui de la référence [79] (0,3).

Cependant, le traitement thermique par chauffage classique ou par les micro-ondes favorisant les arrangements des chaînes, pourrait améliorer la cristallinité du polymère.

Pour le mélange eau-éthanol, les membranes réticulées par voie thermique font apparaître une tendance à la diminution de la sélectivité et à une augmentation du taux de gonflement lorsque le taux d'hydrolyse diminue. Le PVA₉₈ ayant subit le chauffage classique ou le chauffage par micro-ondes donne les meilleurs résultats en terme de sélectivité pour le mélange eau-acide acétique.

Aussi, le traitement par les rayonnements UV montre que le PVA₉₈ résiste au mélange eau-acide acétique mais avec une sélectivité moindre de l'ordre de 0,17.

En définitive, on peut conclure que la pervaporation du mélange eau-éthanol avec les membranes PVA₈₈ réticulées par voie thermique, UV ou chimique résistent mieux à l'eau. Les meilleurs résultats en terme de sélectivité ont été obtenus pour les deux mélanges eau-éthanol et eau-acétique en utilisant ces membranes.

3. 5. Extraction de l'eau des microémulsions

L'objectif essentiel de la présente étude consiste à extraire la phase organique ou aqueuse des microémulsions et donc à déstabiliser ces systèmes. Compte tenu des résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre, nous avons sélectionné le PVA₈₈ réticulé par chauffage micro-ondes pour l'extraction de l'eau. Les microémulsions ont été formulées selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre 2

Cette étude a été limitée à un mélange riche en eau des systèmes suivants :

I : eau/cyclohexane/dodécylsulfate de sodium/*n*-butanol

II : eau/toluène/ dodécylsulfate de sodium/*n*-butanol

Le tableau 3.6 représente les compositions des microémulsions à déstabiliser par la pervaporation.

Tableau 3.6 : Compositions des microémulsions (%masse).

constituant système	Eau	cyclohexane	Toluène	<i>n</i> -butanol	SDS*
I	76	4,50	-	13	6,5
II	70	-	9	14	7

* SDS est l'abréviation de dodécyl sulfate de sodium.

3. 5.1. Caractérisation des microémulsions:

a- Méthodes physico-chimiques

-Test au bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant organique soluble dans l'eau. Cette solubilité est due principalement à son état ionique. L'ajout de ce colorant dans les différents mélanges microémulsionnés a donné une couleur caractéristique justifiant la présence d'une

phase continue aqueuse. Le tableau 3.7 regroupe les résultats de ce test. Les mélanges formulés sont des microémulsions de type huile dans l'eau (H/E).

Tableau 3.7 : Résultats du test au bleu de méthylène.

Composant	Eau	Système I	Système II	Cyclohexane	Toluène
Observation	Bleu foncé	Bleu foncé	Bleu foncé	Incolore	Incolore

-Test au papier filtre

Cette méthode visuelle est basée sur le changement de couleur du papier imprégné de chlorure de cobalt séché à l'étuve. Le test de référence consiste à déposer quelques gouttes d'eau pure sur le papier filtre, ce dernier s'entoure d'une coloration rose. Le dépôt de quelques gouttes de chaque microémulsion a provoqué le même changement de couleur. En revanche, le test avec le toluène et le cyclohexane a été négatif, aucun changement de couleur n'a été observé. Cette méthode a pu confirmer que les microémulsions formulées sont de type huile dans l'eau (H/E). Les résultats de ce test sont donnés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8: Résultats du test au papier filtre.

Composant	Eau	Système I	Système II	Cyclohexane	Toluène
Observation	Rose	Rose	Rose	Inchangé	Inchangé

- Mesure des conductivités

En comparant les conductivités (κ) des microémulsions à celle de l'eau pure (Tableau 3.9), on remarque que les mélanges obtenus sont beaucoup plus conducteurs que l'eau. En effet, la présence de molécules tensioactives très solubles dans l'eau et étant des électrolytes forts, leur confère une bonne mobilité ionique justifiée par les valeurs élevées de conductivité. A la lumière de ces résultats, l'eau comme phase continue est confirmé et les microémulsions formulées sont donc de type huile dans eau (H/E). Ces résultats sont en accord avec la littérature [56].

Tableau 3.9: Résultats de mesure des conductivités à T = 25 °C

Composant	Eau	Système I	Système II	Cyclohexane	Toluène
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	5,98	$10,3 \cdot 10^3$	$10,5 \cdot 10^3$	-	-

3. 5. 2. Tests de sorption par la membrane PVA

La figure 3.4 présente les variations de la sorption de l'eau, du *n*-butanol, et des deux micromémulsions I et II par la membrane PVA₈₈. Les résultats montrent que le taux de gonflement de la membrane par l'eau est relativement élevé, mettant en évidence la très grande affinité du polymère PVA pour l'eau. Après 24 h, cette membrane atteint 4 fois sa masse à l'équilibre dans l'eau et une moyenne de 2,5 fois sa masse pour les systèmes I et II, alors que dans le *n*-butanol, le taux de gonflement ne dépasse pas les 25 %. Ceci est logique si on compare en première approximation les paramètres de solubilité de ces différents composés. Nous tenons à rappeler que selon Scatchard, Hildebrand et Scott [84], l'enthalpie d'un mélange binaire, ΔH_m , est reliée aux paramètres de solubilité de chacun des deux constituants est donnée par la formule (3.2) :

$$\Delta H_m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (3.2)$$

Un écart minimal dans les paramètres de solubilité des deux constituants du mélange conduit à une ΔH_m minimale et entraîne de ce fait une solubilité maximale.

En effet, pour le couple PVA /*n*-butanol, $\Delta\delta = 6,7$ et pour PVA /eau, $\Delta\delta = 2,2$. Ce qui justifie bien le taux de gonflement élevé du PVA dans l'eau.

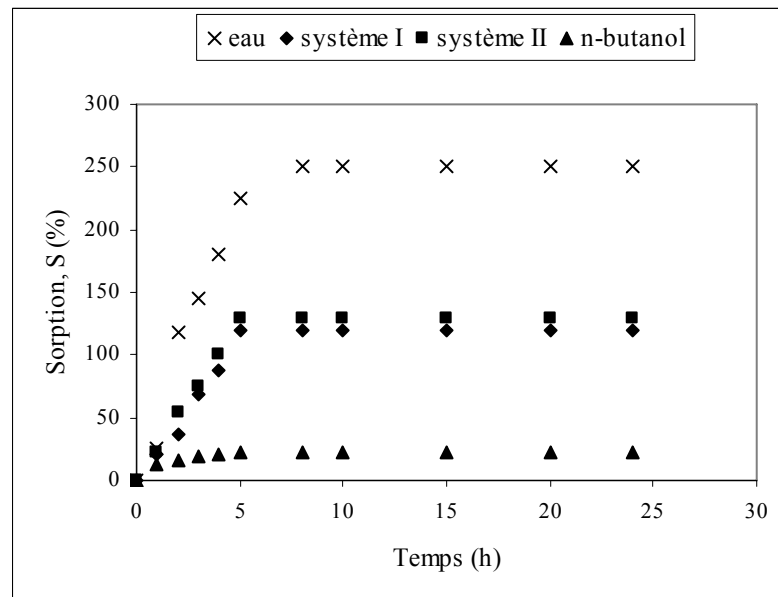


Figure 3. 3: Taux de gonflement du PVA₈₈ dans les microémulsions et leurs composants

3. 5. 3. Cinétique de cassage des microémulsions

Les courbes représentées sur la figure 3.4 représentent l'évolution des flux de pervaporat en fonction du temps pour les systèmes I et II.

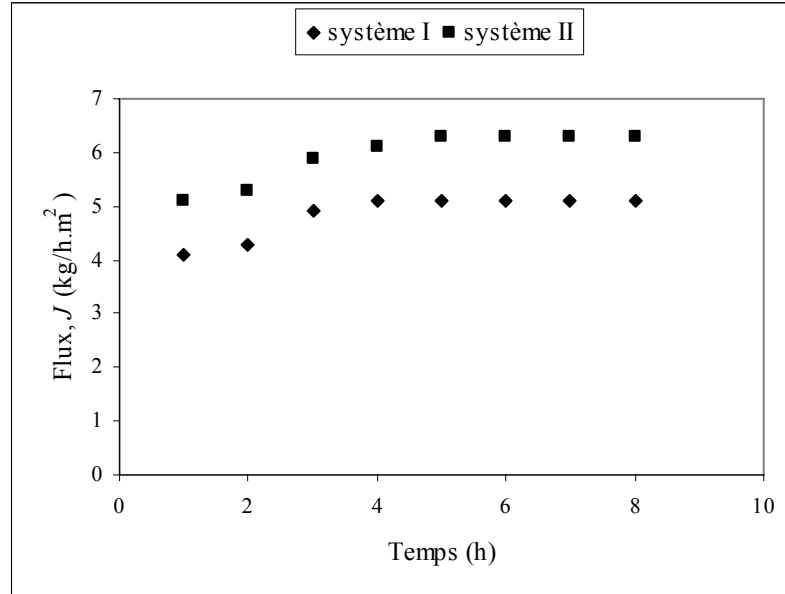


Figure 3.4: Evolution des flux de pervaporats en fonction du temps pour les systèmes I et II.

Il apparaît clairement que le flux augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur fixe de 5,11 kg/h.m² pour le système I et 6,31 kg/h.m² pour le système II. Ce palier correspond à l'épuisement du composant préférentiellement transféré de la charge. Ces courbes montrent aussi que les flux pour ces deux systèmes sont proches : ceci est bien évident si on compare les compositions en eau dans les deux systèmes (76 et 70 %, respectivement) quelle que soit l'huile utilisée.

Sur la figure 3.5 sont représentées les variations des facteurs d'enrichissement des systèmes I et II en fonction du temps. A première vue, ces courbes montrent que le facteur d'enrichissement évolue progressivement au cours du temps et que la différence entre ces deux systèmes n'est pas très significative du moment que les compositions des microémulsions en eau sont très voisines : les valeurs maximales des facteurs d'enrichissement atteintes sont de 9,1 et 8,9 respectivement pour les systèmes I et II.

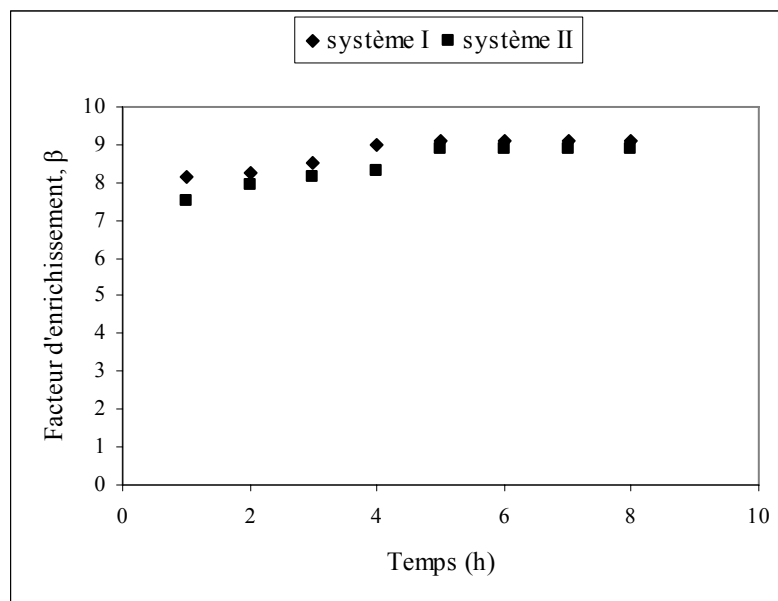


Figure 3.5 : variations des facteurs d'enrichissements en fonction du temps pour les systèmes I et II.

3. 5. 3. Influence de la température

A la lumière des courbes représentées sur les courbes des figures 3.6 et 3.7, il apparaît clairement que la température manifeste un effet remarquable sur l'accroissement des flux aux dépens d'une bonne sélectivité. Ceci est observé dans la plupart des extractions de mélanges classiques. L'élévation de la température de 25 à 55 °C provoque une augmentation du flux de pervaporat au détriment de la sélectivité. Rappelons qu'il a été mentionné dans le chapitre 1 que la variation du flux en fonction de la température suit un loi de type Arrhénius (formule 1.7).

La décroissance de la sélectivité du composé préférentiellement transporté peut être due au relâchement des chaînes macromoléculaires du PVA qui laissent passer, en plus de l'eau, quelques quantités de *n*-butanol, de cyclohexane ou de toluène comme l'a montré l'analyse chromatographique.

D'après ces résultats, pour l'élimination de l'eau des microémulsions riches en eau, il serait préférable de trouver un compromis entre un flux de pervaporat appréciable et surtout une bonne sélectivité, et cela par un bon choix des conditions opératoires, notamment la température

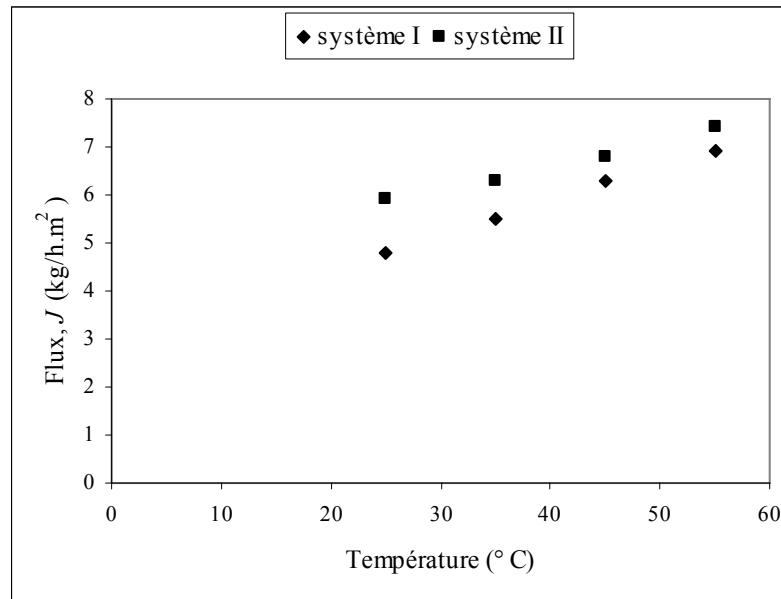


Figure 3. 6 : Variations des flux de pervaporat en fonction de la température pour les systèmes I et II

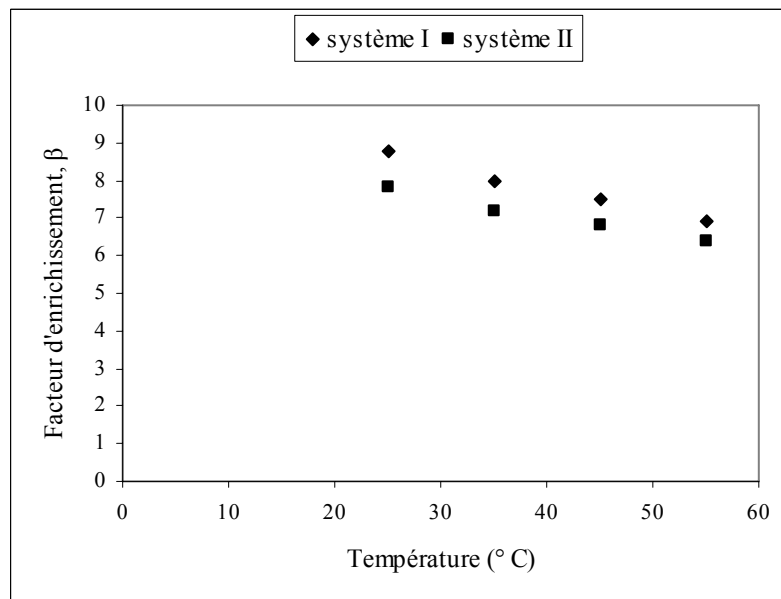


Figure 3. 7: Variations des facteurs d'enrichissement en fonction de la température pour les systèmes I et II.

La figure 3.8 qui représente l'évolution de LnV_{opt} (volume optimal d'eau extrait lors du cassage des microémulsions) en fonction de l'inverse de la température, montre clairement une variation linéaire. Aussi d'après cette courbe, on remarque que l'élévation de la température de 25 à 55° C provoque une extraction d'un volume optimal double (13,3-23,9). La pente de cette courbe nous permet de déterminer en utilisant la formule

d'Arrhenius, l'énergie d'activation qui a été évaluée à 4,56 kcal/mole (19,10 kJ/mole). Cette valeur paraît très raisonnable du moment que la pervaporation est un processus dynamique de séparation des mélanges liquides et dont l'une des caractéristiques principales est le gain en énergie.

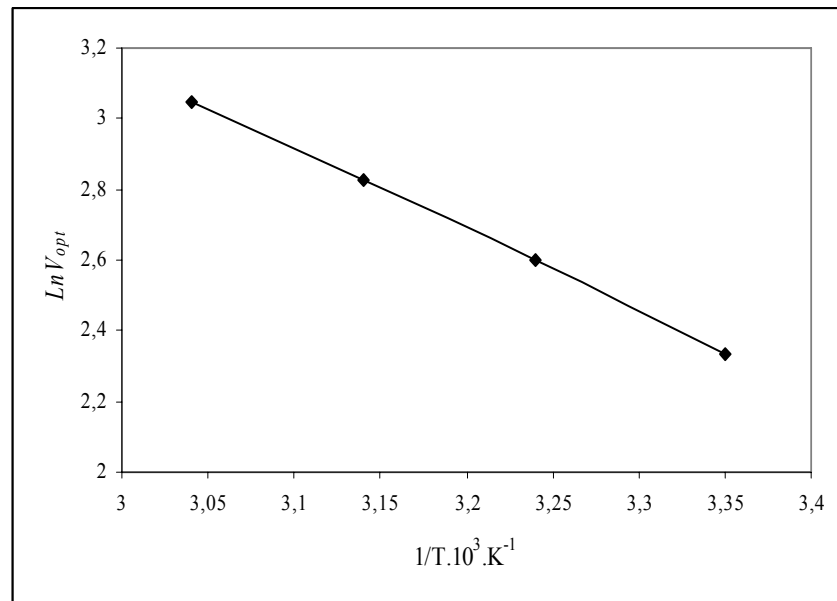


Figure 3.8 : Variations de $\ln V_{opt}$ en fonction de la température pour le système I

Le mécanisme mis en jeu dans le cassage des microémulsions est très compliqué par la complexité de diverses entités qui constituent le système microémulsion-membrane. Il semble que le processus est géré essentiellement par des interactions compétitives, d'une part entre la membrane et le constituant préférentiellement transporté, l'eau dans notre cas, selon son affinité vis-à-vis du polymère en question, et d'autre part entre ce constituant et le tensioactif mis en jeu.

Ceci semble être dû essentiellement à une perturbation du système ordonné (microémulsion) par la présence du polymère (membrane) qui est un composant supplémentaire, physiquement interactif selon son caractère hydrophile (cas du PVA). Le polymère intervient donc dans un nouvel ordre interactionnel à cinq constituants au lieu de quatre au départ, favorisant de fortes interactions eau/PVA selon le système étudié. Ce phénomène va alors dans le sens de l'accroissement de l'entropie du mélange qui semble être a posteriori à l'origine de l'instabilité du système microémulsionné. Cette approche est

bien concrétisée si on compare en première approximation l'écart des paramètres de solubilité entre les constituants de chacun de ces deux couples. La dynamique créée aux interfaces du film a un effet essentiel d'accélération du processus de diffusion des molécules à travers la membrane et de son évaporation à la sortie.

Le processus du cassage des microémulsions semble être alors similaire fort et bien à un cassage azéotropique classique de type, par exemple, alcool/eau.

3. 6. Conclusion :

L'objectif de cette première étape de notre travail était essentiellement la mise au point de membranes hydrophiles à base d'alcool polyvinylique et leur application pour l'extraction de l'eau des mélanges eau-éthanol et eau-acide acétique en premier lieu ensuite à l'extraction de l'eau des microémulsions afin de les déstabiliser.

Les résultats modestes obtenus ont montré que le PVA réticulé par chauffage micro-onde permet l'obtention de films résistants à l'eau.

La technique de pervaporation semble une technique très prometteuse dans le cassage des microémulsions. L'utilisation d'une membrane hydrophile serait nécessaire pour les mélanges où l'eau constitue la phase continue.

CHAPITRE 4
ELABORATION DE MEMBRANES HYDROPHOBES : APPLICATION A
L'EXTRACTION DE LA PHASE ORGANIQUE D'UNE MICROEMULSION
(Système : eau / cyclohexane/ *n*-butanol/ SDS)

4. 1. Introduction

L'objectif principal de cette étape de notre travail est la mise au point de membranes hydrophobes à base de deux types de polydiméthylsiloxanne (PDMS) : un mono-composant et un bi-composant, et leur application à l'extraction de la phase organique (cyclohexane) du système étudié à savoir cyclohexane/eau/*n*-butanol/ SDS.

Le polydiméthylsiloxanne (PDMS) est un polymère très utilisé pour l'élaboration des membranes servant à extraire des composés organiques de mélanges organiques et hydro-organiques [85-93]. Il fait partie des rares polymères hydrophobes qui peuvent donner naissance à des films résistants. Cette qualité (caractère filmogène) et sa forte affinité avec les composés apolaires caractérisée par son bon gonflement ont motivé le choix de ce polymère.

4. 2. Partie expérimentale

4. 2. 1. Elaboration des films membranaires en PDMS

a- Préparation de la membrane en PDMS

Nous avons élaboré des membranes à partir de deux types de polymères siliconés. Le premier est une pâte commerciale réticulée à 2%. Le second est composé de deux constituants en deux boîtes séparées provenant de la société Rhône-Poulenc: l'une contient la résine Rhodorsil (silicone) et l'autre contient le catalyseur de réticulation. Le mélange jusqu'à homogénéisation de ces deux entités chimiques conduit aux taux de réticulations désirés. Le produit obtenu de ce mélange est une pâte visqueuse. Etalée sur une plaque en polyéthylène à l'aide d'une baguette en verre, cette pâte donne après séchage à température ambiante un film souple et résistant.

Tous les essais des premières expériences de pervaporation ont été réalisés avec le premier type de silicone. Ensuite dans une autre étape, l'influence du degré de réticulation sur les performances pervaporatives a été étudiée.

L'épaisseur de ces membranes est mesurée à l'aide d'un micromètre, elle est de l'ordre de 100 μm , toutefois cette valeur n'est pas tout à fait homogène sur toute la surface. Elle fluctue de 10 à 20 % autour de la valeur moyenne.

b-Etude de la structure du PDMS par MEB

La structure du film en polydiméthylsiloxane a été identifiée par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un appareil type LEO 435 VP. Avant de prendre une photographie, les étapes opératoires suivantes sont nécessaires :

L'échantillon est placé sur un scotch de carbone à double face, puis subit un dégazage. Après un balayage à l'argon, il est métallisé avec de l'or puis placé dans la chambre du microscope. Une fois un vide de l'ordre de $6.5 \cdot 10^{-5}$ mmHg est atteint, on fait une mise au point et prend la photo au grossissement désiré.

4. 2. 2. Formulation et caractérisation des microémulsions

Les produits chimiques utilisés dans cette étape sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre 3. Nous avons aussi, utilisé les mêmes méthodes de préparation que celles décrites dans le chapitre 2.

Pour étudier l'influence de la composition de la charge en cyclohexane sur les propriétés pervaporatives qui sont principalement les flux et sélectivités de transfert, nous avons sélectionné plusieurs systèmes à partir du diagramme de phase établi auparavant (figure 2.1). Les compositions de ces microémulsions sont représentées dans le tableau 4.1.

Dans une première étape, nous avons limité nos expériences à deux formulations ; à savoir les mélanges I et VIII respectivement riche et pauvre en cyclohexane.

Une fois formulées, les microémulsions ont été caractérisées par les mêmes méthodes physico-chimiques citées auparavant ; la taille des gouttelettes a été déterminée par nanogranulométrie, la stabilité au cours du temps par la spectroscopie acoustique.

Tableau 4.1 : Compositions des microémulsions de type cyclohexane/eau/*n*-butanol/SDS (%masse)

Système	Cyclohexane	Eau	<i>n</i> -Butanol	SDS
I	87	1	8	4
II	79	6	10	5
III	73,5	10	11	5,5
IV	54	16	20	10
V	38	32	20	10
VI	15	25	40	20
VII	7	48	30	15
VIII	4,5	76	13	6,5

4.3. Résultats et discussion

4.3.1. Caractérisation des microémulsions

Les méthodes physico-chimiques nous ont permis d'identifier le type de microémulsion eau dans huile ou l'huile dans l'eau.

Les valeurs des conductivités et la taille des gouttelettes pour les systèmes I et VIII ainsi que les résultats des tests sont regroupés sur le tableau 4.2

Tableau 4.2 : Caractérisation des microémulsions par les méthodes physico-chimiques (E, eau ; H, huile).

Microémulsion	Test au colorant	Test au Papier filtre	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Diamètre des Globules (nm)
I	E/H	E/H	3,26	50
VIII	H/E	H/E	$10,5 \cdot 10^3$	55

Les figures 4.1 et 4.2 représentent l'allure des courbes granulométriques données par le Nanosizer pour le système I.

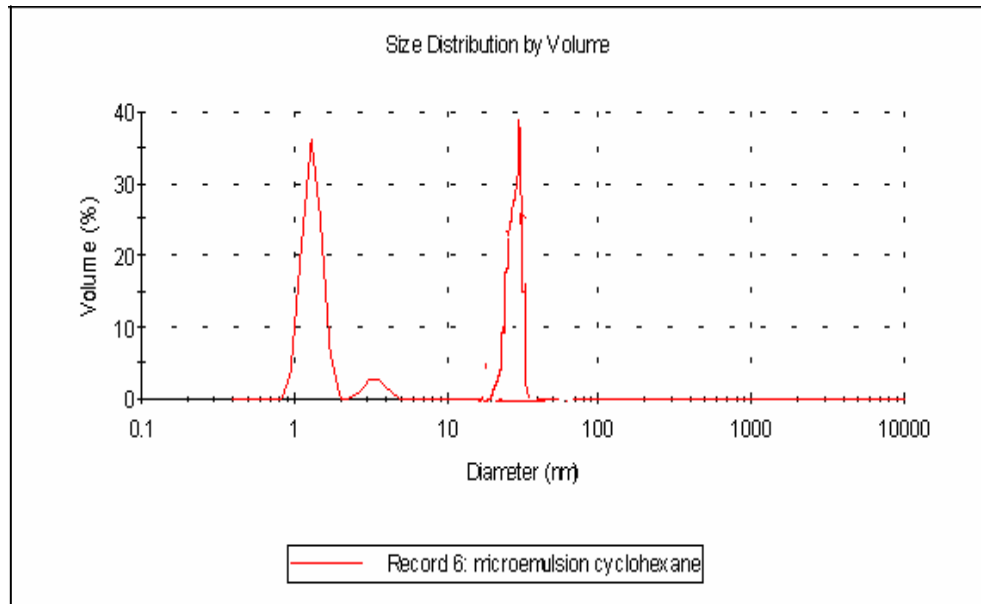


Figure 4.1 : Répartition granulométrique en volume du système I.

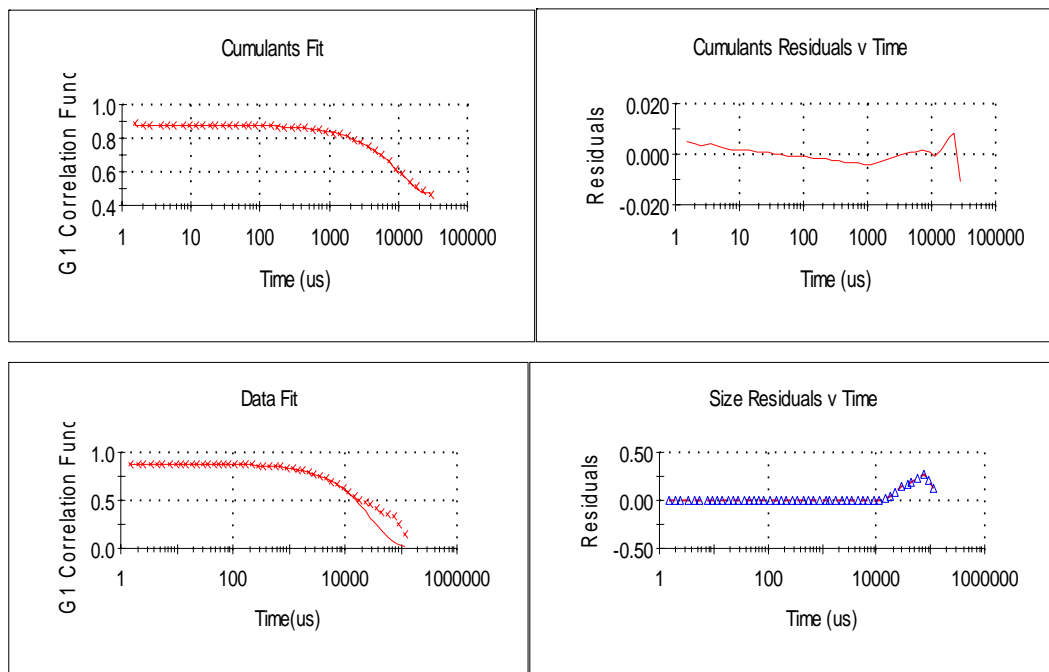


Figure 4. 2 : Courbes complémentaires de l'analyse granulométrique

Dans la plupart des granulomètres obtenus, au moins deux populations de gouttelettes de mêmes diamètres sont détectés par le nanosizer et ceci est bien évident compte tenu de la structure bicontinue des microémulsions formées de microdomaines. Les courbes complémentaires montrent que dans la plupart des cas le facteur de corrélation se rapproche de 1. Dans l'appendice C sont représentées toutes les informations données par le nanosizer sous formes de tracés.

4. 3. 2. Stabilité des microémulsions

a- Etude par spectroscopie acoustique

L'exposition du mélange I aux ondes ultrasonores pendant une durée bien déterminée a donné l'allure de la courbe représentée par la figure 4.3 qui montre qu'en absence de coalescence et d'agglomération des gouttelettes, l'atténuation ultrasonore en fonction de la fréquence varie d'une façon linéaire.

En effet, les ondes ultrasonores se propagent bien dans un milieu opaque en présence de grosses gouttelettes, il apparaît que la transparence de notre microémulsion est à l'origine de l'atténuation de l'onde et cette dernière s'accroît avec l'augmentation de la fréquence de l'onde.

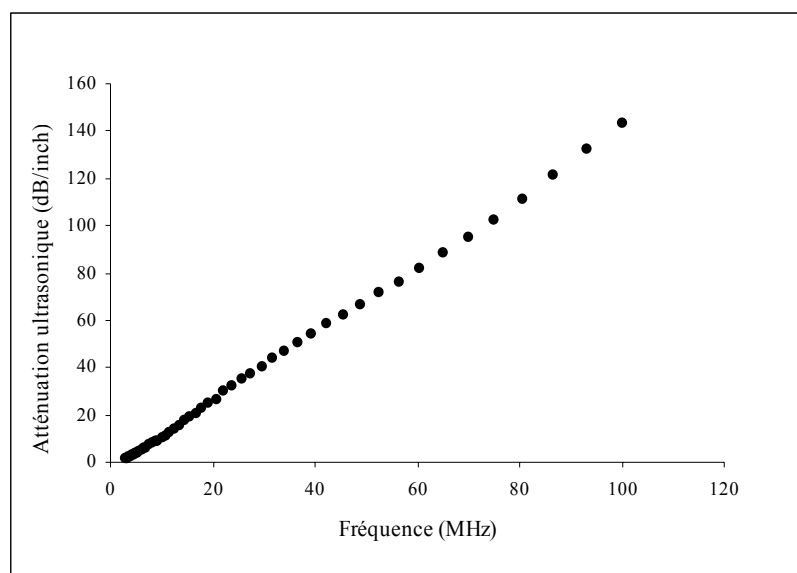


Figure 4.3 : Courbe d'atténuation ultrasonique en fonction de la fréquence par le système I

Aussi en comparant l'évolution de l'atténuation en fonction de la fréquence par rapport au cas de l'eau, l'augmentation pratiquement linéaire en fonction de la fréquence, comme dans une émulsion [94], mais contrairement à l'eau où l'atténuation augmente comme le carré de la fréquence.

Du point de vue quantitatif, la microémulsion E/H se comporte comme une émulsion inverse, l'atténuation, due à la pseudophase huile, étant de l'ordre de 150 dB/cm à 100 MHz, c'est-à-dire environ sept fois plus élevée que pour l'eau [95]. La pente de la droite donne une atténuation de $1,5 \text{ dB.cm}^{-1}.\text{MHz}^{-1}$, comparable aux valeurs observées pour des microémulsions H₂O/n-heptane/AOT.

b- Etude par rhéologie

Les tests de relaxation de la microémulsion I représentés par les courbes $\eta=f(t)$ et schématisés sur les figures 4.4 et 4.5 ont pour but de contrôler la stabilité de la viscosité de cette microémulsion en fonction du temps.

L'analyse de l'allure de la courbe de relaxation au bout de 6 mois de stockage ne diffère pratiquement pas par rapport aux premiers temps de stockage. Les figures 4.6 et 4.7 qui représentent la variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse montrent une variation négligeable de la courbe d'écoulement de la microémulsion I par rapport à celle correspondant à un fluide newtonien et les deux courbes sont presque superposables dans la majorité des cas. Nous avons observé que le coefficient de corrélation qui est donné par le logiciel software Rheolve US200 est proche de 1, signifiant une grande similitude dans les allures des courbes correspondantes.

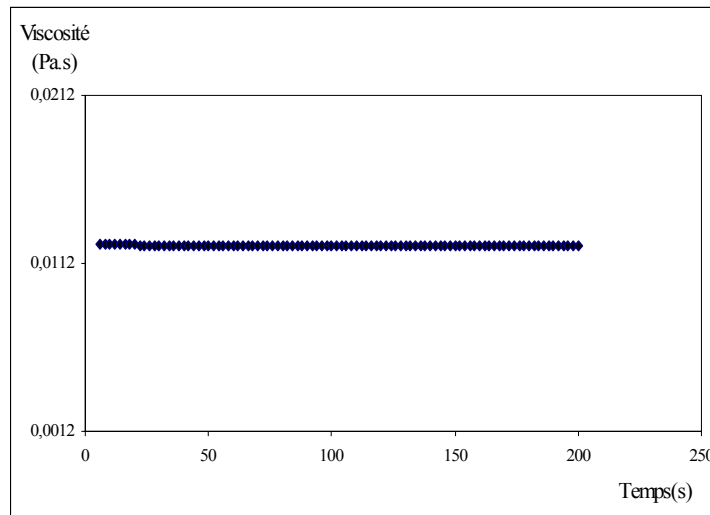


Figure 4. 4 : Variation de la viscosité de la microémulsion I en fonction du temps pour le premier mois de stockage.

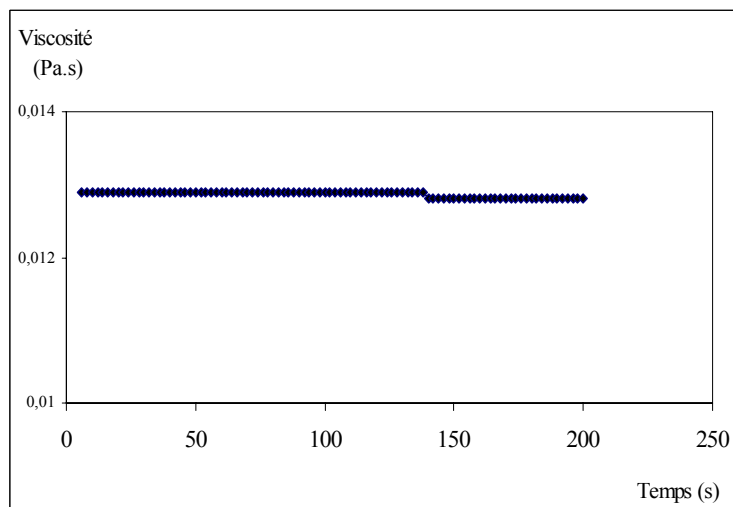


Figure 4. 5 : Variation de la viscosité de la microémulsion I en fonction du temps pour le sixième mois de stockage.

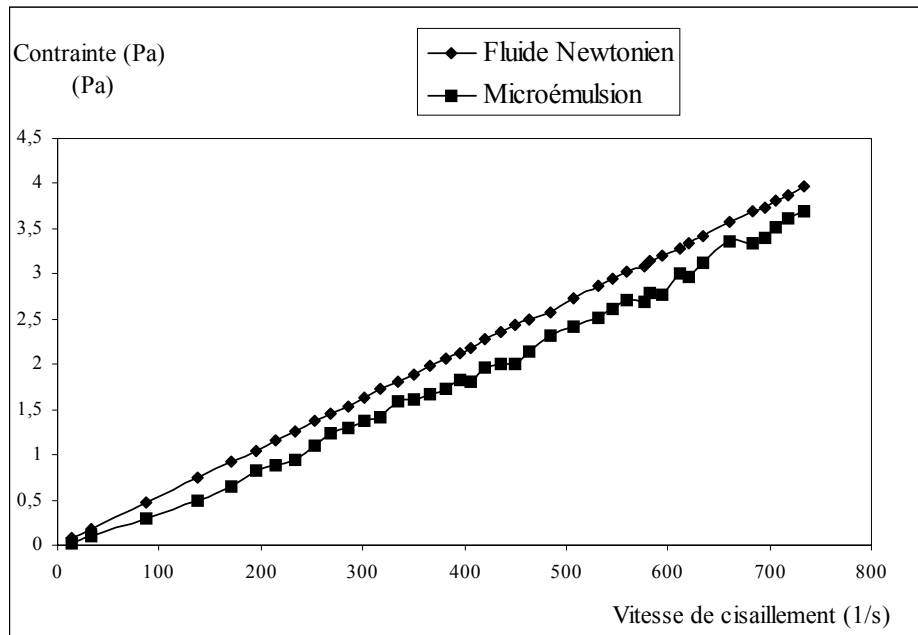


Figure 4.6 : Courbe d'écoulement de la microémulsion I dans le premier mois de stockage (R=0.89).

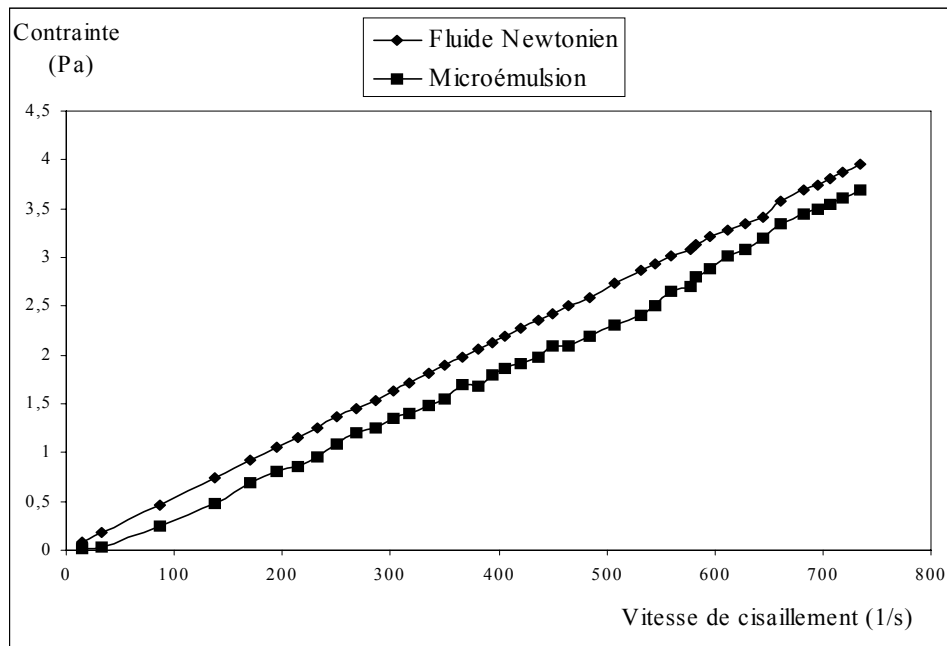


Figure 4.7 : Courbe d'écoulement de la microémulsion I dans le sixième mois de stockage (R=0.90).

4. 3. 3. Caractérisation des films obtenus

a- Taux de gonflement

En introduisant un film de polymère dans un milieu capable de le gonfler, il s'établit un équilibre de gonflement. Ce dernier résulte de l'effet antagoniste qui s'établit entre les

forces issues des interactions solvant-polymère qui tend à provoquer l'extension du réseau de polymère et les contraintes mécaniques engendrées par les nœuds de ce réseau.

L'étude du gonflement d'un matériau dans un solvant pur donne une bonne indication du niveau qualitatif du flux de transfert que l'on peut espérer constater à travers ce matériau. De plus, la distribution des constituants dans le réseau peut influencer la mobilité propre de chacun des perméants. Il nous semble important de connaître l'effet d'une mise en équilibre des membranes avec un milieu donné avant la pervaporation.

Nous avons déterminé les gonflements (% masse) des membranes en PDMS en fonction de la durée de contact avec le liquide. La figure 4.8 donne le taux de gonflement du PDMS dans les différentes microémulsions et leurs constituants pris séparément.

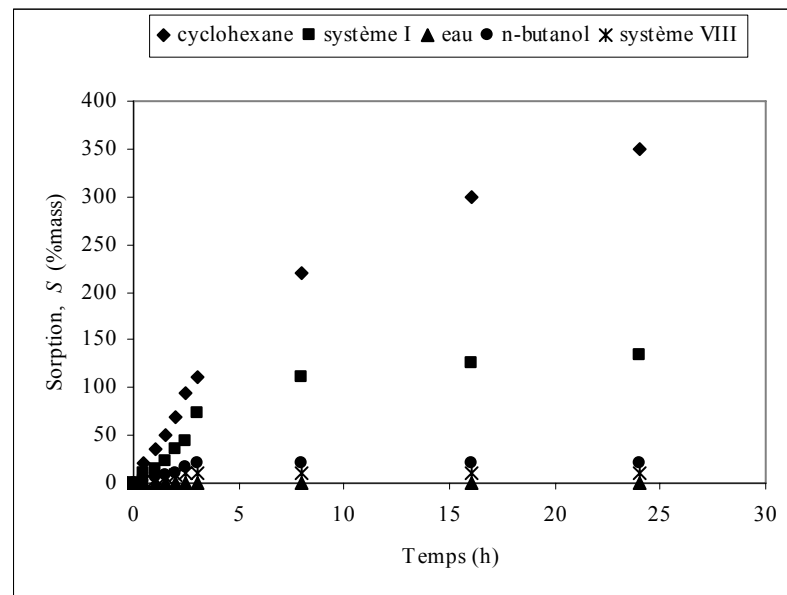


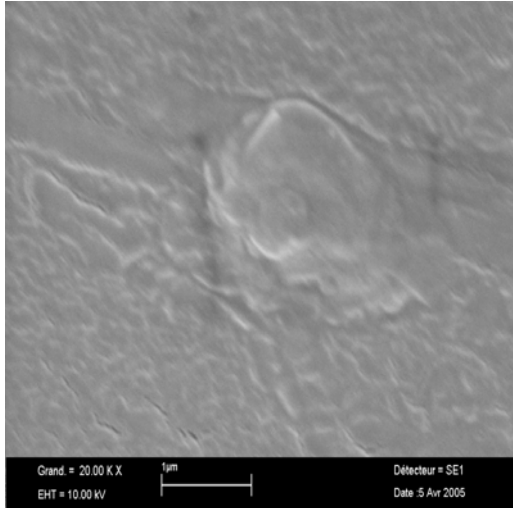
Figure 4.8 : Variations des taux de gonflement du PDMS en fonction du temps pour les systèmes I et VIII et les constituants purs

Le PDMS présente une très bonne affinité avec le cyclohexane, justifiée par son taux de gonflement très élevé. Dans le *n*-butanol, ce taux ne dépasse pas les 25% à l'équilibre, alors que dans l'eau, le gonflement du PDMS est pratiquement nul.

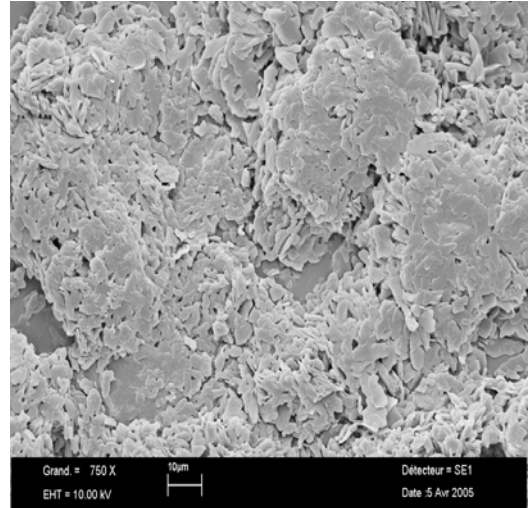
b- Microscopie électronique à balayage

Par microscopie électronique à balayage, nous avons identifié les structures du PDMS à l'état sec (Figure 4.9.Photo a) et à l'état gonflé par le cyclohexane à différents grossissements (Figure 4.9. Photos b, c et d), il apparaît clairement que le PDMS à l'état sec présente une structure bien dense caractérisée par un aspect opaque et ne présentant

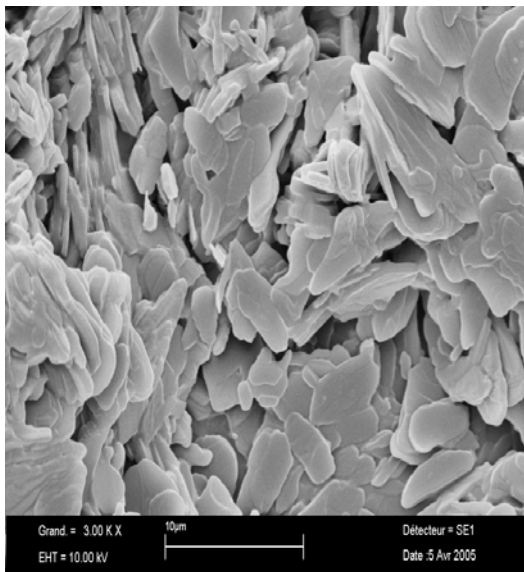
aucun pore, alors qu'à l'état gonflé, on remarque des interstices entre les chaînes ou groupes de chaînes macromoléculaires ce qui justifie le passage du soluté à l'état vapeur. Un fort grossissement met en évidence l'importance de ces interstices entre les macromolécules.



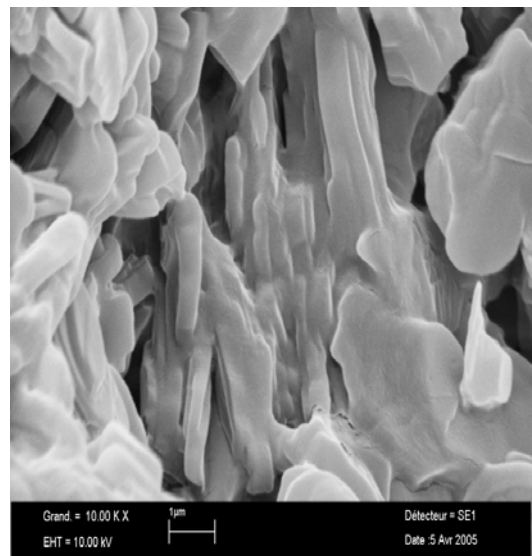
a) à l'état sec (20 KX)



b) à l'état gonflé (100 KX)



c) à l'état gonflé (750X)



d) à l'état gonflé (1000 X)

Figure 4. 9 : Photos de la structure du PDMS prises par le microscope électronique à balayage

4. 4. Cinétique du cassage des microémulsions

L'examen de l'allure de courbes représentées sur les figures 4.10 et 4.11 indique que le flux augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une certaine valeur puis diminue

légèrement ; ce phénomène peut être attribué à l'épuisement de la charge en composé ayant le plus d'affinité avec la membrane à savoir le cyclohexane. Dans le cas de la microémulsion riche en cyclohexane, nous avons remarqué qu'au delà de 2 h, le flux prend une valeur maximale de $2,854 \text{ kg/h.m}^2$. Cette augmentation est justifiée par la présence d'une quantité importante de cyclohexane dans le pervaporat au bout de 2 h. Après ce temps, on assiste à un accroissement du facteur d'enrichissement, le rétentat s'enrichit de plus en plus en eau et en *n*-butanol qui sont rejetés par la membrane. Le temps de 2 h est considéré comme temps de cassage de la microémulsion riche en cyclohexane. Ce même comportement a été remarqué pour les autres microémulsions ; pour celle pauvre en cyclohexane, après 1 h, la valeur du flux est maximale de l'ordre de $0,322 \text{ kg/h.m}^2$.

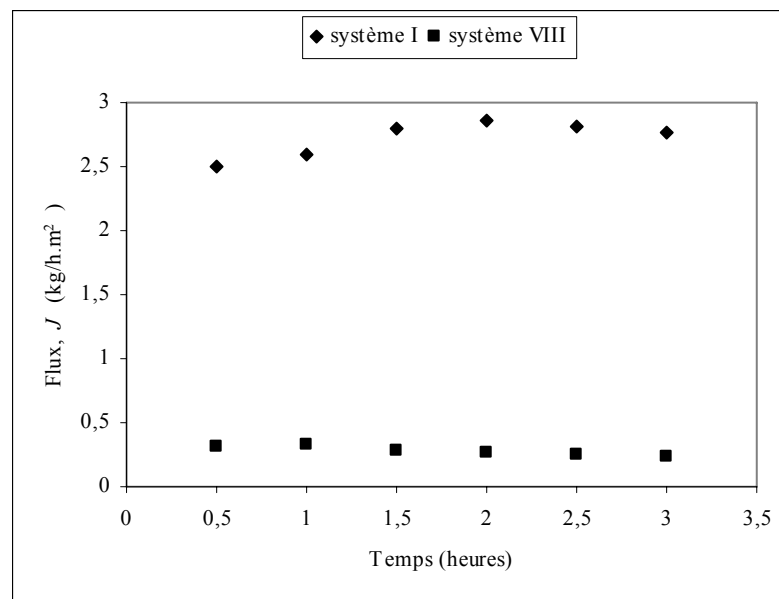


Figure 4. 10 : Variations des flux en fonction du temps pour les mélanges I et VIII

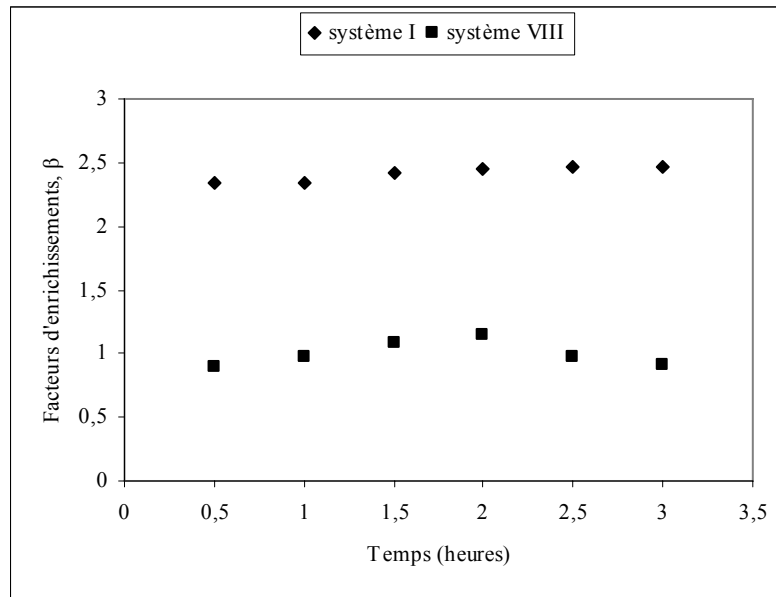


Figure 4. 11 : Variations du facteur d'enrichissement en fonction du temps pour les mélanges I et VIII

4. 5. Influence de la température sur le cassage des microémulsions

Nous avons tenté d'apprécier l'incidence d'une augmentation de la température sur la résistance de la microémulsion d'une part et les performances de la membrane en termes de flux et de facteur d'enrichissement d'autre part. On a opéré dans un intervalle de température variant de 25 à 55 °C. La durée de chaque opération était de 3 h. Les résultats de cette étude sont illustrés sur les figures 4.12 et 4.13.

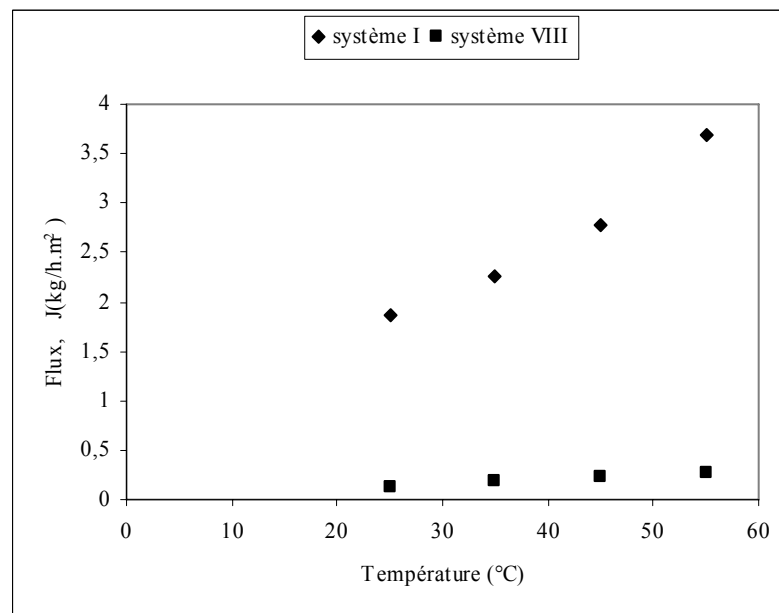


Figure 4. 12 : Variations du flux en fonction de la température pour les systèmes I et VIII

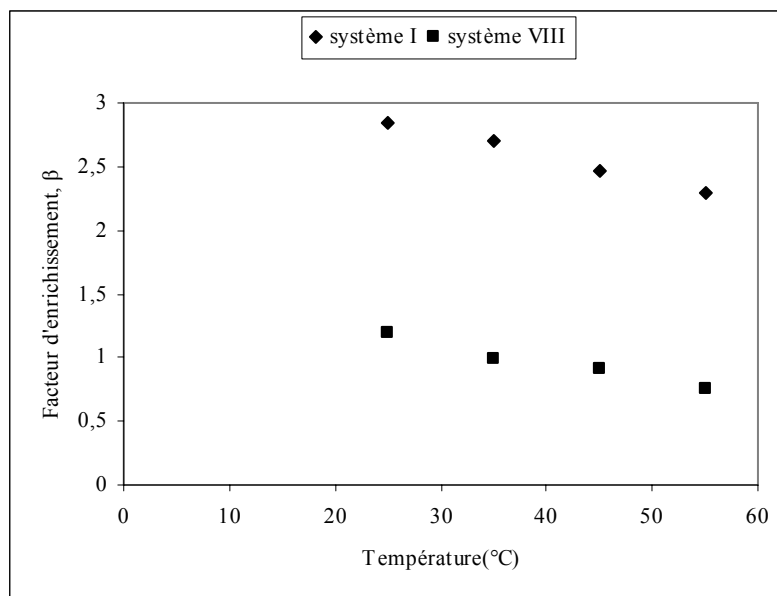


Figure 4. 13 : Variations du facteur d'enrichissement en fonction de la température pour les Systèmes I et VIII

Le traitement de la majorité des microémulsions à la température de 45 °C donne immédiatement un trouble dans le rétentat, indiquant la déstabilisation de la microémulsion. En revanche à 25 °C et à 35 °C, ce phénomène n'est observé qu'après 24h de fonctionnement

A 45 °C et selon nos conditions opératoires, nous avons constaté qu'une quantité de 18,5 mL de perméat extraite de la microémulsion riche en cyclohexane constitue le minimum nécessaire pour l'apparition du trouble, sachant que ce perméat contient une quantité négligeable de *n*-butanol.

Conformément à ce qui a été observé par de nombreux auteurs [20], l'élévation de la température provoque une augmentation du flux et un abaissement du facteur d'enrichissement. En fait, il est clair qu'une élévation de la température peut d'une part modifier le gonflement de la membrane par le liquide et d'autre part changer la mobilité du pervaporat qui diffuse à l'intérieur provoquant ainsi un accroissement du flux. Il faut cependant noter que le flux correspondant à la microémulsion riche en cyclohexane est supérieur à celui correspondant à la microémulsion pauvre en cyclohexane et cela est expliqué par la différence de concentration du cyclohexane dans la composition initiale.

4. 6. Influence de la composition de la charge en cyclohexane

Les figures 4.14 et 4.15 qui illustrent respectivement les variations du flux et du facteur d'enrichissement en fonction de la concentration du cyclohexane dans la charge montrent que ces deux paramètres croissent avec le pourcentage en cyclohexane.

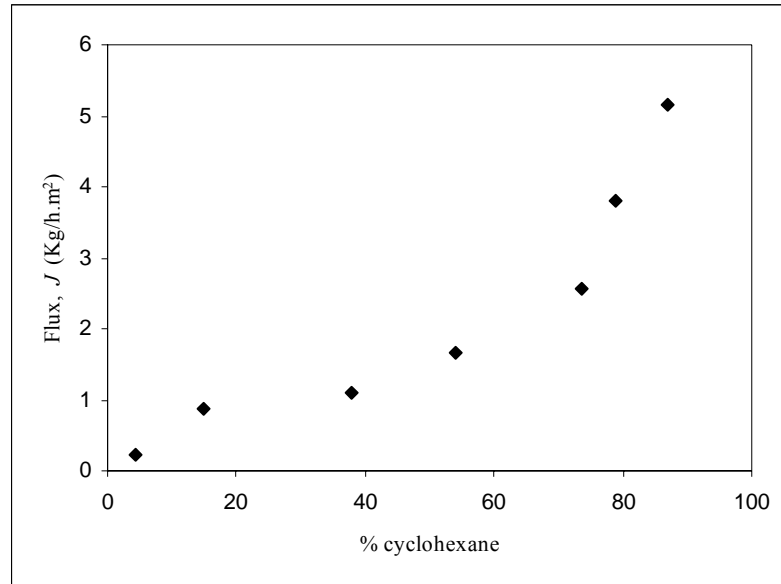


Figure 4. 14 : Variations du flux de perméats avec l'augmentation du pourcentage de cyclohexane dans la charge.

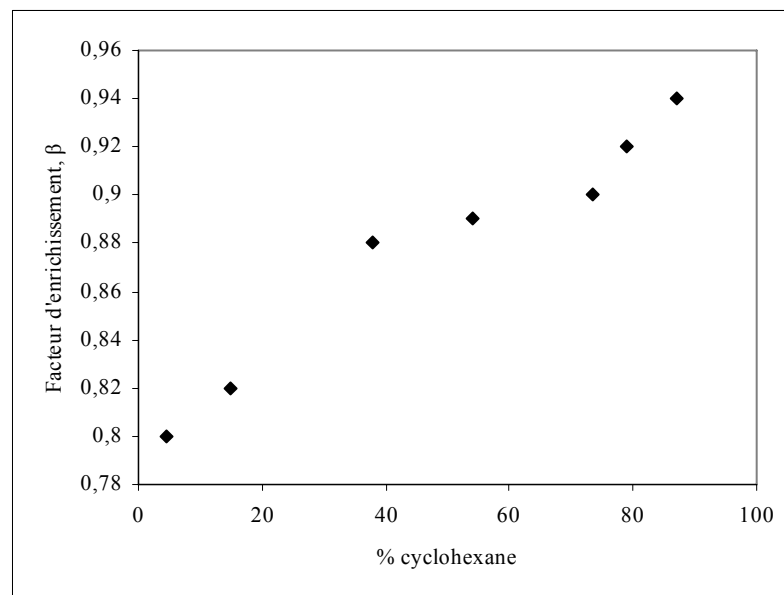


Figure 4.15 : Variations du facteur d'enrichissement en fonction de la concentration en cyclohexane dans la charge

4. 7. Influence du taux de réticulation du PDMS sur l'efficacité de transfert

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de l'accroissement du taux de réticulation du PDMS utilisé comme membrane sur l'efficacité de la perméation par pervaporation. Il est important de signaler que ces films diffèrent de ceux utilisés précédemment. Ils sont préparés à partir de la résine et du catalyseur de réticulation. Ces derniers possèdent un degré de réticulation variant de 1 à 5% en masse.

Au préalable, une étude de sorption des échantillons réticulés s'est avérée nécessaire afin de mieux cerner le comportement des membranes vis à vis des constituants des microémulsions. L'étude a été menée sur les microémulsions riches en phase organique en raison des meilleurs flux obtenus dans les étapes précédentes. Les expériences de pervaporation ont été réalisées dans les conditions optimales (durée de l'opération : 2 h pour la microémulsion riche en cyclohexane, température : 45 °C).

En examinant les courbes de la figure 4.16 qui représentent la variation du taux de gonflement du cyclohexane en fonction du temps, il apparaît clairement que plus le taux de réticulation augmente, moins la membrane gonfle. Il est en effet logique qu'un accroissement du taux de réticulation du polymère entraîne une réduction du volume libre entre les chaînes macromoléculaires et par conséquent un gonflement moins important, ce qui devrait entraîner une diminution du flux de perméation.

La variation du flux en fonction du degré de réticulation visualisée sur la figure 4.18 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. Ceci nous permet de supposer que la sorption joue un rôle déterminant dans le processus de transfert pervaporatif

La croissance du facteur d'enrichissement (Figure 4.18) qui coïncide avec une élévation du nombre de nœuds entre les chaînes macromoléculaires s'explique par le fait qu'une sélectivité élevée nécessite la présence d'un volume libre réduit, ce qui concourt à renforcer la cohésion interne de la membrane et implique une diminution du gonflement au profit d'une meilleure sélectivité.

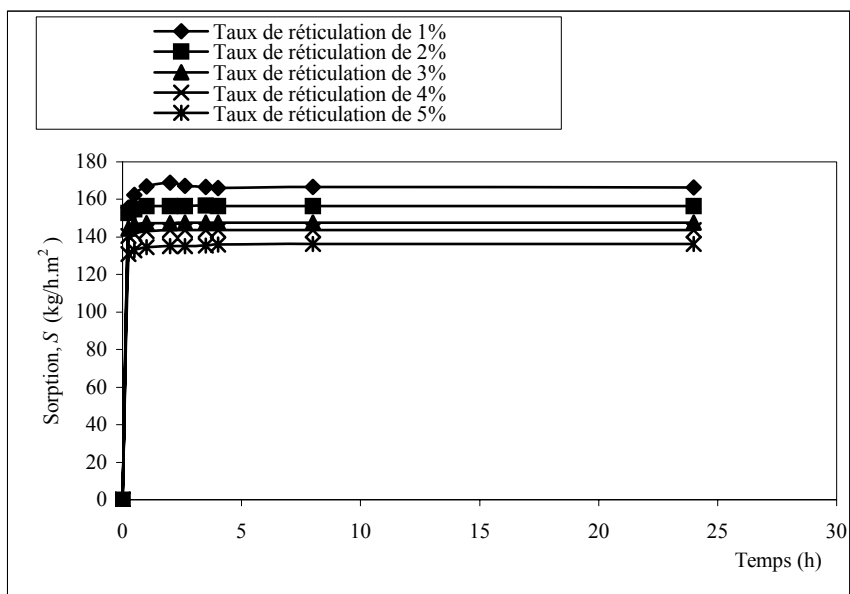


Figure 4.16 : Variations des taux de gonflement du PDMS dans le cyclohexane en fonction du taux de réticulation.

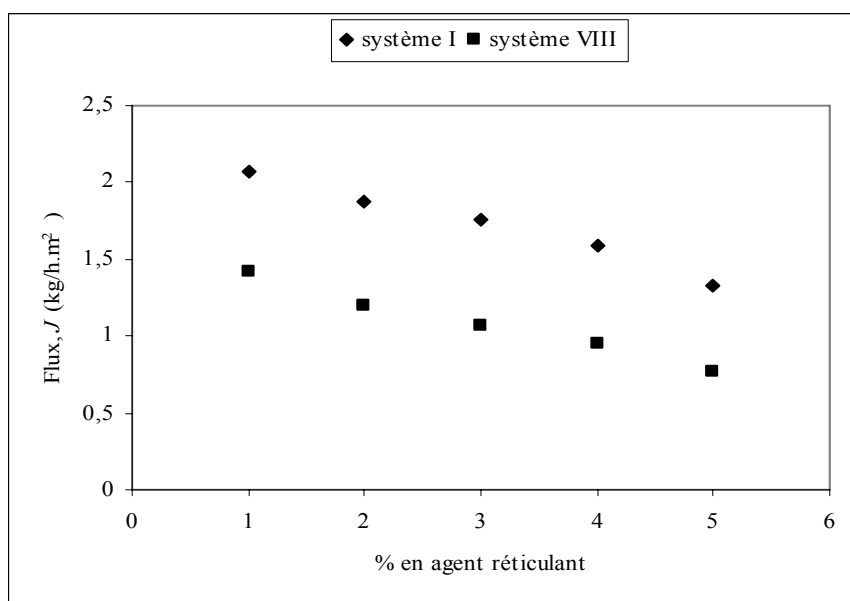


Figure 4.17 : Variations des flux de pervaporat des systèmes I et VIII en fonction du taux de réticulation du PDMS.

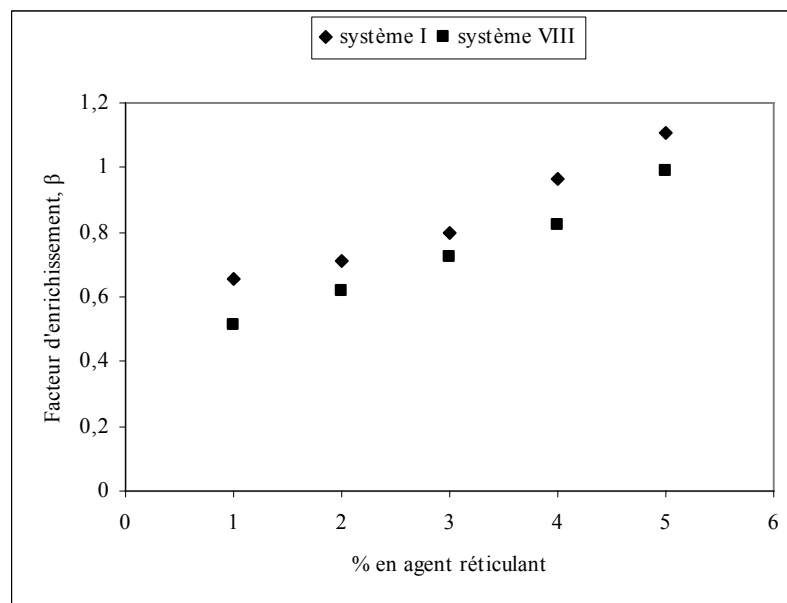


Figure 4.18 : Variations des facteurs d'enrichissement pour les systèmes I et VIII en fonction du taux de réticulation du PDMS

Signalons que pour un taux de réticulation de 1 %, le trouble en amont de la membrane apparaît environs 24 h après le début de l'opération. Pour les taux supérieurs, cette durée se prolonge jusqu'à 96 h à partir du temps initial.

L'emploi de la technique de pervaporation dans le domaine du cassage des microémulsions est très prometteur. C'est ainsi que l'extraction d'une petite quantité de la phase huileuse (cyclohexane) entraîne une séparation de phase en amont de la membrane une séparation de phase.

La sorption des molécules dans un matériau polymère est en fait le résultat d'un gradient d'activité qui se crée tout d'abord à la surface de contact du polymère avec le liquide. Au cours du temps, ce gonflement évolue en fonction de l'importance des interactions possibles entre les molécules du liquide et le polymère, et ce, jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre le film gonflé et le liquide en contact avec celui-ci [80].

Une prévision qualitative de la compatibilité d'un couple solvant – polymère peut se faire à partir du concept de paramètre de solubilité [84], il convient de souligner que cette approche peut convenir à une première estimation de l'affinité entre le matériau polymère et le solvant. Ce concept sera étudié en détail dans le chapitre 8.

Les épaisseurs des échantillons testés sont comprises entre 5 et 7 mm : ce choix nous a été imposé par le souci d'obtenir une bonne précision d'une part, d'autre part en supprimant rapidement le liquide se trouvant en surface, opération difficilement réalisable lorsque les films membranaires sont fins.

4. 7. Conclusion

Cette étude nous a permis de prouver la bonne efficacité des membranes hydrophobes pour le cassage des microémulsions riches en "huile".

Casser une microémulsion signifie augmenter la tension interfaciale entre la pseudophase organique et la pseudophase aqueuse et par conséquent la coalescence des globules.

La basse pression en aval de la membrane de pervaporation constitue une impulsion tendant à déstabiliser les forces électrostatiques qui équilibrent une microémulsion et contribuent à l'incorporation des molécules à l'intérieur des micelles. De ce fait, les molécules d'un des principaux constituants très attirées par la membrane diffusent à travers cette dernière.

Ce phénomène est beaucoup plus prononcé à haute température qui augmente l'énergie cinétique des molécules donc la fréquence des chocs entre les molécules d'huile ce qui permet la floculation et la coalescence des globules et par conséquent la séparation de phases.

CHAPITRE 5

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE SUR LE CASSAGE DES MICROEMULSIONS PAR PERVAPORATION

5. 1. Introduction

Compte tenu des résultats obtenus dans le chapitre précédent et de la bonne efficacité de la membrane en PDMS dans le cassage des microémulsions riches en cyclohexane, cette étape du travail a été consacrée à l'utilisation de deux hydrocarbures "huiles" et par conséquent comparer entre leurs mécanismes de transfert à travers la barrière permselective. Ces deux hydrocarbures sont respectivement le cyclohexane, un cycloalcane dont les propriétés pervaporatives ont été déjà étudiées dans le chapitre précédent et le toluène un hydrocarbure aromatique. Les systèmes de microémulsions formulées appartiennent aux systèmes cyclohexane/eau/*n*-butanol/SDS et toluène/eau/*n*-butanol/SDS

Dans une seconde étape et du fait que la plupart des microémulsions utilisées dans la pratique et dans le milieu industriel, la pseudophase organique est un mélange d'hydrocarbures, des systèmes avec les deux composés cyclohexane/toluène en proportions bien déterminées ont été formulés et les variations des flux et sélectivités en fonction des paramètres opératoires ont été examinées.

5. 2. Partie expérimentale :

Les méthodes de préparation et de caractérisation des microémulsions sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 2. Quatre types de microémulsions riches ou pauvres en cyclohexane ou en toluène respectivement ont été formulés. Le tableau 5.1 résume leurs compositions avec le toluène et le cyclohexane séparément.

Tableau 5. 1 : Compositions des microémulsions de type cyclohexane ou toluène/eau/*n*-butanol/SDS (% mass)

Système	Cyclohexane	Toluène	Eau	<i>n</i> -butanol	SDS
I	87	-	1	8	4
II	4,5	-	76	13	6,5
III	-	80	2	12	6
IV	-	9	70	14	7

Dans une deuxième étape et afin d'étudier les systèmes dont la phase huile est un mélange de cyclohexane et toluène, le choix est porté sur la composition III, riche en phase organique. Les systèmes suivants ont été préparés et étudiés : 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 pour le couple (cyclohexane/toluène), respectivement.

Il est à noter que dans cette étape, il a fallu modifier les compositions en eau et en *n*-butanol en maintenant constantes les proportions d'hydrocarbures et de SDS pour l'obtention d'un système monophasique et cela résulte d'un déplacement du domaine monophasique dans le diagramme des phases par suite du changement de la nature de la pseudophase organique.

Les microémulsions préparées ont été caractérisés par les méthodes physico-chimiques et rhéologiques dont les techniques expérimentales ont été décrites auparavant.

5. 3. Résultats et discussion

5. 3. 1. Formulation et caractérisation des microémulsions

Par des méthodes physico-chimiques (méthode des colorants, papier filtre et mesure des conductivités), le type des microémulsions a été identifié. Le tableau 5. 2 regroupe les valeurs des conductivités.

Tableau 5. 2 : Valeurs des conductivités mesurées à T=25°C et types des microémulsions

Système	I	II	III	IV	Eau
k (μS/cm)	3,26	10,3.10 ³	3,38	10,5.10 ³	5,8
Type	E/H	H/E	E/H	H/E	-

Il ressort de ces résultats que les systèmes I et III riches en phases organiques sont de type eau-dans-huile ceci est bien justifié par les faibles valeurs des conductivités alors que les valeurs élevées de ces dernières confirment la nature huile-dans-eau des systèmes II et IV.

Les autres méthodes physico-chimiques (méthodes des colorants et papier filtre) ont donné les mêmes résultats sur le type de microémulsions.

Par une méthode rhéologique, la stabilité des microémulsions et leur comportement rhéologique ont été mises en évidence. Il est à noter que pour étudier la stabilité des microémulsions, les tests de vieillissement accéléré ont été réalisés [36]. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5. 3.

Tableau 5 .3 : Comportement rhéologique des microémulsions

Système	I	II	III	IV
η_i (mPa.s)	2,57	4,00	6,70	2,50
η_f (mPa.s)	2,50	4,00	6,60	2,30
R_i	0,97	0,99	0,98	0,99
R_f	0,97	0,99	0,99	0,99
Comportement Rhéologique	Newtonien	Newtonien	Newtonien	Newtonien

Avec η_i , η_f , R_i et R_f sont respectivement les viscosités dynamiques des microémulsions et les facteurs de corrélation des droites $\tau = f(\dot{\gamma})$ avant et après les tests de vieillissement accéléré.

5. 3. 2. Expériences de pervaporation

a- tests de sorption

Les taux de gonflement du PDMS dans les deux hydrocarbures purs et dans les différents systèmes et selon le protocole décrit dans le chapitre 2 ont été déterminés. Les résultats sont illustrés par les figures 5.1 et 5.2.

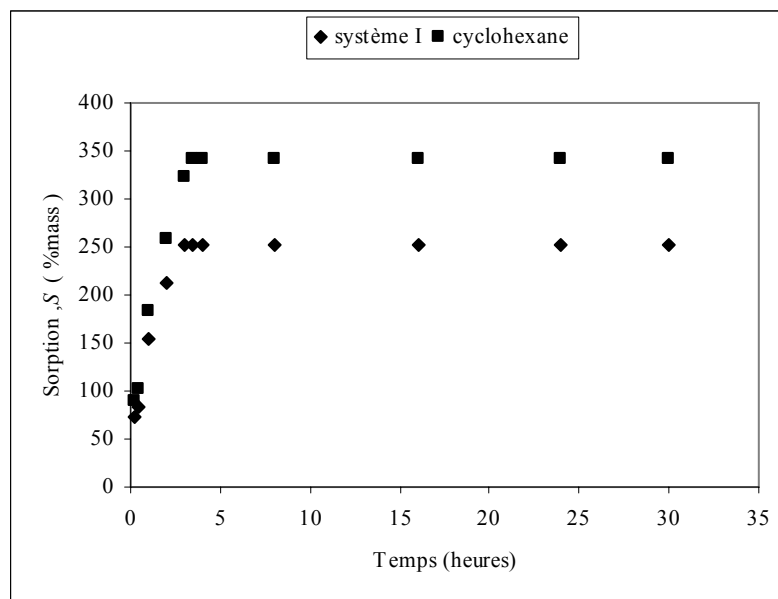


Figure 5.1 : Variations des taux de gonflement du PDMS dans le cyclohexane et le système I en fonction du temps (température 25 °C).

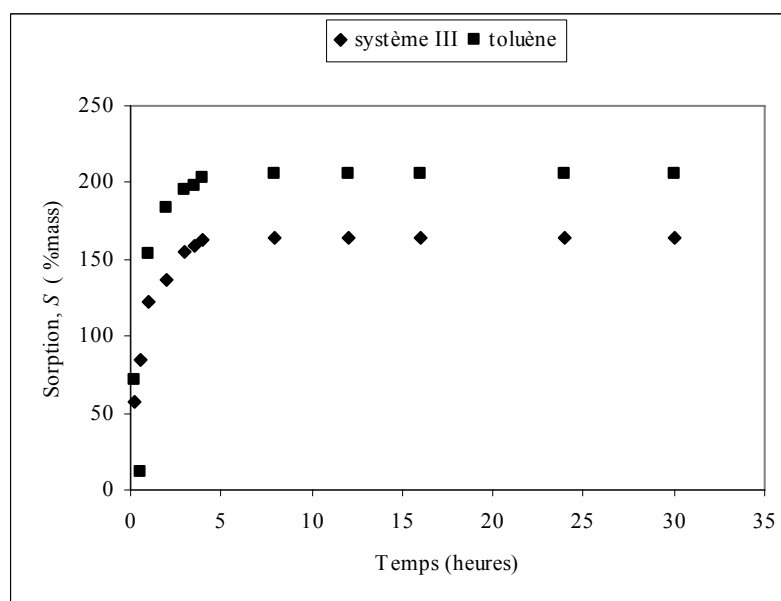


Figure 5.2 : Variations des taux de gonflement du PDMS dans le toluène et le système III en fonction du temps (température 25 °C).

En examinant les résultats des tests de sorption des deux composés organiques ; le toluène et le cyclohexane, il apparaît clairement que le polydiméthylsiloxane possède une affinité plus grande pour le cyclohexane que pour le toluène. Au bout de 3h, le taux de gonflement atteint les 300 % pour le cyclohexane alors que pour cette même durée, un taux de 200 % a été obtenu avec le toluène. Cette différence est probablement due aux

interactions qui s'établissent entre le polymère et ces deux composés qui diffèrent par leur structure, donc de leur polarisabilité.

b- cinétique de pervaporation

La cinétique de déstabilisation des microémulsions a été étudiée pour les quatre mélanges. Les flux de pervaporat et les facteurs d'enrichissement ont été déterminés au cours du temps ; les résultats sont illustrés par les figures 5. 3 et 5. 4 pour les systèmes I et III riches en composés organiques et 5. 5 et 5. 6 pour les systèmes II et IV riches en eau. La température de fonctionnement a été fixée à 45 °C. Les pervaporats recueillis en aval de la membrane ont été pesés à l'aide d'une balance de précision et analysés par chromatographie en phase gazeuse avec les conditions opératoires préalablement citées.

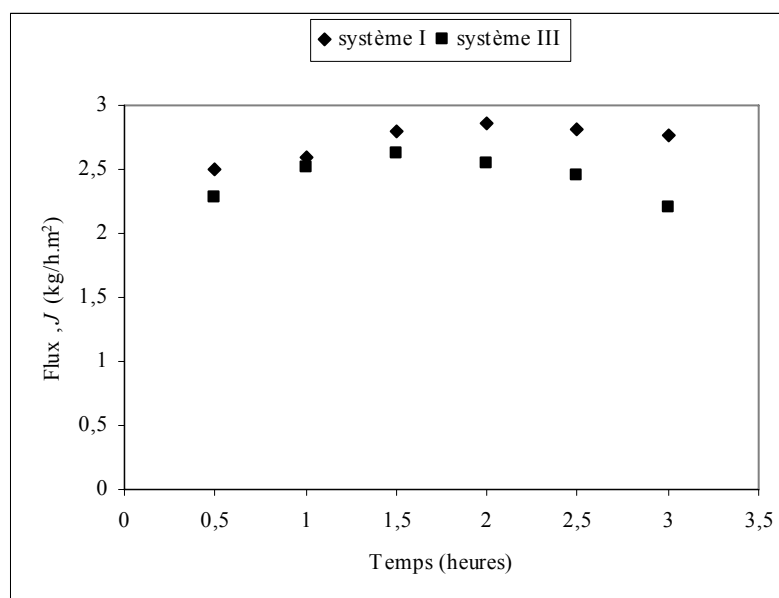


Figure 5.3 : Variations des flux de pervaporats pour les systèmes I et III en fonction du temps (température 25 °C).

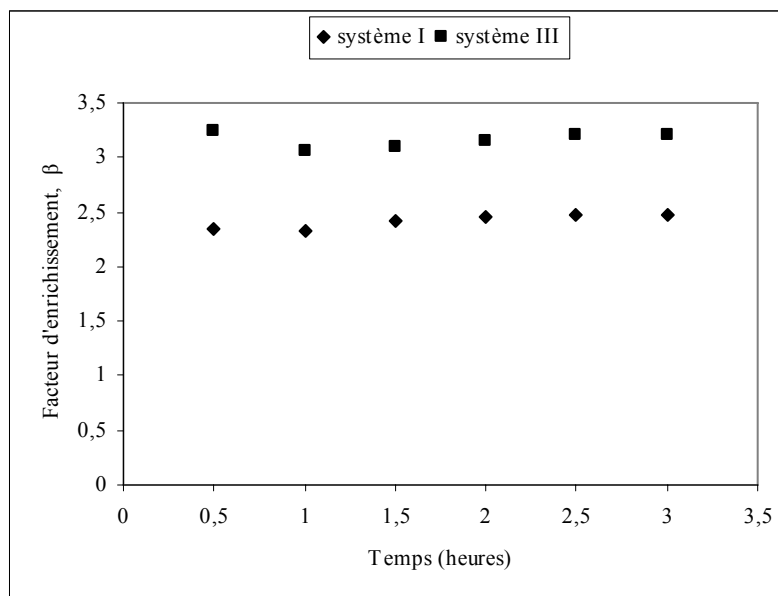


Figure 5.4 : Variations des facteurs d'enrichissements pour les systèmes I et III en fonction du temps (température 25 °C). β

L'examen de l'allure de ces courbes montre que les flux augmentent au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale puis décroissent légèrement, cette décroissance peut être attribuée à l'épuisement de la charge en composé préférentiellement transféré par la membrane ; le cyclohexane ou le toluène dans notre cas.

En effet, un flux maximal de 2,856 kg/h.m² a été obtenu après 2 heures pour la microémulsion riche en cyclohexane, la valeur correspondante étant de 2,630 kg/h.m² pour la microémulsion riche en toluène au bout de 1,5h. Après ce temps, le retentat continue à s'enrichir de plus en plus en eau et en *n*-butanol qui sont des composés ayant une affinité respectivement nulle et négligeable pour la membrane. Pour les systèmes II et IV, les valeurs maximales des flux sont de 0,322 et 0,850 kg/h.m² respectivement pour les microémulsions pauvres en cyclohexane et en toluène. En définitive, nous pouvons conclure que le temps de 2 h est considéré comme la durée nécessaire pour le passage de la microémulsion riche en cyclohexane.

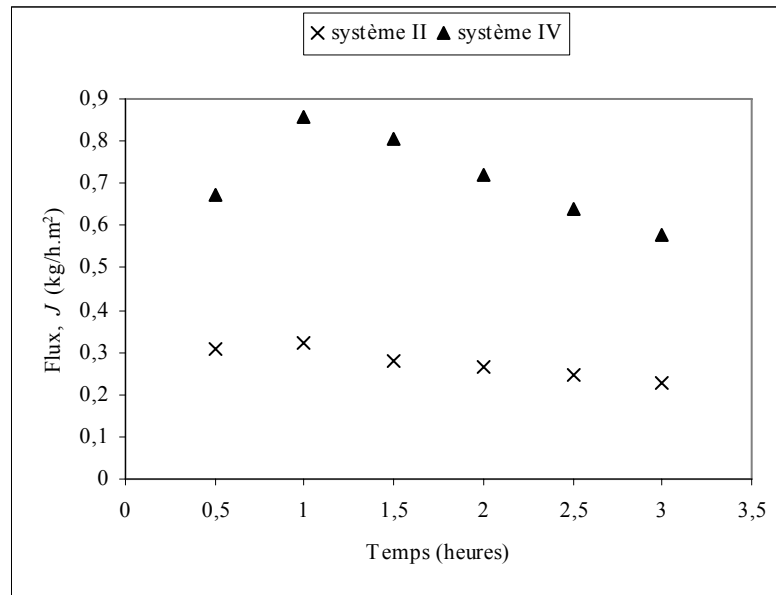


Figure 5.5 : Variations des flux pour les systèmes II et IV en fonction du temps (température 25°C).

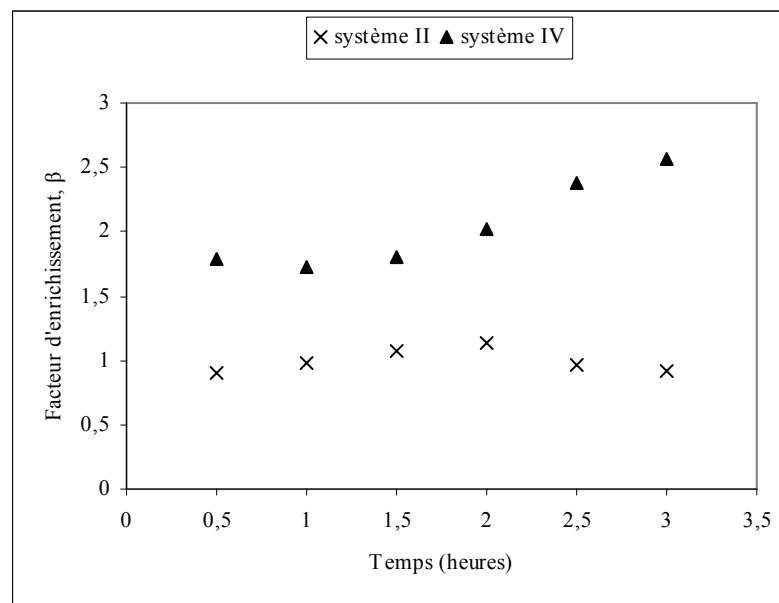


Figure 5.6 : Variations des facteurs d'enrichissement pour les systèmes II et IV en fonction du temps (température 25°C).

Il est à noter que les flux obtenus en utilisant le cyclohexane comme huile sont supérieurs à ceux obtenus avec le toluène. Ceci est attribué au fait que du moment que la pervaporation implique une séparation liquide-liquide induisant un changement de phase (vaporisation du produit liquide et sa diffusion à travers la membrane), les températures d'ébullition des deux produits et les tensions de vapeur à 20°C des deux hydrocarbures respectivement pour le cyclohexane et le toluène ($T_{\text{eb}}=81^\circ\text{C}$, $p=77\text{mmHg}$), ($T_{\text{eb}} = 111^\circ\text{C}$,

$p=22\text{mmHg}$) peuvent être à l'origine de ce comportement. Il est bien évident d'après ces données que le cyclohexane se vaporise plus rapidement que le toluène.

Un autre paramètre justifie la diffusion rapide du cyclohexane ; c'est la taille des molécules, le toluène est une molécule aromatique alkylée présentant un encombrement stérique, le cyclohexane ; un alcane saturé de taille relativement plus faible que celle du toluène. Une molécule de taille plus faible peut traverser les chaînes macromoléculaires du polymère plus facilement.

Le polydiméthylsiloxanne est un polymère présentant une certaine polarité résultant de la présence des atomes d'oxygène dans la structure macromoléculaire. En comparant les polarités des deux molécules organiques, le toluène plus polaire que le cyclohexane est plus retenu par la membrane.

c- Influence de la température

La température est un paramètre qui influt sur la stabilité d'une microémulsion. Dans cette étape, nous avons étudié l'influence de l'élévation de la température sur les variations des flux et des pervaporats. Pour ce faire, nous avons opéré dans un intervalle de température variant de 25 à 55 °C et pour une durée d'opération fixée à 3 h. Les résultats sont illustrés par les figures 5.7 et 5.8 pour les systèmes I et III. Les figures 5.9 et 5.10 illustrent les variations des flux et facteurs d'enrichissement pour les systèmes II et IV.

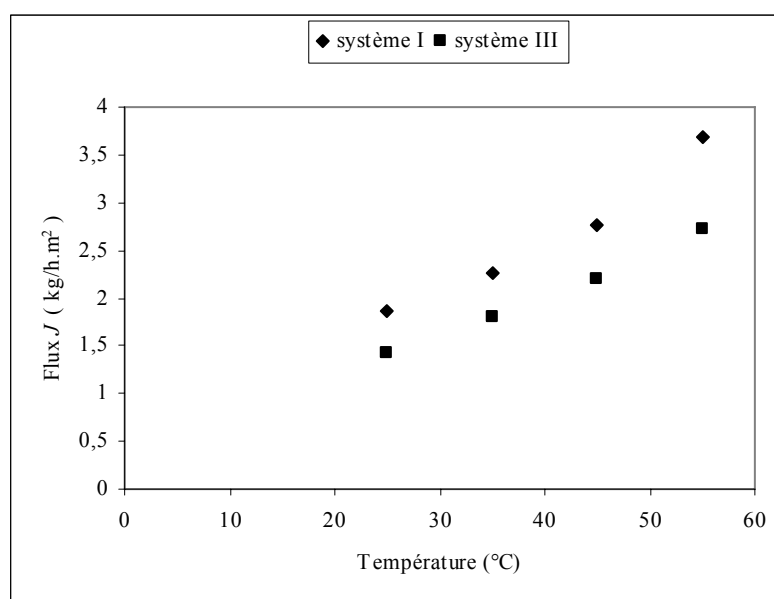


Figure 5. 7 : Variations des flux pour les systèmes I et III en fonction de la température (temps 3 h).

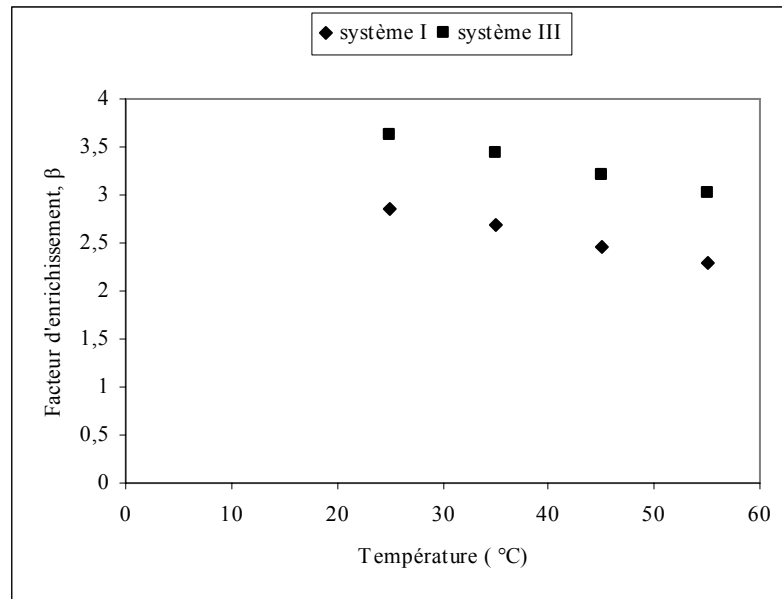


Figure 5. 8 : Variations des facteurs d'enrichissement des systèmes I et II en fonction de la température (temps 3h).

Il apparaît clairement que le flux augmente considérablement avec la température de 1,864 kg/h.m² à 25°C jusqu'à 3,684 kg/h.m² à 55°C pour le système I et de 1,419 kg/h.m² à 25°C jusqu'à 2,717 kg/h.m² à 55°C pour le système III. Pour le mélange pauvre en cyclohexane, le flux croît de 0.128 kg/h.m² à 0.265 lorsque l'on élève la température de 25 à 55°C. Contrairement aux flux, les facteurs d'enrichissement baissent avec l'élévation de la température de 2,844 kg/h.m² à 25°C à 2,29 kg/h.m² à 55°C pour le système I et de 1,197 à 25°C à 0,758 à 55°C pour le système II.

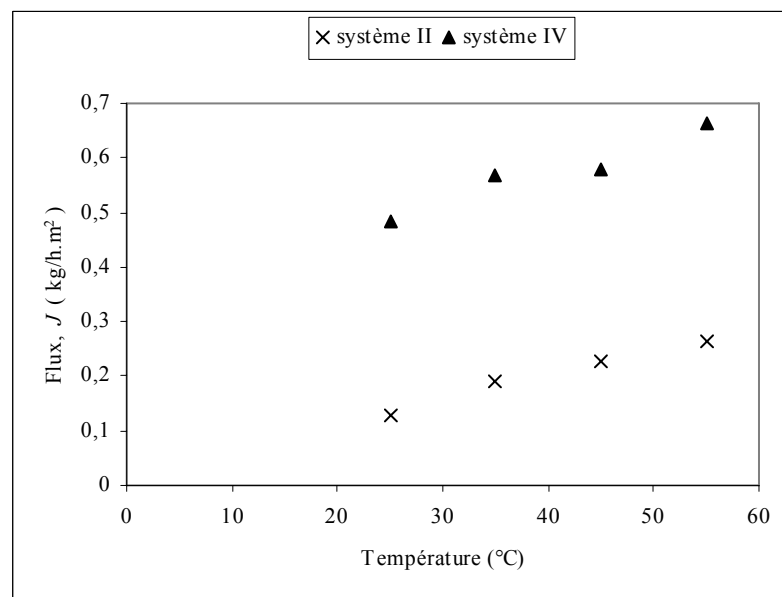


Figure 5. 9 : Variations des flux de perméat pour les systèmes II et IV en fonction de la température (temps 3h).

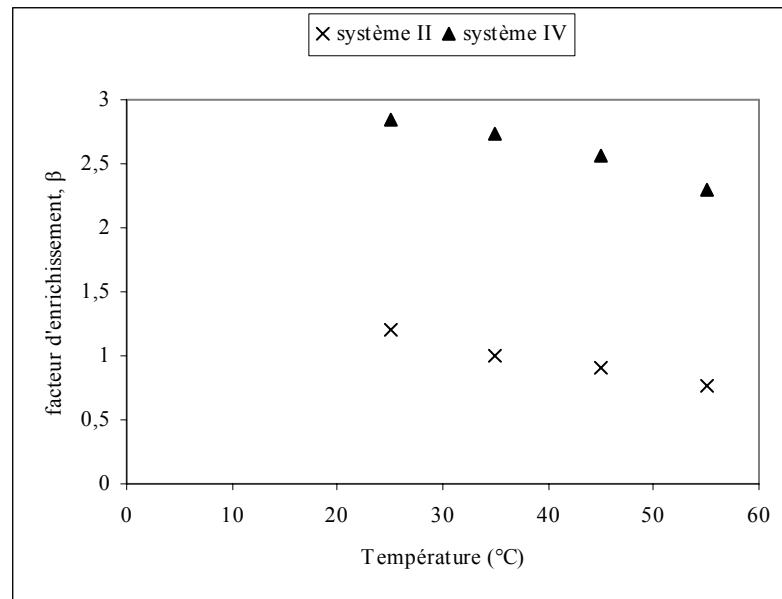


Figure 5. 10 : Variations des facteurs d'enrichissement des systèmes II et IV en fonction de la température (temps 3h).

Nous avons aussi évalué les volumes de perméats recueillis en fonction de la température. Le tableau 5.4 illustre ces valeurs.

Tableau 5. 4 : Variations des volumes de perméat en fonction de la température pour les systèmes de microémulsions étudiés (temps 3h).

Système \ T (°C)	Volumes de perméats en Ml			
	I	II	III	IV
25	9,50	0,90	8,00	4,00
55	22,50	1,80	19,50	6,50

D'après ce tableau, une augmentation de la température conduit à l'extraction d'un volume double. Aussi, nous avons remarqué au cours de nos expériences qu'à une température de 45°C, le cassage des quatre microémulsions qui se manifeste par l'apparition du trouble en amont de la membrane apparaît après l'extraction de 18,5 mL pour le système riche en cyclohexane et de 17 mL pour le système riche en toluène.

En effet, l'élévation de la température peut modifier le gonflement de la membrane par le liquide et changer la mobilité du pervaporat qui diffuse à l'intérieur provoquant ainsi un accroissement du flux. Aussi, l'élévation de la température fait augmenter l'énergie cinétique des molécules donc la fréquence des chocs de gouttelettes d'huile augmente

d'une façon considérable, ce qui permettra leur floculation et leur coalescence et par conséquent la séparation des phases.

d- Influence de la nature de la phase organique

Comme il a été déjà signalé, les microémulsions renferment dans la plupart des cas un mélange de composés organiques. Pour se rapprocher du cas réel, nous avons dans cette étape formulé nos mélanges avec le cyclohexane et le toluène en proportions bien définies et étudié l'influence de la composition de la charge sur les propriétés pervaporatives à savoir les flux et sélectivités en fonction du temps et de la température. Pour réaliser ces expériences, nous avons maintenu des conditions opératoires fixes à savoir une composition de la microémulsion correspondant au système III, une température de 45 °C et une durée d'opération de 3 h. Nous avons en premier lieu déterminé les taux de gonflement en fonction de la composition en cyclohexane. La figure 5.11 représente les taux de gonflement optimaux pour une composition donnée en cyclohexane.

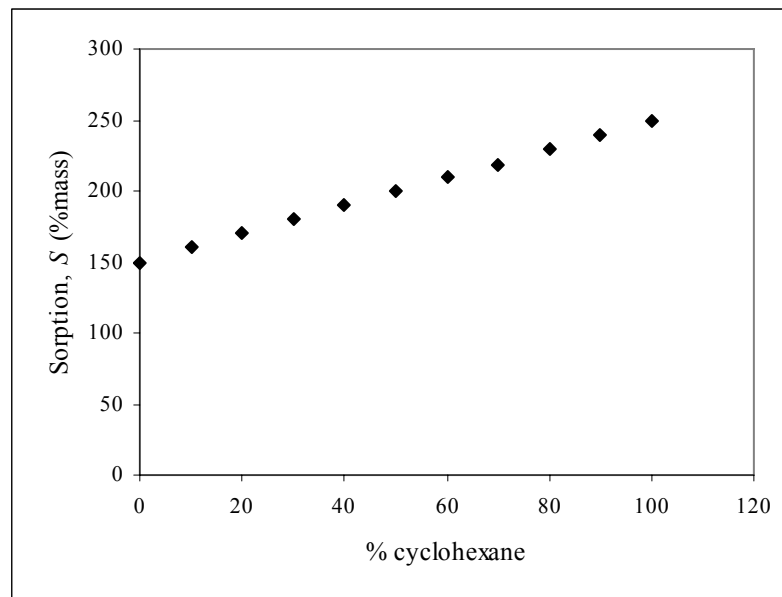


Figure 5.11 : Evolution du taux de gonflement du PDMS par le système III, en fonction du pourcentage en cyclohexane dans la charge (temps 3h et température 25°C).

D'après la figure ci-dessus, le taux de gonflement du PDMS augmente linéairement avec le taux de cyclohexane dans la charge. Ce taux de gonflement varie de 150% pour la microémulsion formulée avec le toluène pur à 250% pour la microémulsion formulée avec le cyclohexane pur. Il apparaît donc que les taux de gonflement du PDMS par le toluène et

le cyclohexane sont additifs : le polymère gonfle de la même façon dans les deux composés pris séparément ou en mélange. Cette absence de synergie montre que les mêmes interactions avec le PDMS se manifestent que la phase organique soit formée d'un seul composé ou de deux. Il est vrai que ces deux composés ont des structures voisines.

La figure 5.12 représente les variations des flux de perméat en fonction de la composition de la charge initiale en cyclohexane, le flux varie d'une valeur minimale de $2,2 \text{ kg/h.m}^2$ pour le toluène pur (0 % de cyclohexane) jusqu'à $2,771 \text{ kg/h.m}^2$ pour le cyclohexane pur. Le passage de la microémulsion est géré par le même mécanisme que l'on soit en présence d'une pseudophase organique constituée d'un seul composé ou d'un mélange : le composé ayant le plus d'affinité avec la membrane diffuse préférentiellement à travers les chaînes macromoléculaires en quantité majoritaire ; c'est le cas du cyclohexane, le toluène aussi diffuse à travers la membrane, mais plus lentement. Encore une fois les flux obtenus montrent clairement que le processus n'est pas altéré par la présence des deux constituants.

La technique de pervaporation est donc très intéressante pour séparer les composés organiques présents dans un mélange.

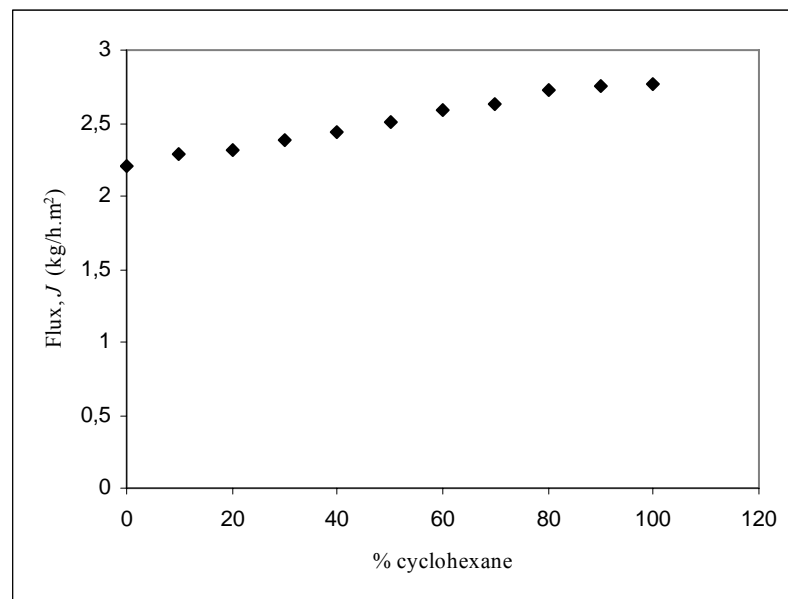


Figure 5.12 : Variations des flux de perméat en fonction du pourcentage en cyclohexane (temps 3h et température $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

La figure 5.13 qui montre les variations du facteur d'enrichissement en fonction de la composition de la charge en cyclohexane montre que plus la teneur de la microémulsion en cyclohexane augmente, plus le facteur d'enrichissement croît de 2,468 kg/h.m² pour 0 % en cyclohexane à 3,215 kg/h.m² pour 100 % en cyclohexane. Encore une fois, on confirme que les composés diffusent à travers la membrane par ordre d'affinité avec le polymère.

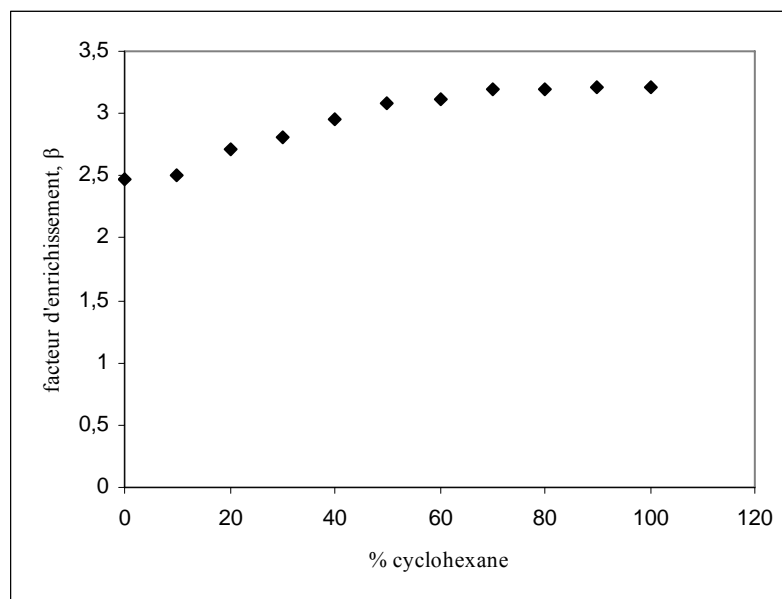


Figure 5.13 : Variations des facteurs d'enrichissement en fonction du pourcentage en cyclohexane dans la charge (temps 3h et température 25 °C).

5. 4. Conclusion

Au terme de cette étape de notre étude, on peut confirmer que le cassage des microémulsions par extraction de la phase organique peut se réaliser aisément en choisissant les conditions opératoires adéquates, le paramètre crucial qui gère le processus étant l'affinité du composé organique pour la membrane, ceci peut être mis en évidence par les paramètres de solubilité, la polarisabilité du composé, sa volatilité et sa taille. Aussi, pour une phase organique constituée de plusieurs substances organiques, le composé qui diffuse le mieux à travers la membrane est celui préférentiellement transféré à travers cette dernière, sa présence en mélange ne perturbe pas le processus. Ce comportement ne peut pas être généralisé pour tous les mélanges, mais il est moins valable pour les composés dont les propriétés physico-chimiques sont voisines (cas du cyclohexane et toluène).

CHAPITRE 6

INFLUENCE DE LA NATURE DU COTENSIOACTIF SUR LE CASSAGE DES MICROEMULSIONS

6. 1. Introduction

Comme il a été précédemment indiqué dans la partie bibliographique, la formulation d'une microémulsion nécessite l'obtention de tensions interfaciales ultrabasses. Les tensioactifs utilisés habituellement dans l'industrie ne le permettent pas dans la plupart des cas : c'est la raison pour laquelle on a le plus souvent recours à un deuxième tensioactif, ou composé amphiphile. Celui-ci sera d'autant plus efficace qu'il est partiellement soluble dans l'eau et dans l'huile. Certains alcools ont cette propriété mais dans ce cas on préfère parler de cotensioactif : il s'agit généralement d'alcools à courtes chaînes hydrocarbonées, de glycols, d'amines ou d'acides organiques.

Bien que plusieurs études [96] ont montré l'effet du cotensioactif dans le comportement des micelles et des microémulsions : diagramme de phase et domaine d'existence des microémulsions, équilibre de partage du tensioactif entre la phase organique ou huileuse et phase aqueuse, rôle du cotensioactif dans les réactions chimiques y compris les polymérisations, les informations sur cet effet sont restées très limitées à cause des divergences entre les données théoriques et les réalités expérimentales.

Enfin, il est bien connu que les cotensioactifs possèdent trois rôles essentiels : ils permettent d'obtenir des tensions interfaciales très basses, introduisent plus de possibilités dans les structures en jouant sur la courbure de l'interface en fonction du rapport entre la force du groupement hydrophile et l'importance de la chaîne carbonée ainsi que de sa ramification et ils permettent d'améliorer la fluidité du film interfacial [97]

D'autre part, la séparation des alcools par la technique de pervaporation a fait l'objet de plusieurs recherches concernant notamment le *n*-butanol fréquemment utilisé comme cotensioactif dans la formulation des microémulsions.

L'objectif de cette étape de notre étude est la mise en évidence de l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'alcool en tant que cotensioactif sur les propriétés

physico-chimiques de la formulation, l'incidence de l'alcool sur le diagramme de phases d'une part, et sur le mécanisme de transfert à travers une membrane de pervaporation d'autre part. L'influence du cotensioactif sur les paramètres de pervaporation (flux et sélectivités) en fonction des conditions opératoires a été également étudiée.

6. 2. Partie expérimentale

6. 2. 1. Formulation des microémulsions :

Les produits chimiques utilisés dans cette étape à savoir les alcools *n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol et *n*-hexanol (Aldrich), le cyclohexane (Fluka) sont de puretés supérieures à 99% ; ils n'ont subi aucune purification supplémentaire. Le dodécylsulfate de sodium (Prolabo) a été purifié par recristallisation dans l'éthanol absolu, l'eau a été bidistillée.

Pour certaines compositions bien définies du diagramme de phase de la figure 2.5 avec le *n*-butanol comme cotensioactif, il a été remarqué que l'utilisation du *n*-propanol, du pentanol ou de l'hexanol, des systèmes biphasiques ou triphasiques étaient obtenus : on observe donc des changements dans le domaine d'existence des microémulsions et particulièrement des rétrécissements de la zone monophasique W IV. Le changement d'alcool comme cotensioactif modifie donc d'une façon très remarquable le type de microémulsion notamment dans les régions où les quantités d'huile et d'eau sont voisines.

Après plusieurs essais, le choix a été porté sur des compositions appartenant à une région monophasique car le but essentiel de cette étape est l'étude du passage des microémulsions par la technique de pervaporation selon la longueur de la chaîne carbonée et la polarité de l'alcool qui influent sur ses propriétés pervaporatives ainsi que l'incidence de l'accroissement de la température sur les flux de pervaporat obtenus et les sélectivités.

Aussi, les expériences ont été réalisées avec des microémulsions dont les compositions en cotensioactif sont les plus élevées afin de mieux élucider l'influence de ce paramètre. Deux formulations ont été sélectionnées en utilisant le cyclohexane comme phase huileuse, l'eau étant la phase aqueuse et le tensioactif/cotensioactif étant respectivement le SDS et l'alcool pris dans un rapport constant égal à 1/2. Le tableau 6.1 donne les compositions des deux mélanges

Tableau 6.1 : Compositions massiques des constituants des microémulsions (T=25°C)

Composé Système	Eau	Cyclohexane	SDS	Alcool
I	2,5	69	9,5	19
II	20	6,35	24,55	49,1

6. 2. 2. Caractérisation des microémulsions :

Les systèmes formulés ont été caractérisés par détermination des conductivités, de la taille des gouttelettes et le du comportement rhéologique.

Les conductivités ont été déterminées avec un conductimètre Knick 702 muni d'une cellule de mesure Knick à 4 pôles avec sonde de température intégrée.

Le comportement Newtonien des microémulsions a été vérifié au moyen d'un rhéomètre CSL 500 (Carri –med rheometer). Les viscosités des microémulsions ont été évaluées pour des contraintes de cisaillement imposées à une température de 25°C..

Les tailles des gouttelettes des microémulsions ont été déterminées par nanogranulométrie selon les méthodes décrites dans le chapitre 2

La membrane utilisée est en PDMS de type SYLCARD(R) 184 silicone élastomère base founi par Dow corning corporation (material safety data sheet), des expériences préliminaires pour évaluer les taux de gonflement ont été réalisées avant d'utiliser les membranes en pervaporation.

6. 3. Détermination des flux et sélectivités

Nous avons évalué les flux de pervaporat par pesée des masses recueillies en aval de la membrane en utilisant la relation 2.2

Les sélectivités ou facteurs d'enrichissement en cyclohexane en présence d'alcool ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse en utilisant un chromatographe de type Thermofinngan avec injection automatique (autosampler AS 3000) muni d'une colonne capillaire de type Nukol de dimensions (30-0,32-1) fournie par Supelco. Avant toute analyse, une mise au point de la méthode et la maîtrise du logiciel sont nécessaires.

6. 4. Résultats et discussion

6. 4. 1. Caractérisation des microémulsions formulées

a- Analyse granulométrique :

Les conductivités, les diamètres des gouttelettes et les viscosités des microémulsions formulées avec des cotensioactifs de longueurs de chaînes différentes sont rassemblés dans le tableau 6.2

Tableau 6.2 : Caractéristiques des microémulsions formulées avec des cotensioactifs différents par la longueur de la chaîne carbonée (T=25°C)

Système →	I _{prop}	I _{but}	I _{pen}	I _{hex}	II _{prop}	II _{but}	II _{pent}	II _{hexa}
κ(mS/cm)	132	98,7	52,5	20,3	285	235	226	198
d(nm)	20-30	22-35	25-40	40-50	10-35	20-40	25-55	20-55
H(Pa.s)10 ⁻³	2,35	2,56	2,78	2,98	3,21	3,56	3,65	3,89

κ étant la conductivité, d le diamètre des gouttelettes et η la viscosité dynamique de la microémulsion

Ces résultats montrent clairement que la longueur de la chaîne carbonée du cotensioactif influe sur les propriétés de la microémulsion : c'est ainsi que la conductivité diminue et que la viscosité augmente avec l'allongement de la chaîne de l'alcool. La taille des gouttelettes n'est pas trop affectée par la longueur de la chaîne de l'alcool, néanmoins les propriétés des films interfaciaux et leur rigidité sont conditionnées par le type d'alcool et ceci a été mis en évidence par des modifications dans le domaine d'existence des microémulsions.

6. 4. 2. Tests de sorption :

Par des tests de sorption (Figures 6.1), on a remarqué que le taux de gonflement croît avec l'allongement de la chaîne carbonée de l'alcool pur passant de 14% pour le *n*-propanol à 54 % pour l'hexanol pour une durée de 24 h. Ce comportement peut être attribué au caractère organophile de la membrane et aux interactions qu'elle manifeste avec les groupements fonctionnels des alcools à longue chaîne hydrocarbonnée. Les courbes des figures 6.2 et 6.3 montrent que le taux de gonflement du PDMS dans les microémulsions augmente avec de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool et avec la composition cyclohexane dans la formulation passant de 35 % pour le système II (6,35 % en cyclohexane) à 170 % pour le système II (69 % en cyclohexane) avec le *n*-hexanol comme cotensioactif.

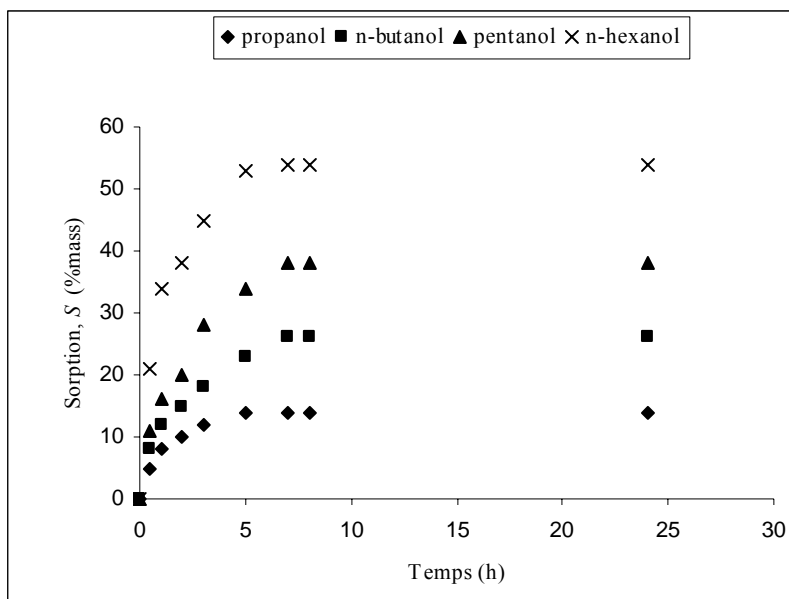


Figure 6.1 : Evolution du taux de gonflement du PDMS dans les différents alcools (Température=25°C)

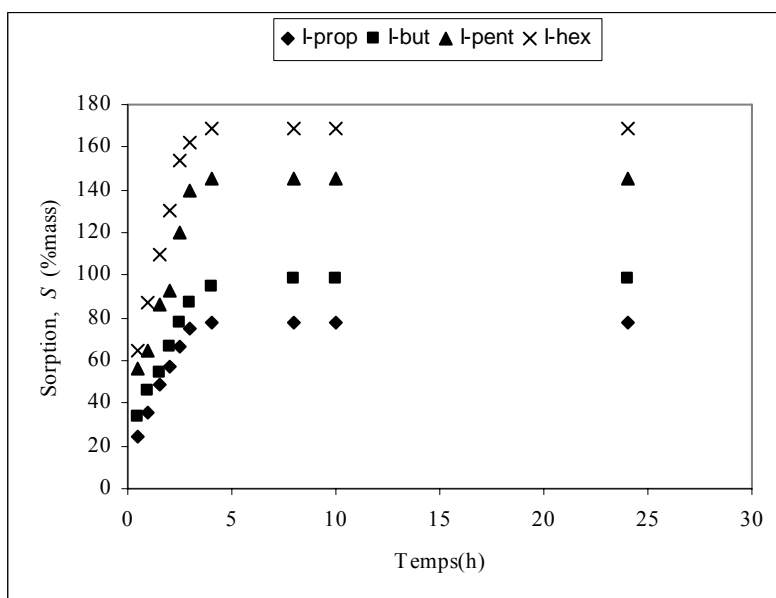


Figure 6.2 : Evolution du taux de gonflement du PDMS en fonction du temps pour le système I (Température=25°C)

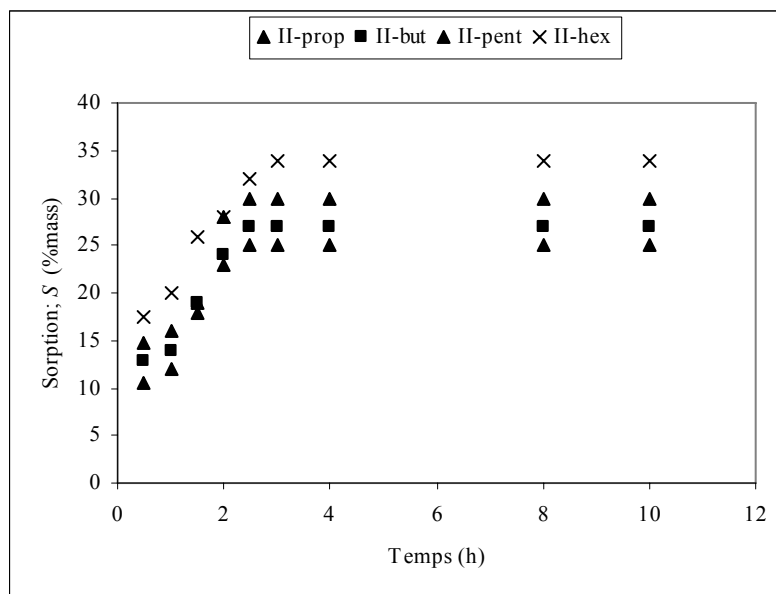


Figure 6. 3 : Evolution du taux de gonflement du PDMS en fonction du temps pour le système II (Température=25°C)

6. 4. 3. Flux et sélectivité en fonction de la longueur de la chaîne de l'alcool

a- Cinétique de cassage des microémulsions

Par pesée des pervaporats recueillis en aval de la membrane et en utilisant la relation 1.6 du chapitre 1, les flux des pervaporats ont été évalués en fonction du temps et de la température : l'influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool utilisé comme cotensioactif dans la microémulsion a été mise en évidence dans cette partie du travail.

Les figures 6.4 et 6.5 qui illustrent respectivement les variations du flux et du facteur d'enrichissement en fonction du temps pour le système I montrent clairement qu'en augmentant le nombre de carbones de l'alcool de 3 à 6, le flux et le facteur d'enrichissement varient d'une façon remarquable.

En effet, à une température donnée, le flux augmente au cours du temps puis se stabilise ou amorce une légère décroissance, le flux augmente également avec la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool : c'est ainsi qu'après 30 min, il est de 2,13 kg/h.m² avec le *n*-propanol et de 2,65 kg/h.m² avec le *n*-hexanol. Au bout de 3h, le flux est de 2,8 kg/h.m² kg/h.m² pour le *n*-propanol et de 2,93 pour le *n*-hexanol.

Au contraire, le facteur d'enrichissement, légèrement croissant au cours du temps, diminue avec l'augmentation du nombre de carbone de l'alcool. Après 30 min, il est de 2,432 kg/h.m² pour le *n*-propanol et 2,11 kg/h.m² pour le *n*-hexanol et devient après 3h 2,813 kg/h.m² et 2,39 kg/h.m² pour le *n*-propanol et le *n*-hexanol respectivement.

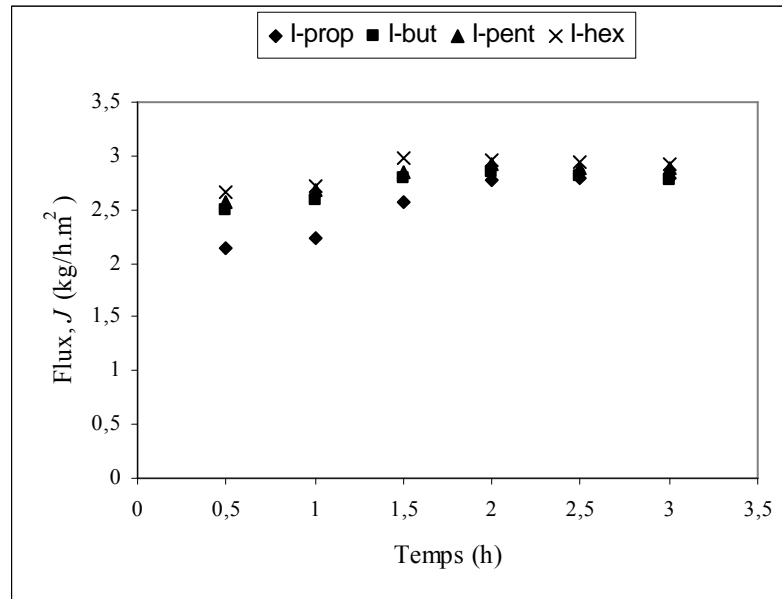


Figure 6. 4 : Variations des flux au cours du temps pour les microémulsion de type I (avec différents alcools comme cotensioactifs à Température=25°C)

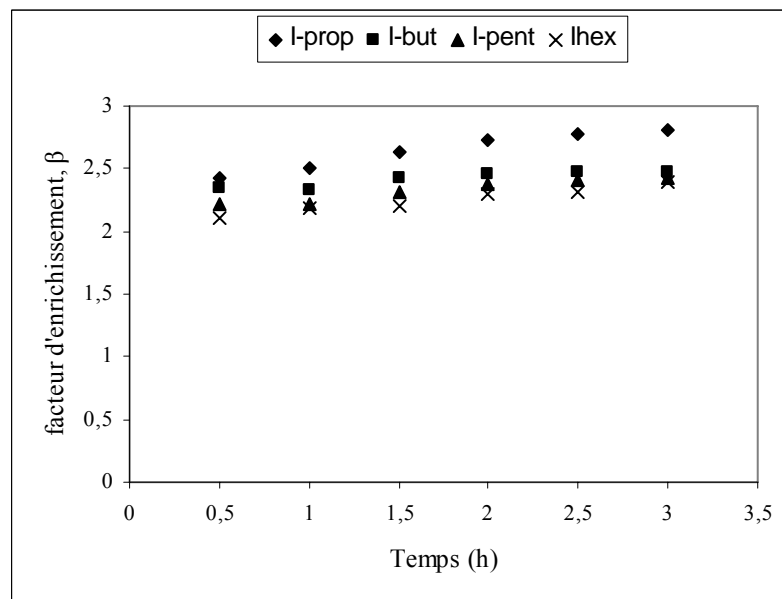


Figure 6. 5 : Variations des facteurs d'enrichissement au cours du temps pour les microémulsions de type I (avec différents alcools à Température=25°C)

De même pour les systèmes de type II, pauvres en composés organiques, le flux et facteur d'enrichissement varient dans le même sens que dans les systèmes précédents quant à l'influence de la longueur de chaîne du cotensioactif. Les résultats illustrés par les figures 6.6 et 6.7 montrent qu'au bout de 30 min, le flux atteint $0,301 \text{ kg/h.m}^2$ pour le *n*-propanol

et $0,333 \text{ kg/h.m}^2$ pour le *n*-hexanol. Au bout de 3 heures, le flux qui décroît ici au cours du temps est de $0,213 \text{ kg/h.m}^2$ pour le *n*-propanol et $0,266 \text{ kg/h.m}^2$ avec le *n*-hexanol.

Le même sens de variation que pour les systèmes de type I a été observé pour les facteurs d'enrichissement : au bout de 30 min, des valeurs de 0,82 et 1,1 sont obtenus respectivement pour les systèmes avec le *n*-hexanol et *n*-propanol. Après 3h, les facteurs d'enrichissement augmentent à 1,21 pour le *n*-hexanol et 1,46 pour le *n*-propanol.

En définitive, il ressort que le flux augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool. Ce résultat converge avec celui des tests de sorption qui confirment qu'un alcool à 6 carbones présente une affinité pour la membrane de PDMS supérieure à celle d'un alcool à 3 carbones : ceci est sans doute dû à l'hydrophobie de la membrane et aux interactions qu'elle manifeste avec les composés organiques à savoir le cyclohexane et les alcools. La principale différence entre les deux systèmes réside dans le sens de variation du flux en fonction du temps. Il paraît logique que, dans les systèmes de type II, pauvres en hydrocarbure, la quantité de cyclohexane, préférentiellement transféré, diminue au cours du temps, la microémulsion tendant à s'épuiser en ce composé.

Les structures des différentes microémulsions et leurs différences de stabilité, de rigidité et de propriétés interfaciales peuvent être à l'origine de ce comportement.

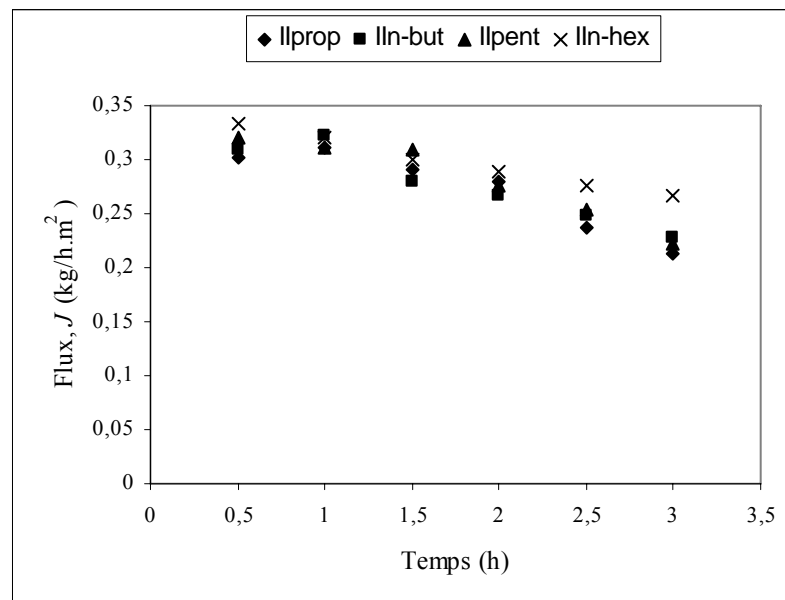


Figure 6. 6 : Variations des flux en fonction du temps pour les Systèmes de type II (avec différents alcools à Température= 25°C)

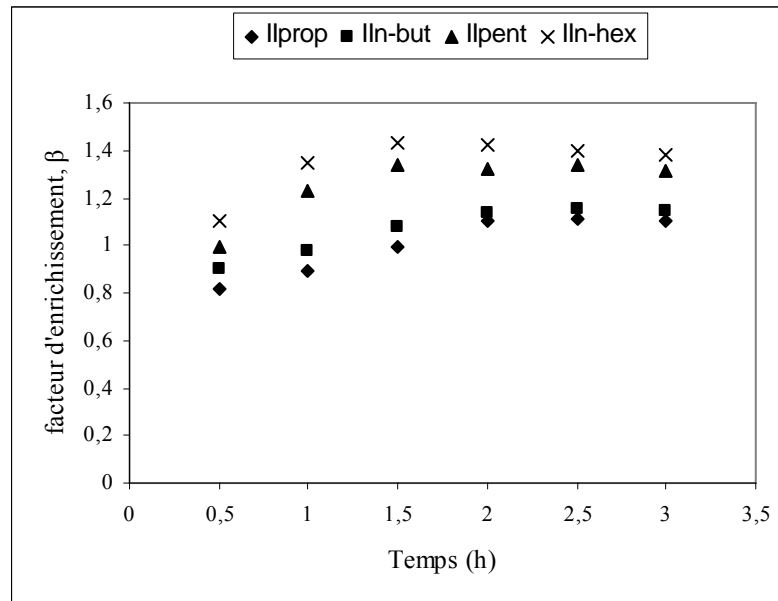


Figure 6. 7 : Variations des facteurs d'enrichissement en fonction du temps pour les systèmes de type II (pour les différents alcools à Température=25°C)

b- Influence de la température

D'après les courbes représentées sur les figures 6.8 et 6.10, il apparaît clairement qu'une élévation de température augmente les flux de pervaporat et ceci quel que soit le type d'alcool utilisé comme cotensioactif. Aussi, les flux augmentent avec le nombre de carbone de l'alcool : c'est ainsi qu'à 25°C, les flux sont de 1,52 kg/h.m² et 2,43 respectivement pour le *n*-propanol et le *n*-hexanol. A 55°C, les flux sont de 3,11 kg/h.m² pour l'alcool à 3 carbones et de 4,06 kg/h.m² avec celui à 6 carbones.

Cependant, le facteur d'enrichissement diminue avec la température et ceci quel que soit le cotensioactif utilisé, ce qui apparaît clairement sur la figure 6.9. D'après cette dernière, le facteur d'enrichissement du *n*-propanol est de 3,23 à 25°C et 2,76 à 55°C. Le facteur d'enrichissement du *n*-hexanol à 25°C est de 2,54 et de 3.01 à 55°C.

Ce comportement est similaire pour les deux systèmes étudiés. Le paramètre qui gère le phénomène de transfert est l'affinité du soluté préférentiellement transféré à travers la membrane et les interactions qu'il échange avec le matériau qui constitue cette dernière. La composition de la charge en cyclohexane est à l'origine des valeurs de flux obtenus dans chaque cas.

L'influence de la température se manifeste par un cassage des microémulsions plus précoce en raison des phénomènes préalablement cités dans les autres chapitres.

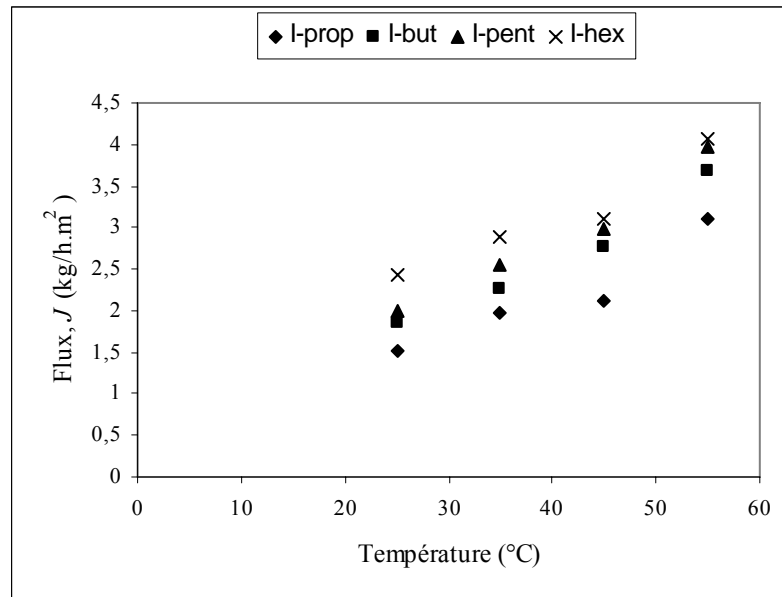


Figure 6.8 : Variations des flux en fonction de la température pour le système de type I (selon le nombre de carbones du cotensioactif pour une durée de 3h)

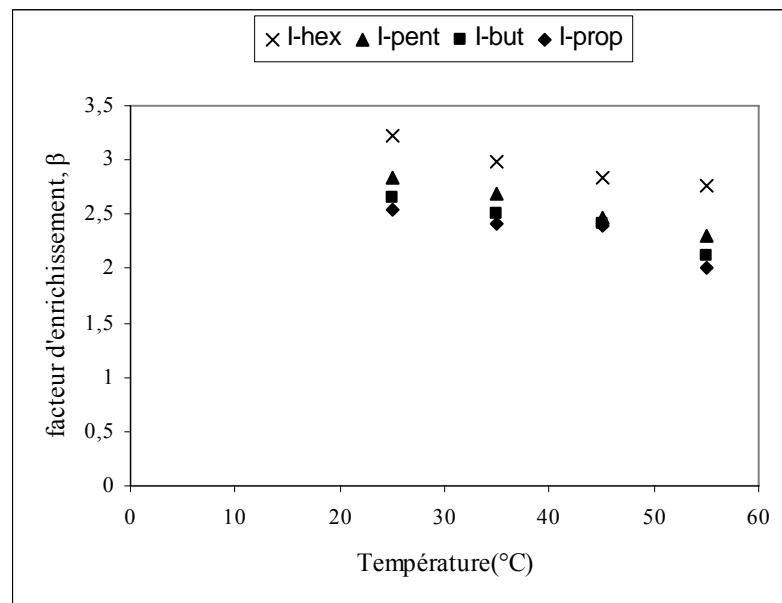


Figure 6.9 : Variations des facteurs d'enrichissement en fonction de la température (selon le nombre de carbone du cotensioactif) pour le système de type I pour une durée de 3h

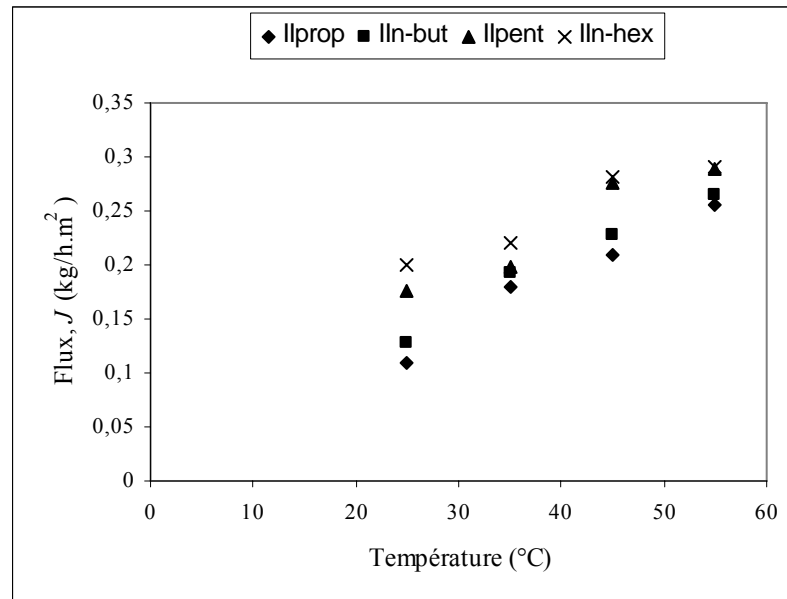


Figure. 6.10 : Variations des flux en fonction de la température pour le système II (avec différents alcools pour une durée de 3h)

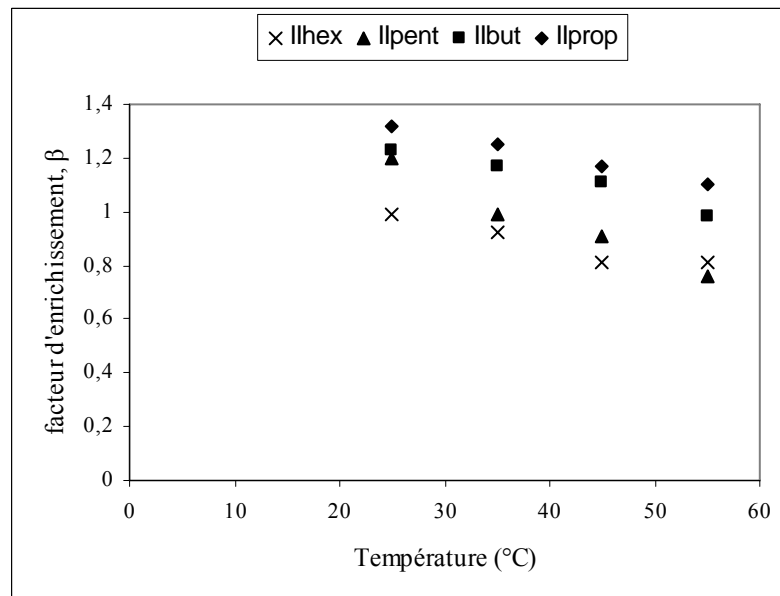


Figure.6.11 : Variations des facteurs d'enrichissement en fonction de la température pour le système de type II (avec différents alcools pour une durée de 3h)

6. 5. Conclusion

Une bonne séparation par la technique de pervaporation implique des valeurs maximales de flux et de sélectivité pour le composé préférentiellement transféré à travers la membrane, dans ce cas ; c'est le cyclohexane qui répond à ces conditions (ces résultats sont justifiés par les tests de sorption).

De plus, le taux de gonflement du PDMS dans les différents alcools primaires à chaînes linéaires décroît dans le sens n -hexanol $>n$ -pentanol $>n$ -butanol $>n$ -propanol et ceci justifie bien l'ordre obtenu pour les flux et les sélectivités.

Compte tenu de ces résultats, il ressort que l'accroissement de l'hydrophobie du cotensioactif provoque des modifications dans les propriétés interfaciales des microémulsions.

C'est ainsi qu'il a été remarqué que plus la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool s'allonge, plus ce dernier s'adsorbe facilement et se concentre aux interfaces et contribue à la rigidité du film interfacial et donc sur la stabilité de la formulation, ceci se manifeste par l'élargissement et le rétrécissement du domaine d'existence des microémulsions.

Le passage de ces microémulsions par la technique de pervaporation montre que l'utilisation du n -butanol sous sa forme linéaire permet une bonne séparation des phases justifiée par un pervaporat riche en phase organique et donc une meilleure sélectivité de transfert.

En revanche, un alcool de courte chaîne hydrocarbonée permet l'obtention d'un domaine monophasique assez rétrécie, ce comportement est à l'origine de la localisation de cet alcool par rapport à l'interface et ses interactions avec le surfactant, pour s'en convaincre, il suffit d'examiner les sélectivités médiocres obtenues par pervaporation. D'autre part, un alcool plus apolaire permet de recueillir un pervaporat avec une forte teneur en alcool qui nécessite dans la plupart des cas le recours à un traitement supplémentaire

CHAPITRE 7

APPLICATION AU TRAITEMENT DES FLUIDES DE COUPE

7. 1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons pu mettre en évidence l'efficacité de la technique de pervaporation dans le cassage des microémulsions par extraction d'une des phases, organique ou aqueuse. Dans le présent chapitre, nous exposerons une application qui peut être pratique et qui consiste à traiter les rejets de fluides de coupe. Il s'agit d'étudier le cassage par pervaporation de microémulsions modèles.

7. 2. Généralités sur les fluides de coupe

a- Définition

Les fluides de coupe sont utilisés par le secteur de la mécanique et la métallurgie traitant les métaux.

Dans les opérations telles que le tournage, le fraisage, le perçage, la rectification, etc réalisées sur des machines-outils. Ces opérations mettant en contact de manière dynamique une pièce métallique et un outil, se traduisent toutes par l'existence d'importants phénomènes de frottements provoquant une élévation de la température et une usure de l'outil de coupe. En effet, si la température de coupe s'élève trop, le matériau voit immédiatement ses caractéristiques mécaniques diminuer et l'arête coupante finit par s'éroder rapidement. Il est donc nécessaire de s'opposer à l'élévation de la température lors de l'usinage en utilisant des fluides de coupes adaptés. Ils permettent de refroidir et de lubrifier les pièces à travailler et les outils pendant l'usinage. Ils peuvent aussi protéger contre la corrosion, aider à l'évacuation des copeaux, prolonger la durée de vie des outils et réduire la consommation énergétique des machines (moindre dissipation de chaleur).

Les fluides de coupe sont des liquides plus ou moins visqueux formulés à partir d'un produit de base et d'additifs. Le produit de base peut être un hydrocarbure ou huile minérale, une huile végétale, un fluide de synthèse, etc.... Parmi les additifs, on trouve des agents tensioactifs, des agents extrême pression, des agents anti-corrosion, des bactéricides, etc.

Au cours de leur utilisation, les huiles de coupe se chargent progressivement en particules métalliques, en boues de rectification, en huiles étrangères, voire en bactéries.

Il existe deux catégories principales de fluides de coupe:

- les huiles entières, généralement sans eau, employées lorsque la propriété majeure recherchée est la lubrification.
- les fluides aqueux, préférés lorsque la propriété majeure recherchée est le refroidissement. Ils sont utilisés sous forme d'émulsions, de microémulsions ou de solutions vraies d'huile dans eau [98].

On sait depuis longtemps que l'eau est un agent réfrigérant idéal, il s'agit du meilleur agent caloporteur du fait de sa chaleur spécifique bien plus élevée que celle de l'huile. Cependant, son utilisation dans les opérations d'usinage est confrontée à l'absence de propriétés lubrifiantes et la formation de rouille avec les métaux ferreux. Les huiles par contre possèdent de très bonnes propriétés lubrifiantes, d'où l'idée de combiner les propriétés complémentaires de l'huile et de l'eau au moyen d'un émulgateur en vue d'obtenir des émulsions huile dans eau (H/E) très stables possédant toutes les propriétés requises pour réaliser un bon usinage. Il est à noter que ces fluides de coupe aqueux sont actuellement les plus utilisés [99-101].

b- Rejets de fluides de coupe dans l'environnement

Les fluides aqueux contiennent, en plus des huiles, des composés toxiques qui peuvent provoquer l'anéantissement de certaines espèces du milieu aquatique, ou, pour le moins, engendrer de graves perturbations de l'écosystème.

Leur rejet dans l'environnement est soumis à la réglementation générale en matière de déchets dangereux qui relèvent des plans d'élimination des déchets industriels spéciaux. Ils ne doivent être ni abandonnés, ni brûlés à l'air libre.

c- Traitement des rejets de fluides de coupe

L'objectif principal des traitements de fluides de coupe est la séparation des phases aqueuse et huileuse du déchet. Il existe deux traitements principaux :

- le traitement physico-chimique qui consiste à casser l'état dans lequel existe le fluide de coupe et séparer les phases des mélanges eau/hydrocarbures.
- le traitement thermique : incinération ou évapo-incinération.

La microfiltration tangentielle et l'ultrafiltration sont également recommandées pour recycler des solutions vraies. L'ultrafiltration présente l'avantage sur la microfiltration de limiter la prolifération bactérienne en retenant les bactéries sur la membrane, mais une telle installation est très coûteuse.

Des recherches intensives ont été menées dans ce sens. Les résultats ont montré que seule l'ultrafiltration peut résoudre le problème de pollution causé par les rejets de fluides de coupe. Toutefois, en plus de son coût, on a le plus souvent recours à un traitement supplémentaire car l'eau de fluide de coupe renferme une quantité d'alcool non négligeable formant fréquemment un azéotrope. Ceci complique davantage le problème, en plus du colmatage des membranes qui constitue un obstacle majeur pour son utilisation [5].

Notons aussi qu'un nouveau procédé de traitement des rejets de fluides de coupes a été développé et industrialisé par le groupe Lacaze [102]. Il consiste en une unité de traitement des effluents aqueux issus de l'industrie mécanique (effluents de fluides de coupe, effluents de tribofinition, lessiviels). Le principe de ce procédé repose sur la possibilité de séparer l'émulsion par cassation à l'aide d'un catalyseur et sur l'oxydation anodique de la DCO résiduelle. Cette technologie nécessite une parfaite maîtrise des techniques séparatives, ainsi que des matériaux utilisés comme anode dans les réacteurs électrochimiques. L'unité de traitement est conçue pour un fonctionnement en continu. Elle est composée d'une boucle de régulation de pH et d'injection de catalyseur, d'une batterie d'électrolyseurs et accessoirement, d'une batterie de réacteurs biologiques.

Les avantages pour ce type de traitement sont les suivantes :

- Procédé spécialement développé pour les effluents de l'industrie mécanique (efficacité accrue).
- Procédé modulable (adaptation possible en fonction de l'évolution des besoins).
- Réduction de la pollution organique permettant le rejet dans le réseau d'assainissement (version du procédé sans traitement biologique).
- Réduction de la pollution organique permettant le rejet dans le milieu naturel ou le recyclage (version du procédé avec traitement biologique).
- Réduction de la production de boues.
- Faible consommation énergétique.
- Recyclage potentiel de l'eau.

-Procédé rentable, quel que soit le volume annuel d'effluents traités.

Les inconvénients sont particulièrement le coût élevé du procédé de traitement et l'encombrement des installations.

Dans ce contexte précis, nous avons testé la technique de pervaporation dans le traitement de ce type de rejets afin de casser les microémulsions formulées par les fluides de coupe. L'étude a été menée sur des mélanges synthétiques ; c'est-à-dire de microémulsions modèles choisies en fonction de la densité d'utilisation et sont constituées particulièrement des quatre constituants (eau/huile/tensioactif/cotensioactif) pour comparer aux expériences déjà réalisées précédemment. .

7. 3. Partie expérimentale (formulation des microémulsions)

Les méthodes de formulation et de caractérisation ainsi que le déroulement d'une opération de pervaporation sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 2.

Compte tenu des formulations existant sur le marché industriel, nous avons sélectionné les mélanges suivants dont les constituants sont: l'huile minérale B₂₂ qui nous a été fournie par la société Naphtal (Sonatrach), l'alcool benzylique et le cyclohexanol d'origine Prolabo qui ont été purifiés par distillation en présence de CaCl₂, le dodécyl sulfate de sodium SDS (Henkel) qui a été purifié par recristallisation dans l'éthanol absolu, et le Dodiflood (Hoechst, un mélange d'alkylarylsulfonate de sodium) qui n'a subi aucune purification supplémentaire.

La membrane de PDMS (Rhodia, ex-Rhône Poulenc) utilisée en pervaporation est réticulée à 2 %. Les pervaporats recueillis en aval de la membrane ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions que celles citées précédemment avec une température de colonne de 200°C. Le tableau 7.1 regroupe les différentes compositions des microémulsions que nous avons formulées.

Tableau 7. 1: Compositions des différentes microémulsions (% massiques)

Microémulsion	Eau	Huile B ₂₂	Tensioactif	Cotensioactif
μ_1	63,03	3,05	16,58 (SDS)	17,33 (alcool benzylique)
μ_2	63,41	3,07	20,02 (Dodiflood)	13,50 (<i>n</i> -butanol)
μ_3	70,89	3,43	14,93 (Dodiflood)	10,75 (cyclohexanol)
μ_4	60,47	7,95	19,00 (SDS)	12,6 (alcool benzylique)

Les microémulsions ainsi formulées sont des modèles de fluides de coupe. Les deux tensioactifs anioniques SDS et Dodiflood diffèrent par leurs groupements hydrophiles et hydrophobes. Le premier est un sulfate et possède une chaîne hydrocarbonée saturée et linéaire, cependant le deuxième est un mélange complexe d'alkylarylsulfonates.

D'autre part, le type de co-surfactant (*n*-butanol, cyclohexanol ou alcool benzylique) peut avoir une influence notable sur le mécanisme de transfert par pervaporation, comme montré dans le chapitre 6. Il est à noter que le rapport tensioactif/cotensioactif est toujours maintenu à ½.

7. 4. Résultats et discussion

7. 4. 1. Caractérisation des microémulsions

a- Méthodes physico-chimiques

Les méthodes physico-chimiques ont permis d'identifier la nature des quatre microémulsions étudiées. Les valeurs de leurs conductivités sont données dans le tableau 7.2.

Tableau 7.2 : Conductivités κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$) des microémulsions, à $T=25^\circ\text{C}$.

Microémulsion	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	Eau
$\kappa \times 10^{-3}$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	16,68	14,80	13,90	12,65	$5,80 \times 10^3$

On remarque que les microémulsions sont 2000 à 3000 fois plus conductrices que l'eau. En effet, la présence de molécules tensioactives très solubles dans l'eau et étant des

électrolytes forts, leur confère une bonne mobilité ionique justifiée par les valeurs des conductivités situées dans le domaine $13-17 \times 10^3 \mu\text{S/cm}$. Les différences de conductivité sont probablement dues aux différences de nature des tensioactifs et cotensioactifs utilisées dans les quatre formulations. A la lumière de ces résultats, nous pouvons confirmer que la phase continue est l'eau, justifiant le type E/H/E de ces microémulsions.

La technique visuelle du papier filtre basée sur le changement de couleur du papier imprégné de chlorure de cobalt séché à l'étuve, nous a permis de confirmer la nature huile dans eau des mélanges étudiés.

b- Méthode rhéologique

Des expériences de « relaxation » et « charge – décharge » ont été réalisées en vue de caractériser le comportement rhéologique de nos microémulsions. Les mesures des viscosités initiales et finales (après une durée de 6 mois de stockage) ont montré la stabilité des microémulsions et leur comportement rhéologique Newtonien. Le tableau 7.3 donne les valeurs des viscosités en fonction du temps des quatre microémulsions étudiées.

Après six mois de stockage à la température ambiante (25-30°C), les microémulsions ont subi une altération négligeable, de 0,20 % à 0,66 %, compatible avec l'incertitude expérimentale.

Tableau 7.3: Viscosités initiales et finales des microémulsions.

Microémulsion Viscosité (Pa.s)	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4
η_i	0,015	0,018	0,012	0,015
η_f	0,013	0,017	0,015	0,014
$\Delta\eta$	0,002	0,001	0,003	0,001

Avec

η_i : viscosité initiale de la microémulsion (juste après préparation)

η_f : viscosité finale de la microémulsion (après 6 mois de stockage à la température ambiante, 25-30 °C)

Les courbes viscosités=f (temps) de toutes les microémulsions sont données en appendice D.

7. 4. 2. Déstabilisation des microémulsions de fluides de coupe par la technique de pervaporation

La technique de pervaporation a été appliquée aux quatre microémulsions en vue de leur déstabilisation. Cette dernière consiste en la séparation sélective des différents composants des mélanges microémulsionnés.

a-Tests de sorption

L'étude de sorption des microémulsions et leurs constituants par PDMS montre, d'après les figures 7.1 et 7.2, que l'équilibre est généralement atteint au bout de 4 h. Le taux de gonflement de ce polymère dans l'huile minérale B₂₂ atteint à l'équilibre une valeur de 240 %. Ce taux avoisine celui obtenu avec le cyclohexane, un résultat justifiant bien l'hydrophobie de l'huile. Cependant, le taux de gonflement dans les alcools n'excède pas 25 %, alors qu'il est nul dans l'eau. Ces résultats paraissent bien cohérents, compte tenu des valeurs des paramètres des solubilités des différents constituants en comparaison avec celui du PDMS. En effet plus $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ est faible, meilleure est la solubilité du solvant dans le polymère (δ_1 est le paramètre de solubilité du constituant et δ_2 celui du PDMS). Les $\Delta\delta$ pour les différents couples sont: 0,2-0,5 (PDMS/B₂₂), 15,3 (PDMS/eau), 2,2 (PDMS/n-butanol), 1,9 (PDMS/cyclohexanol), 2,5 (PDMS/alcool benzylique). L'huile minérale B₂₂ présente la plus forte affinité avec le PDMS, ceci peut être dû aux interactions notamment de type Van der Waals qui s'établissent entre le polymère et l'huile.

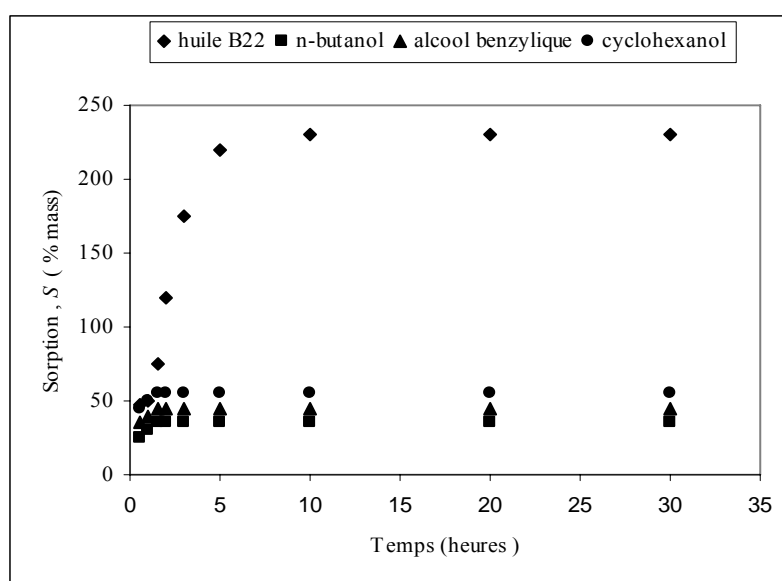


Figure 7.1 : Taux de gonflement du PDMS dans les différents constituants des microémulsions

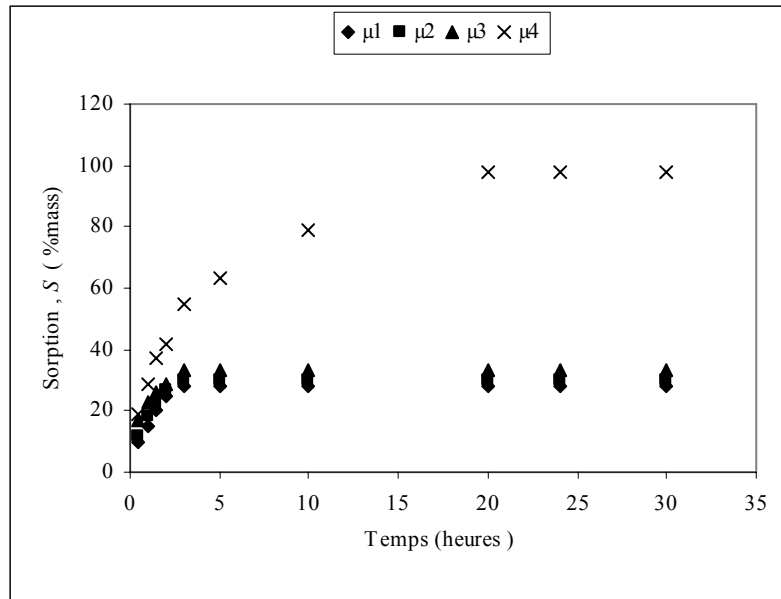


Figure 7.2 : Taux de gonflement du PDMS dans les microémulsions

b- Pervaporation

Une étude systématique qui consiste à déterminer les deux paramètres essentiels caractérisant la pervaporation, à savoir le flux J et le facteur d'enrichissement β , a été réalisée. Les figures 7.3 et 7.4 illustrent les variations des flux des pervaporats et les facteurs d'enrichissement en fonction du temps pour les différentes microémulsions.

Le flux de pervaporat augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre un état stationnaire qui correspond à l'épuisement de la substance ayant le plus d'affinité avec la membrane. En effet, pour la microémulsion ayant la teneur la plus élevée en huile minérale, les flux s'avèrent les plus importants. Un flux maximal de $5,78 \text{ kg/h.m}^2$ pour μ_4 et $1,88 \text{ kg/h.m}^2$ pour μ_4 sont obtenus après 4 h d'opération, ce temps est considéré ultérieurement comme optimal.

D'autre part, les facteurs d'enrichissement augmentent en fonction du temps comme illustrés dans la figure 7.4. En d'autres termes, cette figure montre une évolution du facteur d'enrichissement en fonction des interactions de la membrane avec les différents composants des microémulsions.

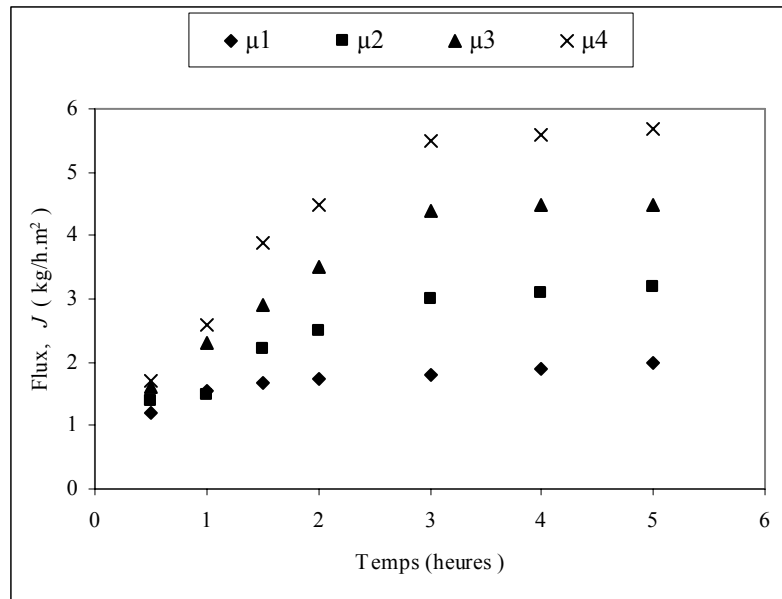


Figure 7.3 : Variations du flux de pervaporat en fonction du temps

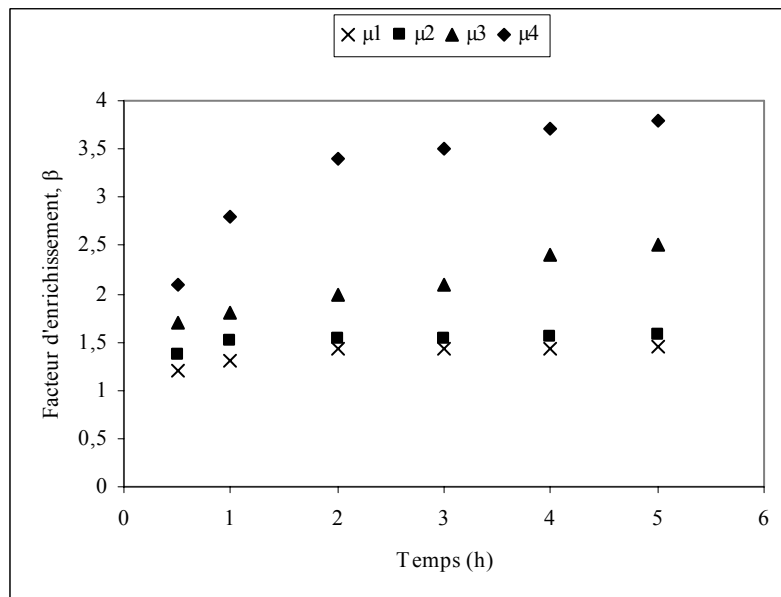


Figure 7.4 : Variations du facteur d'enrichissement en fonction du temps

c- Influence de la température :

La température est un paramètre essentiel régissant le transfert transmembranaire et responsable des modifications que peut subir les chaînes macromoléculaires. La figure 7.5 indique que le flux croît d'une façon remarquable en fonction de la température; la masse du pervaporat recueilli en aval de la membrane augmente de façon importante avec la température. Le temps optimal pour cette étude était 4 h.

En effet, il a été mentionné précédemment (chapitre 1) que la variation du flux en fonction de ce paramètre suit une loi exponentielle de type Arrhénius. Cependant,

l'augmentation de la température provoque une diminution de l'enrichissement (Figure 7.6) au delà de 30 °C. Ceci peut être dû à l'augmentation du volume libre intermoléculaire, suite aux mouvements des chaînes macromoléculaires provoqués par l'augmentation de la température.

Les résultats de cette étude ont montré que la température optimale est de 40 °C pour avoir un compromis entre une moyenne sélectivité moyenne et un flux du pervaporat assez important.

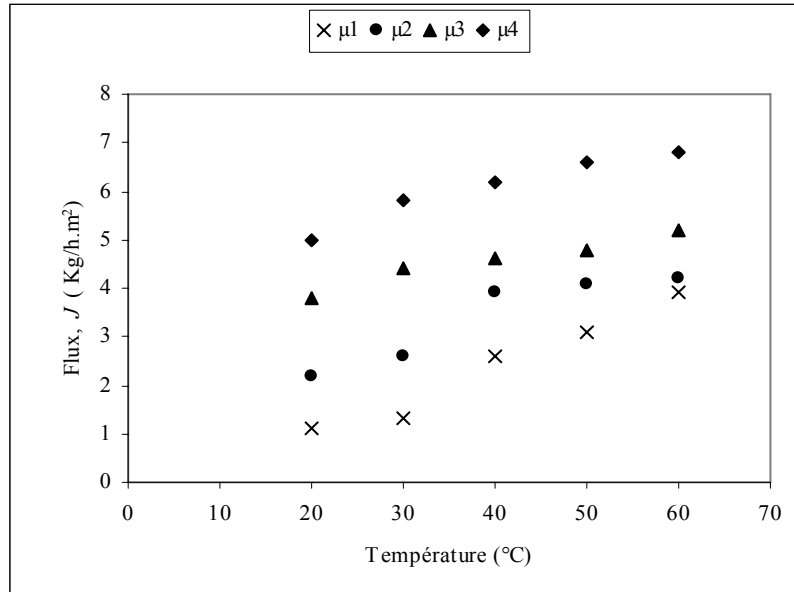


Figure 7.5 : Variations du flux en fonction de la température.

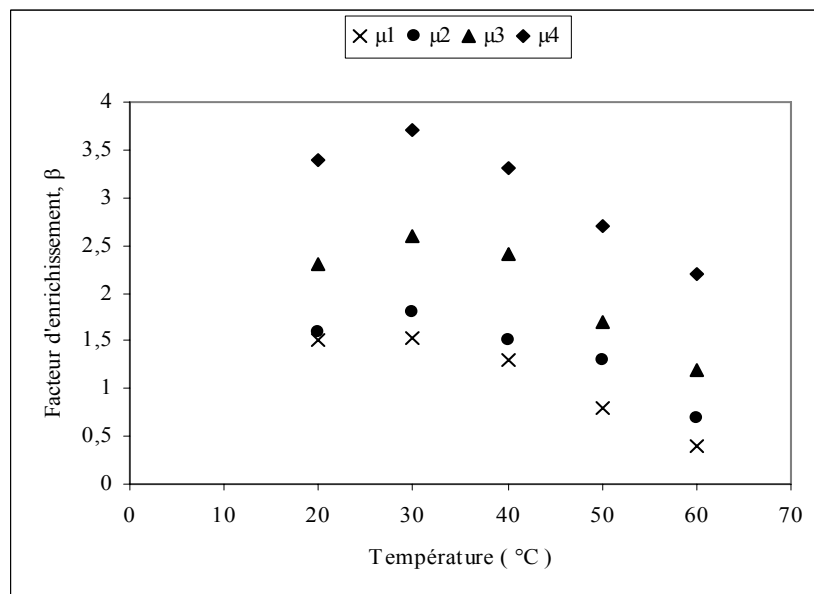


Figure 7.6 : Variations du facteur d'enrichissement en fonction de la température.

7. 5. Conclusion

A la lumière des résultats obtenus, cette étude confirme l'efficacité de la technique de pervaporation pour le cassage des microémulsions. Pour cette application, la pervaporation peut résoudre le problème sur le plan fondamental. Néanmoins sur le plan pratique, cette technique est loin de satisfaire les traiters d'eau compte tenu des flux obtenus et qui dépendent de la taille de l'appareillage et ne répondent en aucun cas aux besoins croissants en eau dans les différents secteurs.

CHAPITRE 8

INTERPRETATION DES PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERE EN PERVAPORATION PAR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE INVERSE

8. 1. Introduction

Cette étude nous a permis d'accéder aux paramètres d'interactions de Flory-Huggins par chromatographie en phase gazeuse inverse. Par analogie, en assimilant la phase stationnaire à une membrane et les molécules sondes à la charge, il a été possible d'interpréter les phénomènes de transfert de matière en pervaporation à travers une barrière perméselective en polydiméthylsiloxane.

Les coefficients d'activité γ^∞ et les paramètres d'interactions χ^∞ sont reliés directement aux flux de matière et à la sélectivité. D'autre part, les variations des volumes de rétention V_g en fonction de la température sont inversement proportionnels aux volumes de pervaporat recueillis en aval de la membrane.

Les paramètres chromatographiques et les grandeurs thermodynamiques permettent d'estimer l'affinité d'un matériau pour une molécule sonde. Par conséquent, le choix de la membrane pour une opération de séparation donnée se fera aisément et simplement par comparaison des paramètres d'interactions et de solubilité des couples soluté-polymère sans avoir recours aux tests de sorption.

L'objectif principal de notre étude est l'estimation de l'affinité du PDMS (la membrane envers un soluté (cyclohexane, toluène et *n*-butanol, les composants des microémulsions) par détermination des paramètres d'interactions et estimation des grandeurs thermodynamiques par chromatographie en phase gazeuse inverse. Ensuite, on procède à une comparaison entre cette méthode et la pervaporation pour enfin tirer une analogie entre les deux méthodes gérées principalement par le même mécanisme de sorption-diffusion.

La figure 8.1 montre l'analogie qui existe entre la pervaporation et la chromatographie en phase gazeuse inverse.

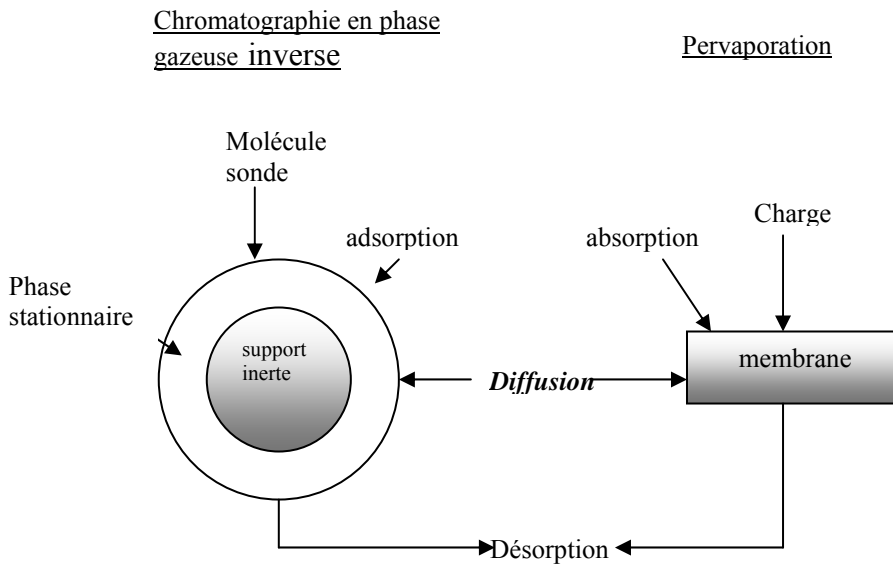


Figure 8.1 : Analogie entre la chromatographie en phase gazeuse inverse et la pervaporation

8. 2. Chromatographie en phase gazeuse inverse

8. 2. 1. Généralités

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation et d'analyse des constituants d'un mélange, fondée sur la répartition du composé entre la phase mobile et la phase stationnaire de la colonne. Selon l'état physique de cette dernière phase, on distingue deux types de chromatographie: " gaz-solide", et " gaz-liquide". La colonne est balayée en permanence par un gaz appelé " gaz vecteur" [103].

De nombreuses applications non analytiques de la chromatographie en phase gazeuse sont souvent décrites sous l'appellation "chromatographie en phase gazeuse inverse". Cette dernière met en relief l'étude de la phase stationnaire, c'est-à-dire la détermination de ses propriétés physico-chimiques, à l'aide du soluté, au lieu de s'intéresser au soluté grâce à la phase stationnaire comme c'est le cas dans les applications analytiques usuelles. Le terme "inverse " a été introduit pour la première fois en 1966 par Davis et coll. dans leur étude sur l'asphalte [104].

L'expression "sondes moléculaires" est utilisée pour désigner les solutés injectés. Ces solutés sont des produits chimiquement purs ayant des propriétés physico-chimiques

connues. Une fois injectées, ces sondes sont transportées par le gaz vecteur le long de la colonne où le matériau à étudier est placé. Il s'agit donc d'une technique dynamique, facile à mettre en œuvre, et qui peut être utilisée dans un large domaine de température [105]. Le temps de rétention de la molécule sonde reflète les interactions qui s'établissent entre cette dernière et la phase stationnaire.

8. 2. 2. Paramètres de rétention en chromatographie

Le temps de rétention net ou réduit t_N est la grandeur mesurée en chromatographie. Tous les paramètres thermodynamiques, permettant de caractériser une phase stationnaire, sont déterminés à partir de ce temps [106].

a- Temps et volume de rétention

Le temps requis pour éluer une sonde moléculaire injectée sur une phase stationnaire est défini comme étant son temps de rétention t_R . C'est la grandeur directement mesurée en chromatographie. Le temps de rétention net ou réduit t_N provenant de l'interaction sonde-phase stationnaire est obtenu à partir de la relation (8.1) :

$$t_N = t_R - t_0 \quad (8.1)$$

où t_0 est le temps de rétention d'une sonde de référence, présumée ne pas interagir avec la phase stationnaire, appelé aussi "temps mort de la colonne".

Le volume de gaz vecteur nécessaire pour effectuer l'élution est défini comme étant le volume de rétention net V_N . Il est proportionnel à t_N selon la relation (8.2) :

$$V_N = j \cdot D \cdot t_N \quad (8.2)$$

où j et D sont respectivement les facteurs de compressibilité et le débit corrigé de gaz vecteur. Le paramètre j , introduit par James et Martin [107], est utilisé pour corriger les volumes de rétention des effets de compression des gaz. Il dépend des pressions d'entrée P_e et de sortie P_s de la colonne selon la relation (8.3) :

$$j = \frac{3}{2} \left\{ \frac{\left(\frac{P_e}{P_s} \right)^2 - 1}{\left(\frac{P_e}{P_s} \right)^3 - 1} \right\} \quad (8.3)$$

Le débit est souvent mesuré en sortie de la colonne à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon. Il doit être corrigé de la pression de vapeur saturante de l'eau. De plus, les températures de la colonne et du débitmètre peuvent être différentes. Il convient donc d'utiliser le débit corrigé D_C selon la relation suivante (8.4) :

$$D_C = D_m \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P^0} \right) \left(\frac{T_C}{T_a} \right) \quad (8.4)$$

où T_C est la température (en K) de la colonne, D_m le débit (mL/min) du gaz vecteur à la sortie de la colonne à température ambiante T_a et à pression ambiante P^0 , et P_{H_2O} la tension de vapeur de l'eau à température ambiante.

b- Volume de rétention spécifique

En chromatographie gaz-liquide (à des températures supérieures à la température de transition vitreuse du polymère, utilisé comme phase stationnaire), le volume de rétention spécifique V_g résultant de la répartition du soluté entre les deux phases est donné par la relation (8.5):

$$V_g = V_g^m + V_g^s \quad (8.5)$$

Avec V_g^m et V_g^s les contributions des rétentions par la masse et la surface, respectivement.

Le volume de rétention spécifique est aussi égal au volume net V_N par unité de masse m_f de la phase stationnaire présente dans la colonne, relation (8.6).

$$V_g = \frac{V_N}{m_f} \quad (8.6)$$

c- Influence de la température sur le volume de rétention

D'une manière générale, le volume de rétention spécifique varie avec la température. En absence de modification de structure de la phase stationnaire, le tracé de $\ln V_g = f(1/T)$ est une droite dont la pente est directement proportionnelle soit à la chaleur de dissolution en chromatographie gaz-liquide, soit à la chaleur d'adsorption en chromatographie gaz-solide, exprimée par la relation suivante (8.7) [108] :

$$\frac{d \ln V_g}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (8.7)$$

où ΔH est l'enthalpie différentielle de dissolution ou d'adsorption à partir de la phase gazeuse.

8. 2. 3. Aspects Thermodynamiques

En chromatographie gaz-liquide, la molécule sonde est considérée comme soluté et la phase stationnaire polymère comme solvant. La rétention de la molécule sorbée dépend de sa distribution entre la phase stationnaire et la phase mobile. Dans le cas où la phase stationnaire est un polymère, deux phénomènes peuvent avoir lieu : d'une part, une absorption par la masse du polymère, et d'autre part, une adsorption à la surface de celui-ci.

Au dessus de la température de transition vitreuse, le comportement du polymère peut être analogue à celui d'un liquide, et le phénomène d'absorption prédominera. Le volume de rétention spécifique, dans ce cas, est équivalent au volume de rétention par la masse V_g^m . A " dilution infinie", ce type de chromatographie permet d'accéder aux grandeurs thermodynamiques caractérisant le mélange polymère-molécule sonde avec une bonne précision.

On parle de "dilution infinie" lorsque la concentration du soluté au sein d'un matériau ou à sa surface est suffisamment faible pour que chaque molécule puisse se comporter indépendamment. La région de "dilution infinie " est particulièrement adaptée à l'étude des interactions soluté-phase stationnaire [109].

a- Paramètres d'interaction de Flory-Huggins

La tendance à la rétention d'un soluté par la phase liquide (ici le polymère), est fonction du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ_{12}^{∞} , qui est lui-même relié au coefficient d'activité du soluté à dilution infinie γ_i^{∞} .

Patterson et coll. [110] ont relié le volume de rétention spécifique au coefficient d'activité du soluté à dilution infinie dans la phase stationnaire polymère par l'expression (8.8):

$$\ln(\gamma_1^{\infty}) = \ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^{\infty} = \ln\frac{273R}{V_g P_1^0 M_1} - (B_{11} - V_g) \frac{P_1^0}{RT} \quad (8.8)$$

Avec: V_g , le volume de rétention spécifique; V_1 , le volume molaire du soluté à l'état liquide; M_1 , la masse molaire du soluté; T , la température de la colonne; P_1^0 , la pression de vapeur du soluté (en mmHg); B_{11} , le second coefficient du Viriel du soluté à T ; w_1 , la fraction massique du soluté.

Pour un système binaire polymère-solvant, ces mêmes auteurs ont relié le paramètre d'interaction au volume de rétention spécifique par le biais de la théorie de Flory-Huggins, relation (8.9):

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln\left(\frac{273R}{P_1^0 V_g M_1}\right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0) + \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \quad (8.9)$$

Où $M_1, P_1^0, B_{11}, V_1^0, \rho_1$ et V_g sont respectivement, la masse moléculaire, la pression de vapeur saturante, le second coefficient du viriel, le volume molaire, la densité, et le volume de rétention spécifique du soluté; ρ_2 et V_2^0 , sont respectivement la densité et le volume molaire de la phase stationnaire; T et R sont respectivement la température de la colonne et la constante des gaz parfaits.

En tenant compte de la relation 8.8, l'équation 8.9 peut s'écrire sous la forme (8.10) :

$$\chi_1^\infty = \ln \gamma_1^\infty + \ln \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) - \left(1 - \frac{V_1^0}{V_2^0} \right) \quad (8.10)$$

L'utilisation de la relation (8.10) nécessite la connaissance, entre autres, des densités ou des masses volumiques (ρ_1 , ρ_2) et des masses molaires du soluté et de la phase stationnaire polymère. Ces grandeurs sont souvent inaccessibles, et leur détermination est difficile et nécessite énormément de temps. Certains auteurs [111] ont montré la possibilité d'estimer les paramètres d'interactions de Flory-Huggins par simplification de l'équation (8.10). En supposant que $\ln \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) = 0$ et $\left(\frac{V_1^0}{V_2^0} \right) \rightarrow 0$, étant donné que les densités du polymère et du soluté sont très proches et que le volume molaire de la phase stationnaire polymère sont beaucoup plus grands que celui du soluté, l'équation (8.10) devient alors (8.11):

$$\chi_{12}^\infty = \ln \gamma_1^\infty - 1 \quad (8.11)$$

Par ailleurs, le paramètre d'interaction χ_{12}^∞ est directement relié aux paramètres de solubilité δ_1 et δ_2 caractérisant un couple polymère-soluté, par la relation suivante (8.12) [112] :

$$\chi_{12}^\infty = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8.12)$$

Etant donné qu'une très grande affinité entre un matériau polymère et un solvant implique que l'écart ($\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$) entre leurs paramètres de solubilité respectifs soit faible, la connaissance des paramètres d'interaction est donc d'une grande importance pour la compréhension des phénomènes de sorption préférentielle que manifeste un polymère en présence de molécules de soluté, et par conséquent, la compréhension du transfert sélectif en pervaporation.

8. 3. Partie expérimentale

8. 3. 1. Produits utilisés :

Le PDMS réticulé (2% en agent réticulant) est commercialisé par la société Rhodia (ex-Rhône-Poulenc). Cyclohexane (Fluka), *n*-butanol (Aldrich), et toluène (Prolabo) de pureté supérieure à 99 %, n'ont subi aucune purification supplémentaire. L'eau a été bidistillée. Le dodécylsulfate de sodium SDS (Prolabo) utilisé comme tensioactif a été purifié par recristallisation dans l'éthanol absolu. Ces produits sont les constituants des microémulsions étudiées auparavant.

8. 3. 2. Appareillage

Un chromatographe de type Hewlett Packard 5730A muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un intégrateur Perkin-Elmer LG -100, a été utilisé. La détermination des paramètres de Flory -Huggins nécessite des étapes opératoires préliminaires, à savoir le remplissage et le conditionnement de la colonne.

a- Choix du support:

Le chromosorb W de granulométrie 80 mesh a été retenu comme support chromatographique, étant donné qu'il est très recommandé pour l'analyse des composés polaires.

b- Imprégnation du support:

Une masse de 0,2 g de PDMS dissoute dans 20 mL d'acétate d'éthyle est introduite dans un ballon sphérique à rodage de 250 mL. Après l'ajout de 2 g de support solide, le mélange est chauffé jusqu'à évaporation complète du solvant. Le support chromatographique est enfin placé dans une étuve sous vide pendant 48 h, après quoi il est tamisé.

c- Remplissage de la colonne

Un vibreur permet le bon tassement du support préparé lors du remplissage de la colonne chromatographique. Cette dernière, en acier inoxydable de 1 m de longueur et de 4,4 mm de diamètre intérieur, est obturée à l'une des extrémités par un fritté en acier de 0,5 μm de porosité, tandis que l'autre extrémité est munie d'un petit entonnoir.

d- Conditionnement de la colonne :

Après remplissage, la colonne est conditionnée pendant 48 h à une température de 200 °C sous un faible débit de gaz vecteur.

8. 3. 3. Mesure des temps de rétention :

Les temps de rétention des molécules sondes (cyclohexane, toluène, *n*-butanol et les mélanges (80/20): cyclohexane/*n*-butanol et toluène/*n*-butanol), ont été mesurés dans un intervalle de température allant de 40 à 100 °C qui correspond au domaine de l'opération de séparation. Les températures du détecteur et de l'injecteur ont été fixées à 180°C.

La chromatographie en phase gazeuse à dilution infinie consiste à injecter des sondes moléculaires en très faibles quantités [113] (à la limite de détection du FID) avec une seringue spéciale afin de minimiser les interactions sonde-sonde. La détermination du volume mort de la colonne a été effectuée préalablement par injection de méthane.

Les temps de rétention ainsi mesurés ont permis la détermination du volume de rétention spécifique V_g (à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère) qui est directement relié au coefficient d'activité du soluté.

Les enthalpies et les énergies libres d'absorption ont été déterminées en utilisant les relations (8.13) and (8.14), respectivement [114]:

$$\Delta H_a = -R \left(\frac{\partial \ln V_g^a}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \quad (8.13)$$

$$\Delta G_a = -RT \left(\frac{V_g^a T_c \rho}{273} \right) \quad (8.14)$$

où ρ et T_c sont la masse volumique du PDMS et la température de la colonne, respectivement.

8. 4. Résultats et discussion

Dans une première étape, on a étudié les interactions d'un mélange binaire formé d'un soluté et d'un solvant. Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, l'étude a été portée sur les interactions d'un constituant en présence de l'autre dans un système ternaire formé de deux solutés (molécules sondes) et d'un solvant (polymère).

Les tableaux 8.1 et 8.2 regroupent les grandeurs thermodynamiques relatives à ces systèmes (PDMS/cyclohexane, PDMS/*n*-butanol, PDMS/*n*-butanol/cyclohexane) et (PDMS/toluène, PDMS/*n*-butanol, PDMS/*n*-butanol/toluène).

Tableau 8.1 : Résultats pour les molécules sondes cyclohexane et *n*-butanol

Système binaire					Système ternaire			
	Cyclohexane		<i>n</i> -Butanol		Cyclohexane		<i>n</i> -Butanol	
T (°C)	40	100	40	100	40	100	40	100
Vg (ml/g)	125,63	55,69	115,80	48,20	129,66	54,36	134,1	67,30
Γ^∞	2,25	1,20	5,80	3,60	2,10	1,35	4,98	3,51
χ_{12}^∞	-0,19	-0,81	0,75	0,28	-0,25	-0,69	0,60	0,25
ΔH_a (kJ/mole)	-6,31	-6,31	-3,46	-3,46	-8,52	-8,52	-3,63	-3,63
ΔG_a (kJ/mole)	-12,88	-13,37	-12,78	-12,92	-12,96	-13,30	-13,05	-13,96

Tableau 8.2 : Résultats pour les molécules sondes toluène et *n*-butanol

Système binaire					Système ternaire			
	Toluène		<i>n</i> -Butanol		Toluène		<i>n</i> -Butanol	
T (°C)	40	100	40	100	40	100	40	100
Vg (mL/g)	170,35	68,20	115,80	48,20	165,30	65,60	133,10	66,40
γ^∞	4,52	2,13	5,80	3,60	4,80	2,16	5,88	3,25
χ_{12}^∞	0,50	-0,24	0,75	0,28	0,56	-0,22	0,77	0,18
ΔH_a (kJ/mole)	-8,69	-8,69	-3,46	-3,46	-7,85	-7,85	-3,63	-3,63
ΔG_a (kJ/mole)	-13,67	-14,00	-12,78	-12,92	-13,60	-13,88	-13,03	-13,91

A première vue, les résultats (tableaux 8.1 et 8.2) montrent que le volume de rétention et le paramètre d'interaction diminuent avec l'augmentation de la température. C'est alors qu'une meilleure résolution des pics chromatographiques est obtenue lorsque les deux molécules sondes présentent un écart important dans leurs V_g ou leurs γ^∞ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus lors des tests de gonflement du PDMS pour ces molécules (chapitres 4). Un taux de gonflement élevé traduit une meilleure diffusion de la molécule dans le matériau. Il a été précédemment démontré que le cyclohexane et le

toluène sont les molécules qui diffusent le mieux dans le PDMS, le *n*-butanol ne diffusent que faiblement.

Aussi les enthalpies et les énergies libres d'adsorption déterminées à partir des pentes des courbes $\ln V_g = f(1/T)$ et moyennant les relations 8.13 et 8.14. Les valeurs illustrées sur les tableaux ci-dessus fournissent des renseignements sur le comportement du PDMS vis-à-vis des différents constituants de la microémulsion.

Les enthalpies d'absorption du cyclohexane et du toluène sont plus négatives que celles du *n*-butanol quelque soit le système (binaire ou ternaire), ceci est en bon accord avec les résultats de sorption du PDMS, ce dernier gonfle mieux dans le cyclohexane et le toluène et très faiblement dans le *n*-butanol.

Les énergies d'adsorption pour les différentes molécules sondes fluctuent entre -12,78 et -14 kJ/mole, l'élévation de la température de 40 à 100°C ne provoque pas une très grande variation dans les énergies libres d'absorption et ceci dans les deux systèmes binaire ou ternaire.

Par contre, à travers les résultats illustrés par les figures 8.2 à 8.4, on remarque que les courbes qui correspondent aux deux sondes injectées divergent dans le domaine des températures basses et ceci quelque soit le mode d'injection. En effet, une bonne résolution des pics chromatographiques est obtenue dans cette plage de températures. Cette constatation est corroborée par les résultats de la pervaporation, car si on assimile la phase stationnaire à la membrane et les molécules sondes à la charge, une meilleure sélectivité (séparation) est produite aux basses températures.

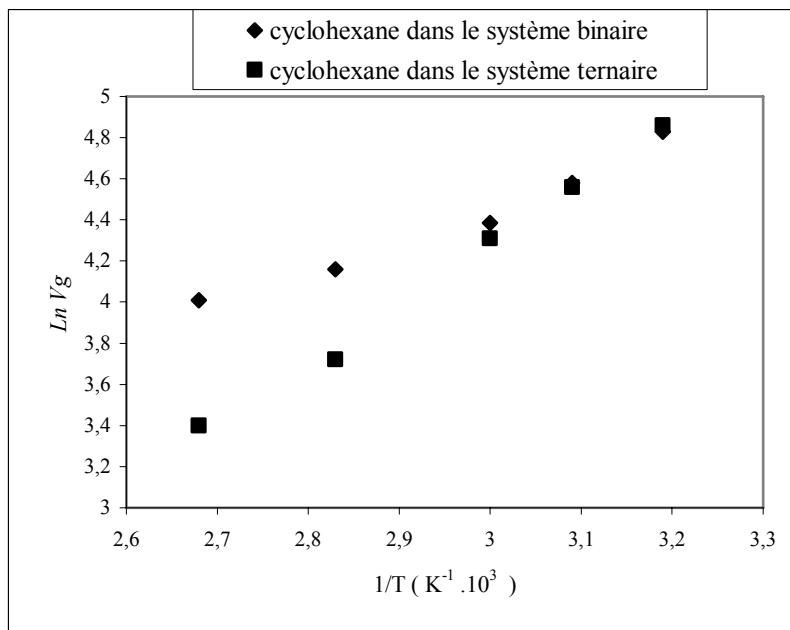


Figure 8. 2 : Variations de $\ln V_g$ en fonction de l'inverse de la température (cyclohexane seul et en mélange avec le *n*-butanol)

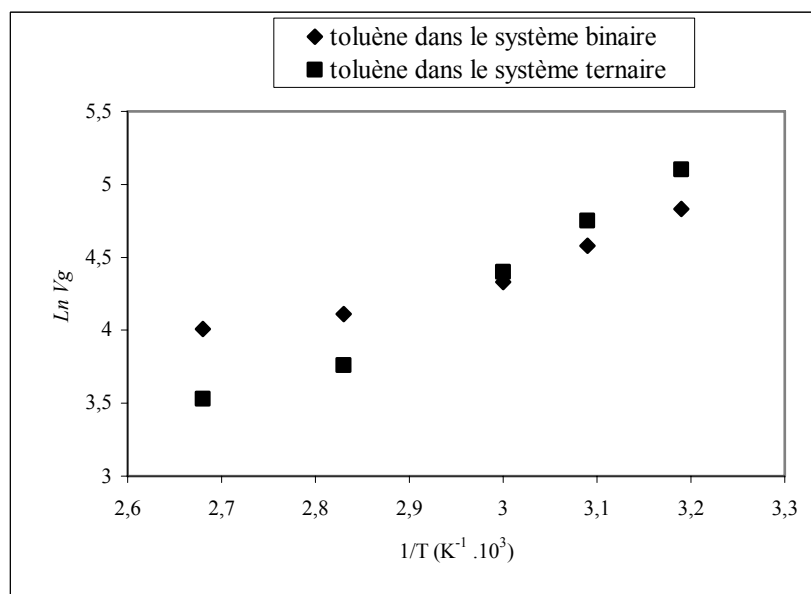


Figure 8. 3 : Variations de $\ln V_g$ en fonction de l'inverse de la température (toluène seul et en mélange avec le *n*-butanol).

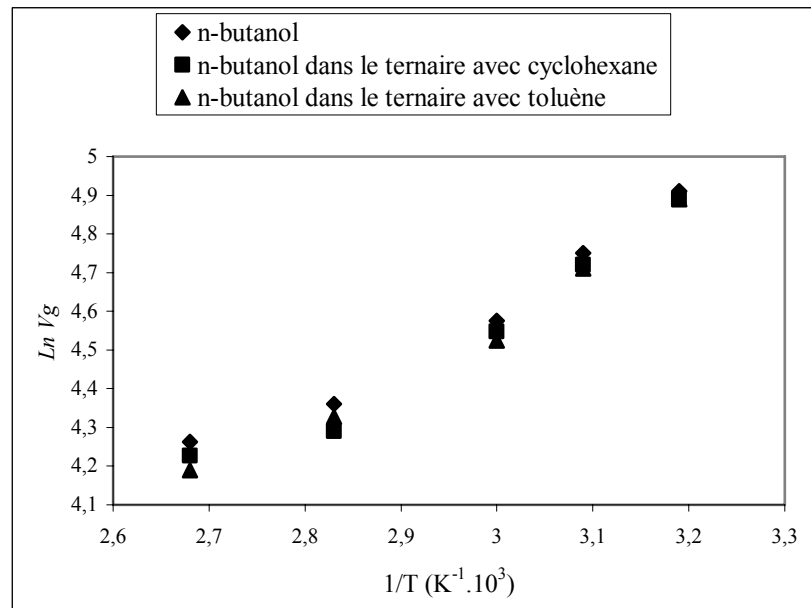


Figure 8. 4 : Variations de $\ln V_g$ en fonction de l'inverse de la température (*n*-butanol seul et en mélange avec le cyclohexane et toluène)

La vitesse de diffusion la plus importante est obtenue à la température la plus élevée, ceci traduit l'augmentation de la mobilité des chaînes du polymère, favorisant ainsi un glissement plus rapide des molécules sondes à travers la matrice polymère. Ce fait explique également l'augmentation du flux transmembranaire.

Les résultats obtenus en termes de V_g et γ^∞ montrent que, pour qu'une membrane soit performante en termes d'enrichissement du pervaporat, il faut que l'écart entre les valeurs de V_g des deux constituants du mélange soit important.

En revanche, pour qu'une membrane soit performante en terme de flux transmembranaire, il faut que l'écart entre les valeurs de γ^∞ des deux constituants soit le plus faible possible.

Le coefficient d'activité à dilution infinie γ^∞ semble traduire ici beaucoup plus la variation du flux transmembranaire que l'enrichissement du pervaporat. Ceci paraît évident si on se réfère aux conditions de travail. Ainsi, une meilleure sélectivité du perméat suppose, entre autres, que les interactions spécifiques du type soluté 1-soluté 2 soient les plus faibles possibles par rapport à celles du soluté *i*-polymère. Cette condition est respectée en perméation gazeuse, c'est-à-dire lorsque la charge à traiter (mélange) se trouve en phase vapeur (interactions soluté 1-soluté 2 négligeables).

Dans la plupart des chromatogrammes obtenus, les courbes correspondantes sont pratiquement superposables, et ceci quelque soit le mode d'injection (mélange ou espèces

chimiques séparées). Ceci indique l'absence d'interactions du type sonde –sonde quand le mélange de sondes est injecté sous forme de vapeurs. En effet, les molécules produisent des interactions entre elles lorsque ces dernières sont proches l'une de l'autre, c'est-à-dire à l'état condensé (liquide). Les figures 8.5, 8.6 et 8.7 qui illustrent les variations des coefficients d'activité γ^∞ en fonction de la température pour les différentes molécules sondes dans les systèmes binaires et ternaires montrent clairement que les γ^∞ diminuent avec l'élévation de la température et ceci quelquesoit le système (binaire ou ternaire) et quelquesoit la molécule sonde, il a été aussi constaté dans la figure 8.5 que les coefficients d'activités du *n*-butanol dans le système binaire avec le cyclohexane ou avec le toluène sont pareilles ; les valeurs extrêmes sont de 5,80 à une température de 40°C et 3,60 à 100°C. Dans le système ternaire, on assiste à une variation dans les valeurs de γ^∞ , pour le système avec cyclohexane, les coefficients d'activité sont de 4,98 et 3,51 respectivement à 40 °C et 100°C alors que pour les mêmes températures respectives, les γ^∞ sont de 5,88 et 3,25. Ceci peut être dû au comportement du PDMS avec les molécules et les interactions qu'il manifeste en présence des molécules sondes.

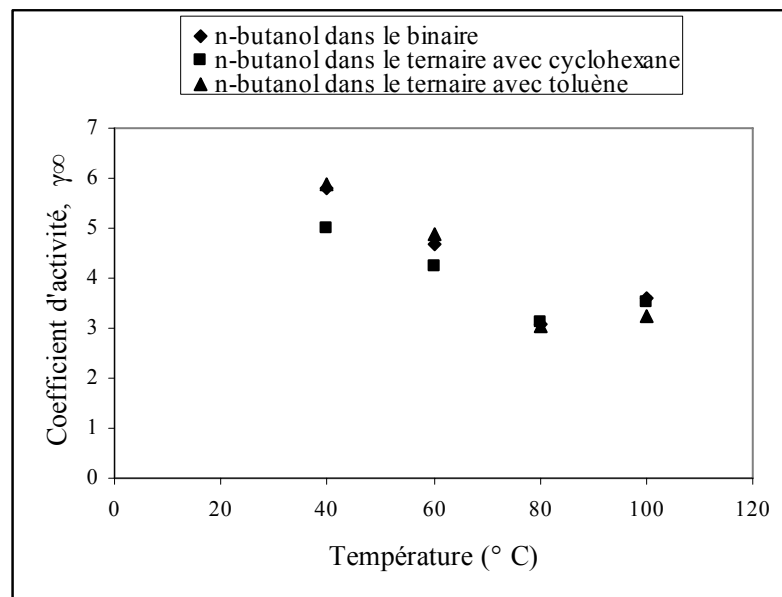


Figure 8.5 : Variations du coefficient d'activité γ^∞ du butanol en fonction de la température

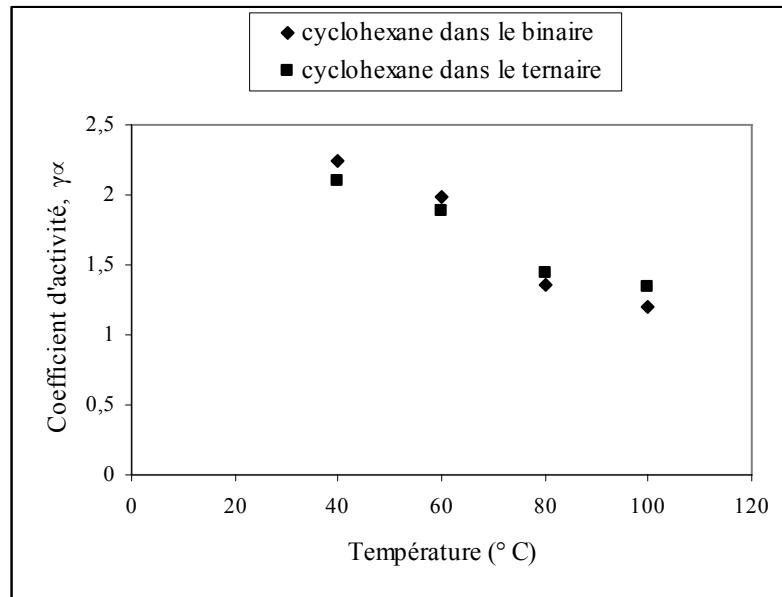


Figure 8.6 : Variations du coefficient d'activité γ^∞ du cyclohexane en fonction de la température

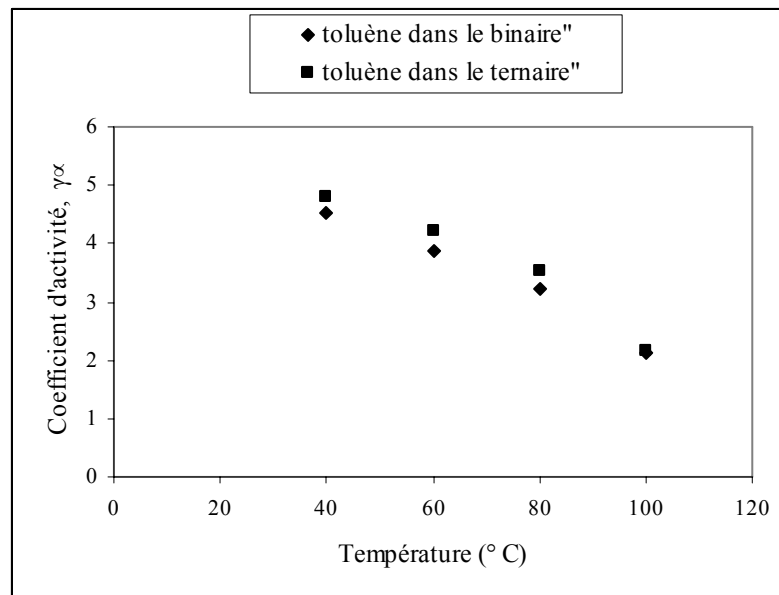


Figure 8.7 : Variations du coefficient d'activité γ^∞ du toluène en fonction de la température

La chromatographie en phase gazeuse inverse semble très adéquate pour l'interprétation des phénomènes de transfert de matière en pervaporation, car les deux techniques sont gérées par un mécanisme de sorption-diffusion-désorption.

Partant de ce principe, il s'avère qu'un soluté diffuse mieux ou encore se faufile plus vite à travers les chaînes polymères lorsqu'il est doué d'une meilleure affinité avec ces dernières. En termes thermodynamiques, la solvation des chaînes macromoléculaires est d'autant plus meilleure lorsque ΔG^m et γ^∞ sont faibles.

Pour qu'un polymère soit le plus soluble possible dans un solvant, il faut que l'écart entre leurs propres paramètres de solubilité $\Delta\delta$ soit le plus faible possible. Selon de nombreux auteurs [115], la solubilité est liée directement à l'affinité : un polymère est soluble dans un solvant lorsqu'il est doué d'une affinité avec ce dernier.

De ce fait, nous pouvons alors classer les affinités des constituants de nos mélanges vis-à-vis de PDMS ($\delta = 7,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) comme suit :

Cyclohexane ($\delta = 8,2$) > toluène ($\delta = 8,9$) > *n*-butanol ($\delta = 11,4$)

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus avec les tests de gonflement obtenus précédemment. Si l'affinité polymère –solvant est un facteur prédominant intervenant dans le mécanisme de transfert de matière dans les deux techniques (chromatographie en phase gazeuse inverse et pervaporation), nous constatons à première vue que l'ordre précédent semble être en bon accord avec celui obtenu pour les coefficients d'activité correspondants.

Il est donc clair que lorsqu'une membrane est en contact avec deux solutés, elle extrait sélectivement celui qui solvate le mieux les chaînes du polymère qui la constitue.

L'écart entre les paramètres de solubilité est relié aux paramètres d'interaction, et donc plus le paramètre χ_{12}^∞ caractérisant un couple soluté-polymère, est petit plus le polymère a une meilleure affinité pour ce soluté et, par conséquent, plus il sera extrait sélectivement. Ces faits sont en parfaite concordance avec nos résultats et expliquent ainsi le bon gonflement du PDMS dans le cyclohexane et le toluène.

8. 5. Conclusion

La chromatographie en phase gazeuse inverse fournit des informations incontournables dans l'interprétation des phénomènes thermodynamiques appliqués à l'extraction de solutés volatils par membranes (pervaporation). Ainsi, une meilleure sélectivité est obtenue lorsque l'écart des Vg et de γ^∞ des deux constituants du mélange est le plus grand, alors qu'un flux transmembranaire plus important est obtenu quand l'écart est plus faible.

Un coefficient d'activité plus faible indique une meilleure affinité entre le polymère et la molécule sonde. L'élévation de la température favorise l'augmentation du flux transmembranaire au détriment de la sélectivité.

De tels résultats peuvent être exploités en pervaporation pour le choix du matériau membranaire par comparaison des paramètres d'interaction et des grandeurs thermodynamiques.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans le prolongement des avancées technologiques enregistrées au cours de ces dernières années, il est possible d'identifier les nouveaux verrous, donc de prévoir quelques sujets qui vont faire l'objet de travaux de recherche-développement, générateurs de progrès futurs. Dans ce contexte et afin de résoudre quelques problèmes liés à la forte stabilité des microémulsions, donc aux difficultés pour extraire un des composés de ce mélange complexe par les techniques de séparation existantes, nous avons réalisé cette étude qui consiste en l'utilisation d'une des technologies à membranes denses : la pervaporation.

Mettant à profit les résultats de la littérature qui montrent l'intérêt tout particulier des matériaux filmogènes tels que le polydiméthylsiloxane pour l'extraction des composés organiques et l'alcool polyvinylique pour la déshydratation des mélanges eau-solvants organiques, nous avons porté notre choix sur ces deux polymères. A cet effet, des modifications de structures ont été réalisées afin d'améliorer les performances de séparation.

Vu la diversité des paramètres opératoires pouvant influencer l'opération de séparation, nous nous sommes placés dans le cadre du modèle de transfert généralement admis qui consiste à postuler que le passage des constituants du mélange liquide s'effectue par une suite de trois processus élémentaires qui sont la sorption préférentielle d'une espèce à la face amont de la membrane, la diffusion différenciée des solutés à travers la partie dense du matériau suivie de leur désorption à la face aval du film membranaire.

Une partie préliminaire de cette étude a été consacrée à la formulation des microémulsions. Le choix des compositions s'est fondé sur l'établissement des diagrammes de phases pseudo-ternaires. En plus de la transparence qui justifie du point de vue macroscopique l'existence des microémulsions, les méthodes physico-chimiques et rhéologiques nous ont permis de caractériser les mélanges formulés. En effet, grâce à des

méthodes physico-chimiques (conductimétrie, méthode des colorants et papier filtre), le type de microémulsion, huile dans eau ou eau dans huile, a été identifié. La nanogranulométrie et la spectroscopie acoustique nous ont permis de déterminer respectivement la taille des gouttelettes dispersées dans la phase continue et de mettre en évidence la stabilité des mélanges. Cette dernière a été aussi prouvée par la rhéologie par la vérification de leur comportement Newtonien.

Le fil conducteur de notre étude est essentiellement l'extraction d'une des phases de la microémulsion à travers une membrane dense de polymère. Par des tests de sorption dans différents solvants, les composés organiques, cyclohexane et toluène, apparaissent comme des candidats prometteurs pour diffuser à travers le PDMS. Il en est de même pour l'eau à travers le PVA. Néanmoins l'utilisation de ce dernier matériau comme membrane de pervaporation nécessite des traitements préalables et des changements dans sa structure.

D'une manière générale, on peut s'attendre à ce qu'une modification des propriétés physiques de la membrane fasse évoluer ses caractéristiques en pervaporation dans un sens prévisible. L'alcool polyvinylique est connu par sa grande solubilité dans l'eau ; l'augmentation de sa résistance à l'eau par réticulation a fait partie du travail réalisé. A cet effet, nous avons utilisé différentes méthodes de réticulation : par rayonnement, par effet thermique et enfin par traitement chimique. Cette étude nous a permis de faire certaines remarques : en particulier, l'augmentation du taux de cristallinité ou du degré de réticulation conduit plutôt à une diminution du nombre de groupements hydroxyle actifs dans une membrane en alcool polyvinylique et par conséquent entraîne l'augmentation de la sélectivité pour l'eau. La réticulation par traitement chimique semble être la meilleure voie pour l'obtention des membranes de pervaporation plus performantes. En effet, l'introduction des groupements carboxyliques de l'acide maléique sur le PVA a donné des membranes ayant des performances globales intéressantes. Aussi, l'utilisation des micro-ondes comme nouveau moyen de traitement thermique ouvre un axe de recherche méritant une étude plus approfondie. L'étude des performances des membranes hydrophiles en PVA réticulées pour la déshydratation des mélanges azéotropiques eau-éthanol et eau-acide acétique a conduit à les utiliser pour l'extraction de la phase aqueuse des microémulsions riches en eau (système eau-cyclohexane-SDS- *n*-butanol).

D'autre part, des membranes hydrophobes en PDMS ont été utilisées pour l'extraction de la phase organique des microémulsions, à savoir le cyclohexane et/ou le toluène, riches en phase organique. Les résultats ont montré que l'extraction d'un volume déterminé de soluté préférentiellement transféré se manifeste par l'apparition d'un trouble en amont de la membrane : ce phénomène annonce le désordre dans le mélange et par conséquent le cassage. Les conditions opératoires optimisées pour une bonne séparation des deux systèmes étudiés sont une température de 45°C, une durée de traitement de 3h et un taux de réticulation de 1% de la membrane de PDMS ; le choix de ce dernier facteur est dicté par le fait que l'augmentation du taux de réticulation entraîne d'une part un abaissement du flux et un accroissement du facteur d'enrichissement par réduction du volume libre dans le réseau. De plus, l'analyse des résultats montre que le PDMS possède une affinité plus élevée pour le cyclohexane comparativement au toluène. Il en découle que la structure, la nature, la taille et la volatilité des molécules qui diffusent sont les paramètres cruciaux qui régissent les phénomènes de transfert entre les chaînes macromoléculaires.

Le vaste domaine des microémulsions a conduit à généraliser ce protocole à d'autres mélanges. A cet effet, l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'alcool utilisé comme cotensioactif dans la formulation a été examinée. D'une part, le PDMS gonfle mieux dans le *n*-hexanol comparativement au *n*-propanol. D'autre part, l'étude du cassage des microémulsions pour ces mélanges a montré que, pour une composition donnée, le flux de pervaporat va de pair avec l'augmentation du nombre de carbones du cotensioactif au détriment du facteur d'enrichissement, donc de la qualité de la séparation. Ce résultat, très satisfaisant en terme de séparation avec le *n*-propanol, ne convient pas trop aux artisans de la formulation ; avec ce cotensioactif, le domaine d'existence des régions W IV est rétréci, ce qui limite l'utilisation de telles microémulsions.

L'application de la pervaporation à un cas pratique, à savoir le traitement des rejets de fluides de coupes, semble très prometteur pour la préservation de l'écosystème ; néanmoins, les faibles flux obtenus sont loin de satisfaire les traiteurs d'eau. Toutefois, le développement observé dans la science des matériaux pour la mise au point de nouvelles membranes permettant des flux assez élevés peut amener à mettre en œuvre cette technique dans le sens du choix d'autres membranes plus adéquates, soit pour l'extraction de la phase organique, soit pour un traitement ultérieur du rétentat. Cela pourrait faciliter la récupération des tensioactifs pour d'autres utilisations et la résolution des problèmes de

rejets des industries mécaniques et métallurgiques qui se trouvent confrontées au non-respect de la réglementation environnementale en vigueur.

Dans la dernière étape de cette étude, l'interprétation des phénomènes de transfert de matière par pervaporation au moyen de la chromatographie en phase gazeuse inverse a pu amener à trouver une certaine analogie entre ces deux techniques. A cet effet, la phase stationnaire de la colonne chromatographique est assimilée à la membrane de pervaporation et la molécule sonde au soluté. Ainsi, une meilleure sélectivité est obtenue lorsque l'écart des volumes de rétention spécifiques (V_g) et des paramètres de solubilité des deux constituants du mélange est le plus grand et un flux transmembranaire plus important est obtenu avec l'écart entre les deux constituants du mélange le plus faible.

Un coefficient d'activité plus faible indique une meilleure affinité entre le polymère et la molécule sonde et l'élévation de la température favorise l'augmentation du flux transmembranaire au détriment de la sélectivité. La chromatographie en phase gazeuse inverse pourrait être un outil capable de donner des informations incontournables sur le choix du polymère pour une séparation donnée.

Bien que seuls quelques systèmes de microémulsions aient été formulés, l'étude de leur passage par pervaporation a montré la relation entre la structure des membranes et des solvants adsorbés et les propriétés de perméation. De nettes tendances ont alors été dégagées. Ainsi, de fortes interactions polymère-solvant (quantifiées par le paramètre χ de Flory-Huggins) donneront une meilleure sélectivité grâce à une structure et à une organisation des chaînes polymères appropriées, ce qui aboutira à une meilleure perméabilité. Ces tendances peuvent servir de guides dans le choix des matériaux et des méthodes de traitement pour obtenir de bonnes membranes de pervaporation afin d'envisager d'autres séparations. En termes de perspectives, il faudrait aussi approfondir les études dans deux axes :

1- La conception et la mise à profit des propriétés mécaniques et filmogènes de polymères pour créer des membranes composites à couche active très fine avec des propriétés pervaporatives plus intéressantes.

2- La formulation de systèmes renfermant des composés de classes chimiques différentes et la comparaison entre leurs mécanismes de transfert par une étude systématique détaillée.

3- L'application de la pervaporation dans des domaines plus pratiques où la stabilité des microémulsions cause un problème pour l'isolement de composés solubilisés dans le mélange et limite leur utilisation et leur expansion dans différents secteurs.

Nom du document : thèse partie 2
Répertoire : D:
Modèle : C:\Documents and Settings\Administrateur\Application
Data\Microsoft\Modèles\Normal.dot
Titre : CHAPITRE 1
Sujet :
Auteur : LGC - UMR 5503
Mots clés :
Commentaires :
Date de création : 20/04/2006 19:35:00
N° de révision : 102
Dernier enregistr. le : 06/01/2007 20:30:00
Dernier enregistrement par : LGC - UMR 5503
Temps total d'édition : 5 685 Minutes
Dernière impression sur : 10/02/2007 10:52:00
Tel qu'à la dernière impression
Nombre de pages : 138
Nombre de mots : 34 928 (approx.)
Nombre de caractères : 192 105 (approx.)

APPENDICE A

DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE

1. Indice d'ester

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

1. 1. Mode opératoire

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 décimolaire de KOH en présence de quelques gouttes de phénolphthaléine. Le volume V_b est déterminé au point d'équivalence.

b-Facteur de normalité F :

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

$$F = \frac{m}{122.12 \times V \times 0.1}$$

Avec :

m : la masse de l'acide benzoïque en mg

V : le volume de la solution 0.1N de KOH

c-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 :

$$IE = \frac{(V_m - V_b)}{m} \times 56.1 \times 0.2 \times F$$

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

2. Taux d'acétyle résiduel

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

$$AC = IE \times 0.0767$$

Avec AC le taux d'acétyle résiduel en moles

3. Taux d'hydrolyse :

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

$$H_y = \frac{100 - 0.1535 \times IE}{100 - 0.0749 \times IE} \times 100$$

Avec H_y le taux d'hydrolyse en % moles

APPENDICE B
TABLEAUX DES COMPOSITIONS DES MICROEMULSIONS

Tableau A1 : compositions des microémulsions délimitant les courbes de démixtions du diagramme de phase du système (eau-cyclohexane-n-butanol et SDS) ; m=2g ; %mass

Eau		Cyclohexane		Tensioactif/cotensioactif=1/2	
%	masse(g)	%	Masse(g)	%	masse(g)
88,23	1.7646	1.54	0.0308	10.23	0.2046
85.63	1.7126	3.82	0.0764	10.55	0.2110
79.50	1.5900	7.00	0.1400	13.50	0.2700
70.50	1.4100	12.50	0.2500	17.00	0.3400
76.00	1.5200	4.50	0.0900	19.50	0.3900
63.37	1.2674	16.74	0.3348	19.85	0.3978
57.65	1.1530	21.21	0.4242	21.14	0.4228
52.35	1.0470	26.50	0.5300	21.15	0.4230
47.00	0.9400	31.00	0.6200	22.00	0.4400
42.00	0.8400	36.50	0.7300	21.50	0.4300
36.50	0.7300	42.00	0.8400	21.50	0.4300
33.50	0.6700	45.50	0.9100	21.00	0.4200
33.00	0.6600	45.00	0.9000	22.00	0.4400
23.00	0.4600	60.00	1.2000	17.00	0.3400
03.50	0.0700	84.00	1.6800	12.50	0.2500
01.00	0.0200	87.00	1.7400	12.00	0.2400
11.00	0.2200	08.00	0.1600	81.00	1.6200
10.00	0.2000	15.00	0.3000	75.00	1.5000
22.00	0.4400	62.00	1.2400	16.00	0.3200
24.50	0.4900	55.50	1.1100	20.00	0.4000
23.00	0.4600	1.16	0.0232	75.84	1.5168
21.47	0.4294	3.00	0.0600	75.53	1.5106
20.00	0.4000	6.35	0.1270	73.65	1.4730
7.00	0.2600	14.00	0.2800	69.00	1.3800
13.00	0.2600	21.00	0.4200	66.00	1.3200
13.00	0.1864	30.50	0.6100	56.50	1.1300

09.36	0.1464	41.50	0.8300	49.18	0.9836
07.32	0.1464	52.00	1.0400	40.68	0.8136
06.65	0.1330	61.50	1.2300	31.85	0.6370
04.00	0.0800	79.00	1.5800	17.00	0.3400
03.78	0.0756	81.00	1.6200	15.22	0.3044
06.50	0.1300	32.00	0.6400	61.50	1.2300
06.00	0.1200	40.00	0.8000	54.00	1.0800
04.00	0.0800	52.50	1.0500	43.50	0.8700
03.00	0.0600	58.00	1.1600	39.00	0.7800
02.50	0.0500	69.00	1.3800	28.50	0.5700

Tableau A2 : compositions des microémulsions délimitant les courbes de démixtions du diagramme de phase du système (eau-toluène-n-butanol et SDS) ; m=2g ; %mass

Eau		Toluène		Tensioactif/cotensioactif=1/2	
%	masse(g)	%	Masse(g)	%	masse(g)
95.00	1.9000	0.50	0.0100	4.50	0.0900
85.00	1.7000	3.00	0.0600	12.00	0.2400
80.00	1.6000	5.00	0.1000	15.00	0.3000
74.33	1.4866	7.45	0.1490	18.22	0.3644
70.00	1.4000	9.00	0.1800	21.00	0.4200
65.00	1.3000	12.50	0.2500	22.50	0.4500
60.04	1.2008	15.96	0.3192	24.01	0.4800
54.00	1.0800	19.00	0.3800	27.00	0.5400
50.00	1.0000	23.00	0.4600	27.00	0.5400
08.05	0.1700	73.06	1.4612	18.44	0.3688
11.00	0.2200	12.00	0.2400	77.00	1.5400
24.54	0.4908	20.00	0.4000	55.46	1.1092
17.00	0.3400	02.56	0.0510	80.44	1.6088
15.00	0.3000	04.00	0.0800	81.00	1.6200
14.50	0.2900	63.00	1.2600	22.50	0.4500
10.00	0.2000	17.00	0.3400	73.00	1.4600
10.01	0.2002	71.99	1.4398	18.00	0.3600
11.00	0.2200	20.00	0.4000	69.00	1.3800
13.70	0.2740	4.74	0.0948	81.56	1.6312
12.81	0.2562	67.25	1.3450	19.94	0.3988
41.40	0.8280	30.10	0.6020	28.50	0.5700
39.00	0.7800	31.00	0.6200	30.00	0.6000
35.00	0.7000	36.50	0.7300	28.50	0.5700
30.00	0.6000	31.50	0.6300	28.50	0.5700
25.00	0.5000	46.40	0.9280	28.60	0.5720
22.63	0.4526	47.41	0.9482	29.96	0.5992

19.00	0.3800	52.50	1.0500	28.50	0.5700
16.00	0.3200	57.00	1.1400	27.00	0.5400
03.50	0.0700	80.50	1.6100	16.00	0.3200
09.50	0.1900	65.00	1.3000	25.50	0.5100
07.00	0.1400	30.00	0.6000	63.00	1.2600
05.00	0.1000	50.00	1.0000	45.00	0.9000
03.00	0.0600	70.00	1.4000	27.00	0.5400
02.00	0.0400	80.00	1.6000	18.00	0.3600
11.50	0.2300	74.14	1.4828	14.36	0.2872
06.00	0.1200	36.50	0.7300	57.50	1.1500
07.00	0.1400	74.44	1.5488	15.56	0.3112
12.00	0.2400	5.00	0.1000	83.00	1.6600



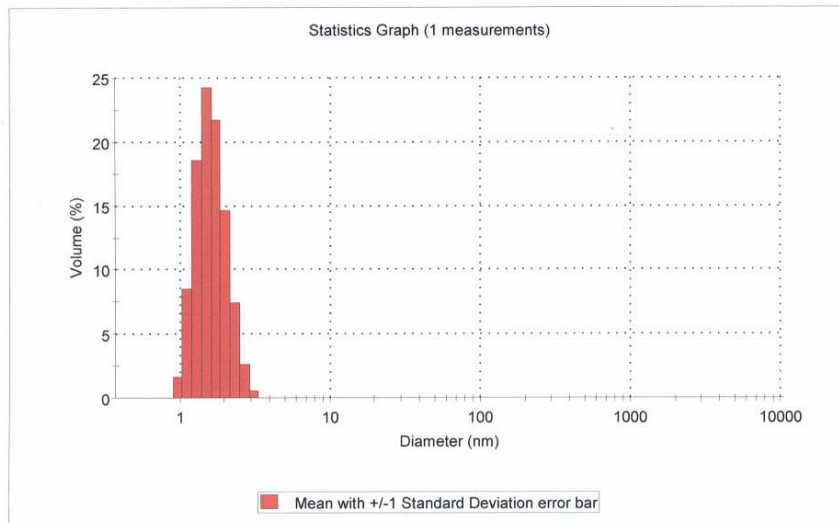
APPENDICE C
ANALYSE GRANULOMETRIQUE
PAR NANOSIZER

Size Statistics Report by Volume

Sample Details

Name: microemulsion toluène3%
 Filename: amel.dts Date and Time: 09 February 2005 09:56:28
 Operator: LGC SOP: toluène.sop

Size	Mean	Std Dev	Size	Mean	Std Dev	Size	Mean	Std Dev	Size	Mean	Std Dev
	% Volume	% Volume		% Volume	% Volume		% Volume	% Volume		% Volume	% Volume
0.4	0		5.615	0		78.82	0		1106	0	
0.4632	0		6.503	0		91.28	0		1281	0	
0.5365	0		7.531	0		105.7	0		1484	0	
0.6213	0		8.721	0.005887		122.4	0		1718	0	
0.7195	0		10.1	0.02223		141.8	0		1990	0	
0.8332	0		11.7	0.03632		164.2	0		2305	0	
0.9649	1.67		13.54	0.03491		190.1	0		2669	0	
1.117	8.472		15.69	0.022		220.2	0		3091	0	
1.294	18.6		18.17	0.008753		255	0		3580	0	
1.499	24.21		21.04	0.001703		295.3	7.181e-005		4145	0	
1.736	21.76		24.36	1.957e-005		342	4.541e-005		4801	0	
2.01	14.62		28.21	0		396.1	0.0001164		5560	0	
2.328	7.383		32.67	0		458.7	0.0001622		6439	0	
2.696	2.603		37.84	0		531.2	0.0001328		7456	0	
3.122	0.5188		43.82	0		615.1	6.084e-005		8635	0	
3.615	0.02848		50.75	0		712.4	1.201e-005		1e+004	0	
4.187	0		58.77	0		825	0				
4.849	0		68.06	0		955.4	0				





Size Diagnostics report

Sample Details

Name: microemulsion cyclohexane
Record: 6
SOP: cyclo2.sop
Material RI: 1.49
Filename: amel2.dts

Dispersant: Water
Dispersant RI: 1.33
Sample visc. (cP): 0.8872
Date and time: 03 March 2005 11:17:00

System

Temperature (°C): 25.0
Count rate (kcps): 205
Run duration (s): 10

Cell type: PCS8501
Meas. position (mm): 4.65
Attenuation index: 10

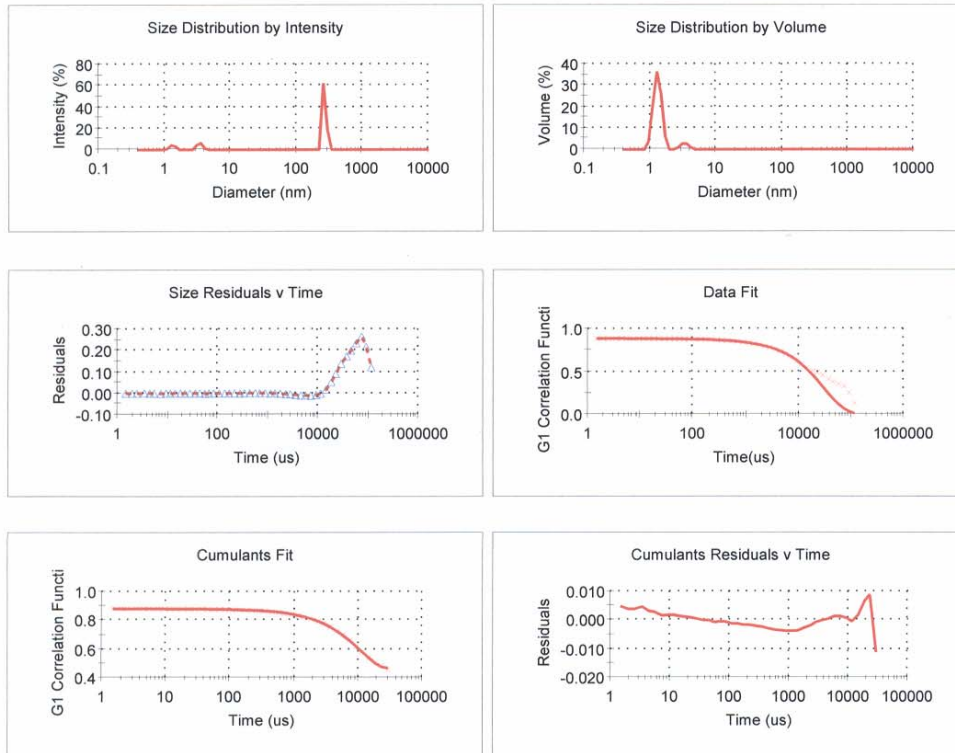
Results	Z-Average size (nm): 7478	Mean (nm)	% by intensity:	% by Volume:
	Polydispersity index: 0.797	Peak 1: 264.4	80	92
	D (0.... 1.146 nm	Peak 2: 3.5	11	7
	D (0.... 1.3... nm	Peak 3: 1.356	8	0
	D (0.... 1.807 nm			

Analysis parameters

Intercept: 0.9845
CPF: 2856

Cumulants auto first point: False
Cumulants cutoff: 0.1

Multimodal auto first point: 3
Multimodal lower size (nm): 1
Multimodal upper size (nm): 3000



APPENDICE D
RHEOGRAMMES DES MICROEMULSIONS
DU CHAPITRE 7

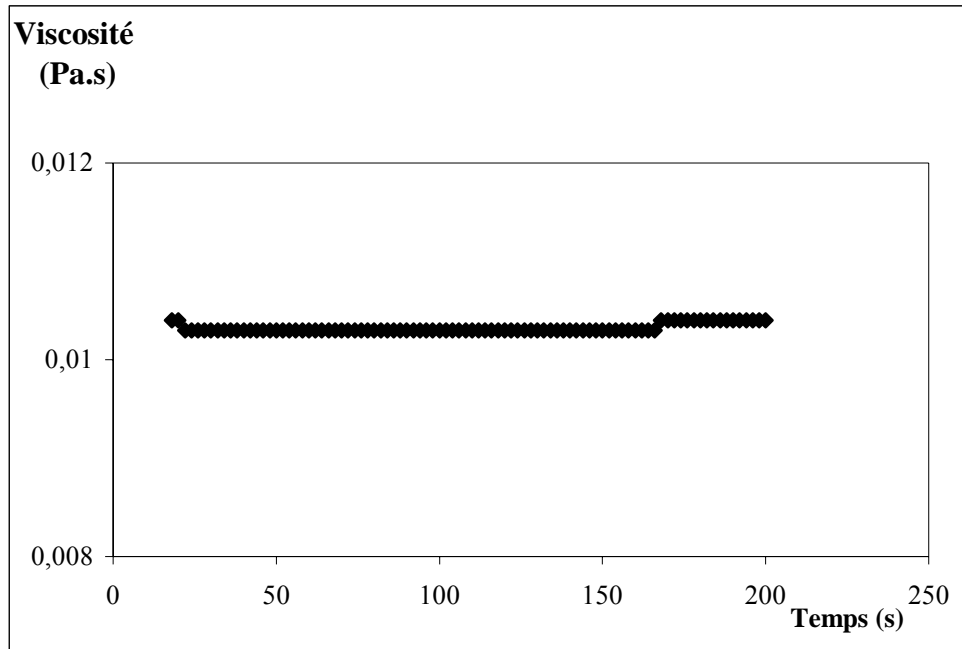


Figure D1 : Variation de la viscosité de la microémulsion 1 en fonction du temps pour le premier mois de stockage.

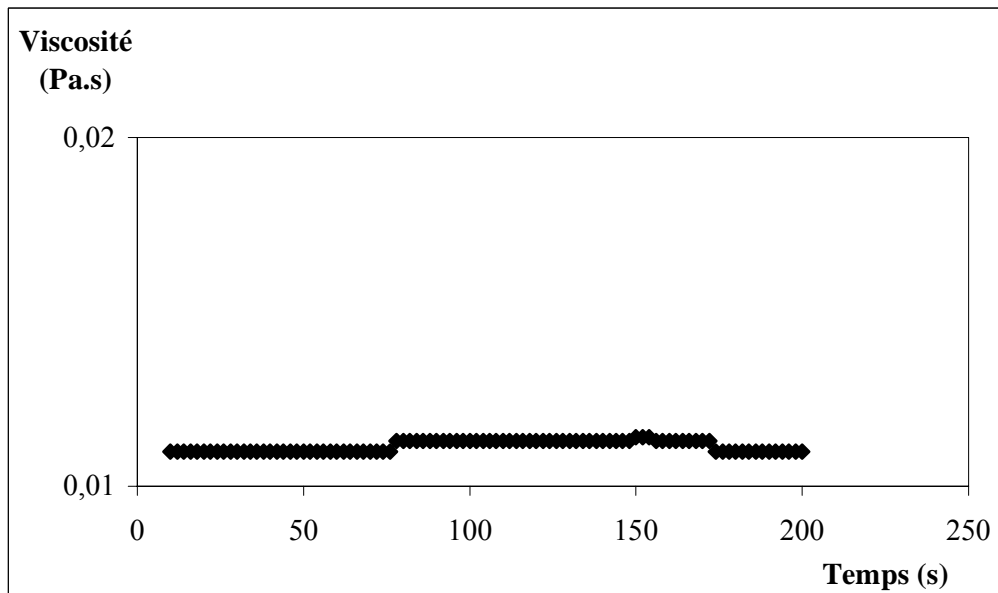


Figure D2 : Variation de la viscosité de la microémulsion 1 en fonction du temps pour le sixième mois de stockage.

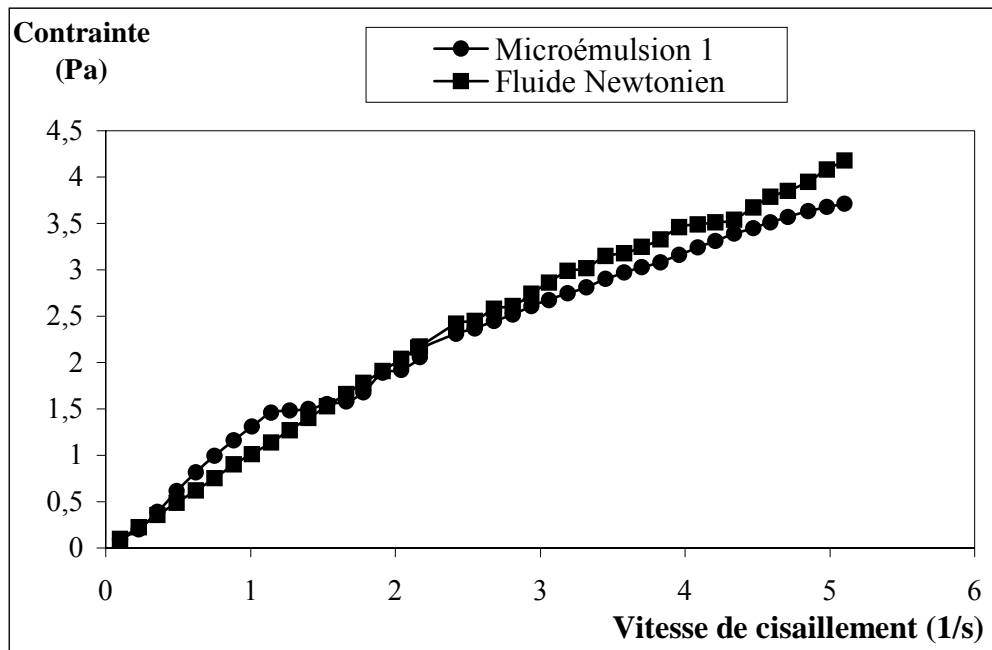


Figure D3 : Courbe d'écoulement de la microémulsion 1 dans le premier mois de stockage. R=0.89

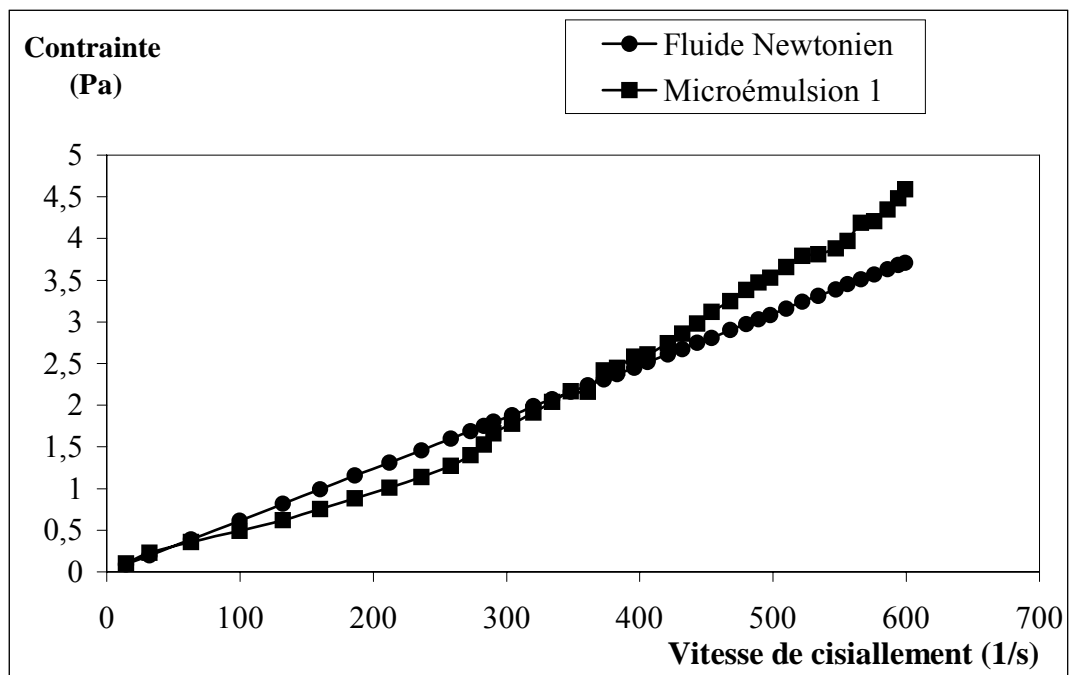


Figure D4 : Courbe d'écoulement de la microémulsion 1 dans le sixième mois de stockage. R=0.87

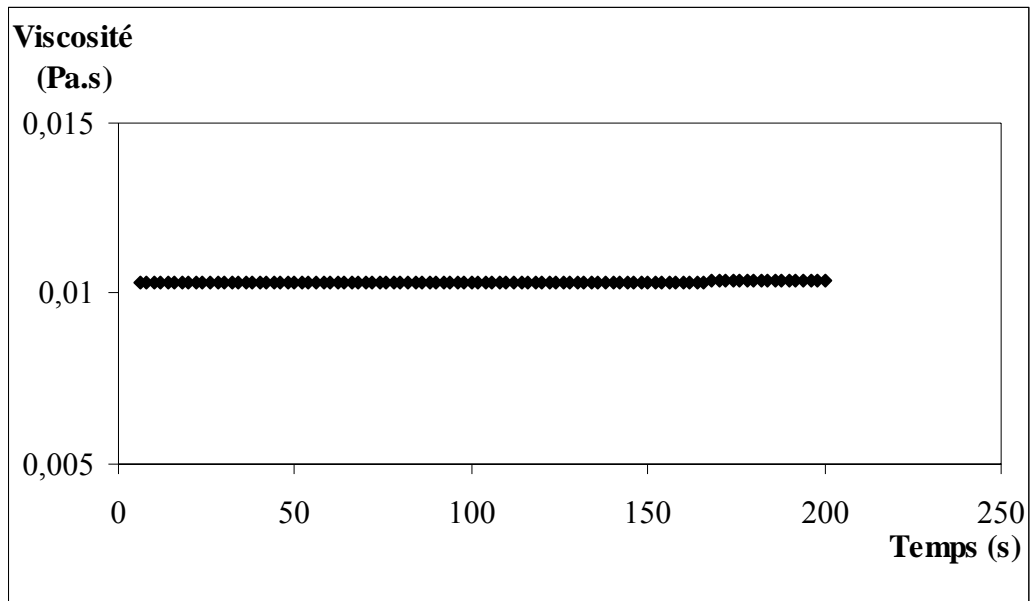


Figure D5 : Variation de la viscosité de la microémulsion 2 en fonction du temps pour le premier mois de stockage.

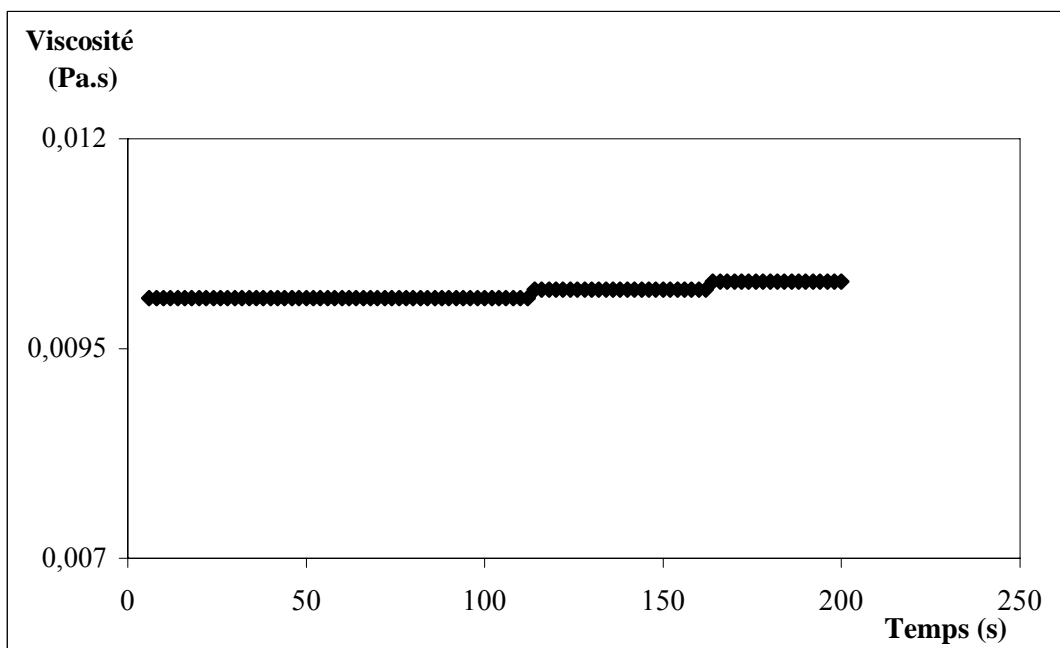


Figure D6 : Variation de la viscosité de la microémulsion 2 en fonction du temps pour le sixième mois de stockage.

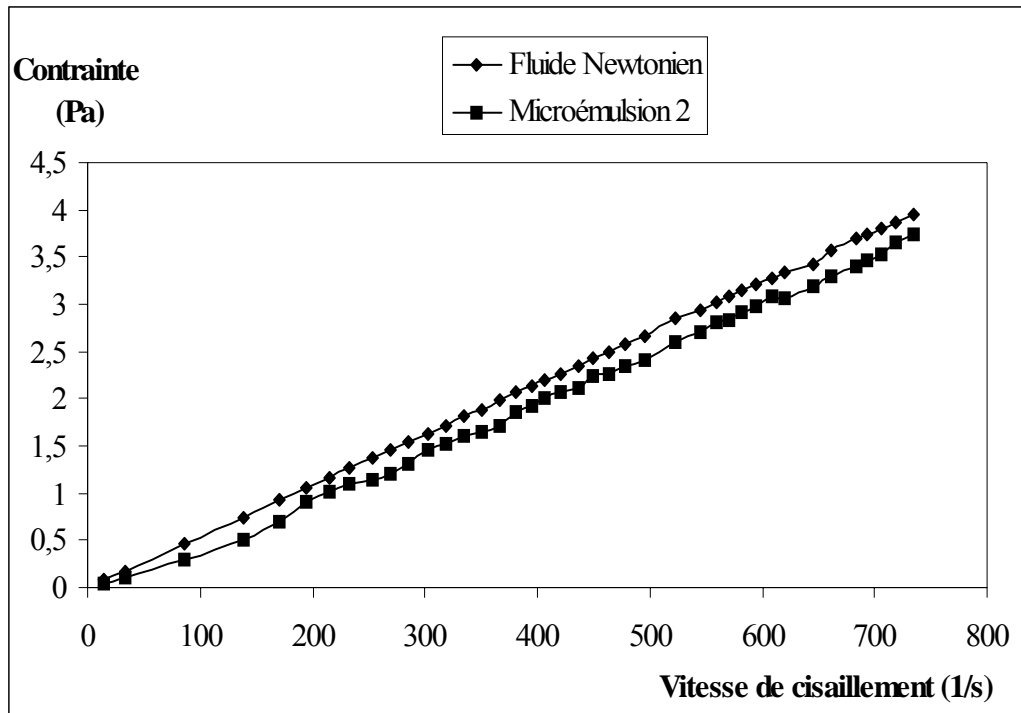


Figure D7 : Courbe d'écoulement de la microémulsion 2 dans le premier mois de stockage. R=0.94

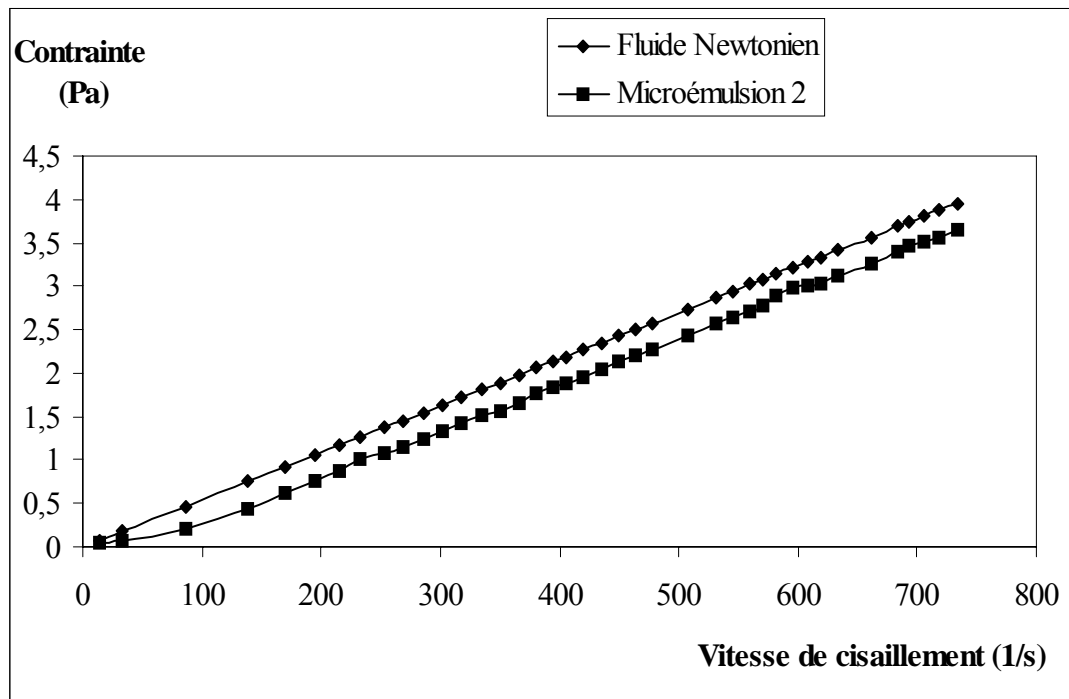


Figure D8 : Courbe d'écoulement de la microémulsion 2 dans le sixième mois de stockage. R=0.92.

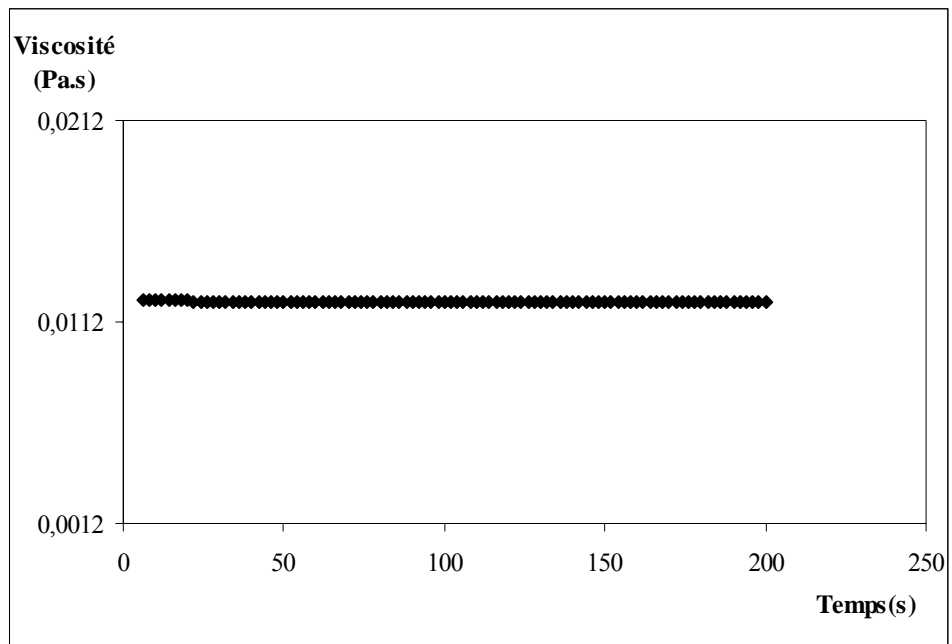


Figure D9 : Variation de la viscosité de la microémulsion 3 en fonction du temps pour le premier mois de stockage.

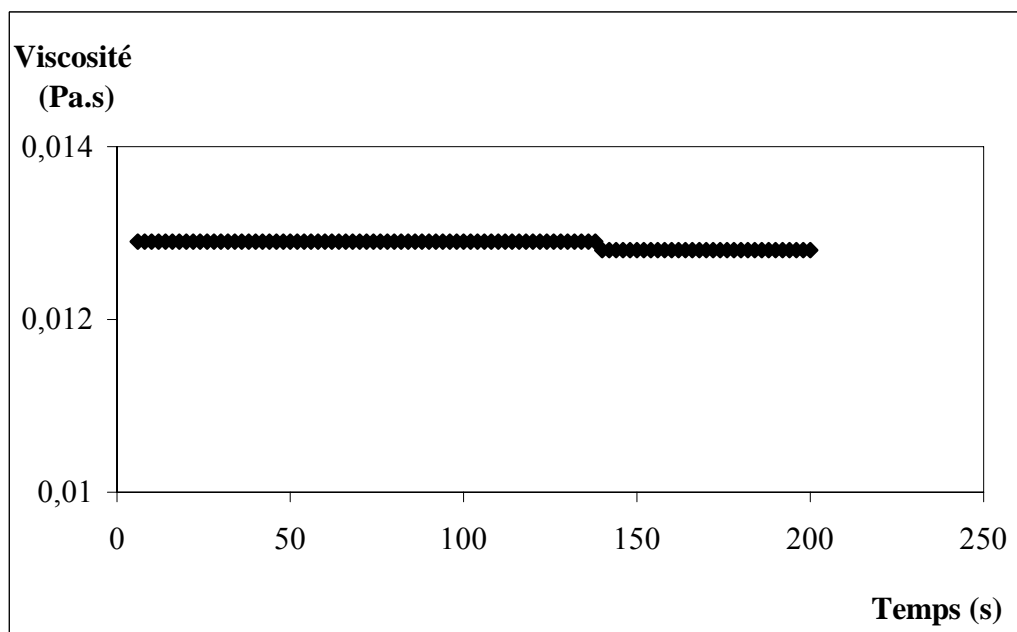


Figure D10 : Variation de la viscosité de la microémulsion 3 en fonction du temps pour le sixième mois de stockage.

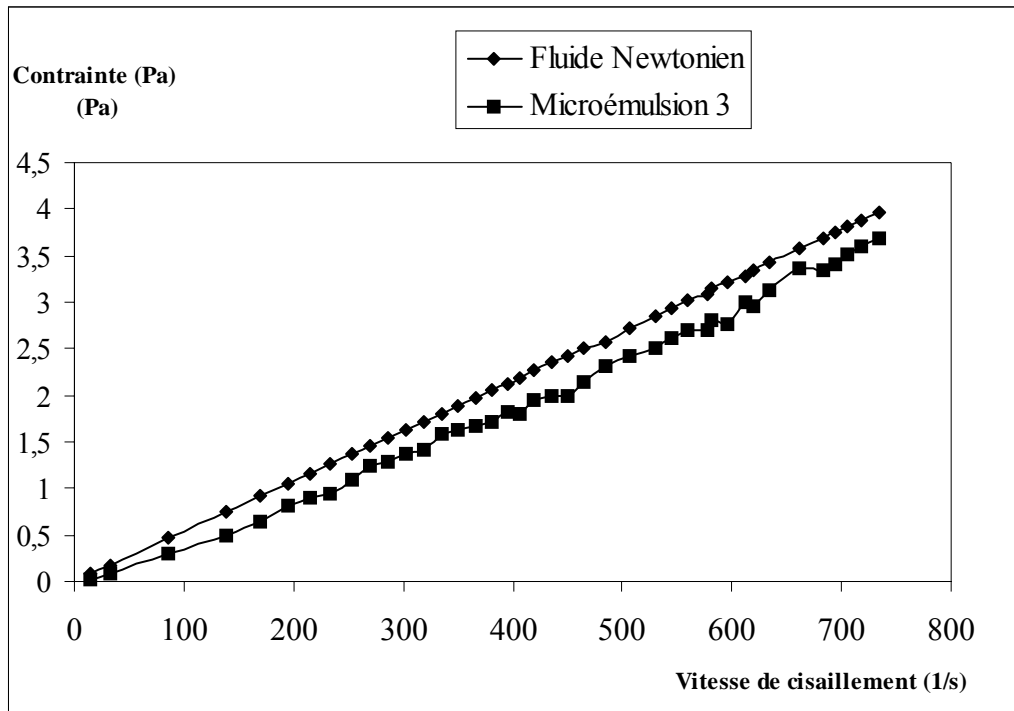


Figure D11 : Courbe d'écoulement de la microémulsion 3 dans le premier mois de stockage. $R=0.89$

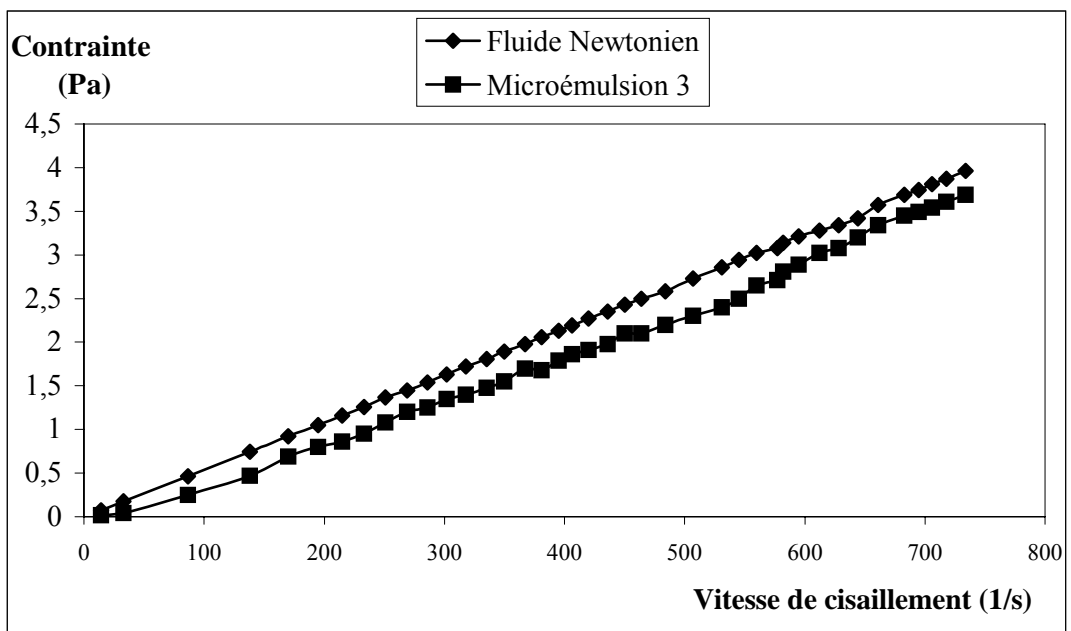


Figure D12 : Courbe d'écoulement de la microémulsion 3 dans le sixième mois de stockage. $R=0.90$.

APPENDICE E
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

AA	acide acrylique
APA	acide polyacrylique
C_i	concentration de l'espèce i (moles/l)
C_j	concentration de l'espèce j (moles/l)
CoTA	cotensioactif
d	diamètre
E	energie d'activation (J/mole)
F_i	force motrice responsable du transfert de l'espèce i
F_j	force motrice responsable du transfert de l'espèce j
J	flux global de pervaporation (kg/h.m ²)
K	coefficient de partage
m_f	masse de la phase stationnaire polymérique (g)
NBR	poly(butadiène-acrylonitrile)
P_0	pression atmosphérique (mmHg)
PA	polyamide
PAN	polyacrylonitrile
PB	polybutadiène
PC	polycarbonate
PDMS	polydiméthylsiloxanne
P_e	pression d'entrée du gaz vecteur (mmHg)
PEA	polyetheramide
PEHD	polyéthylène haute densité
P_{H_2O}	pression de vapeur saturante (mmHg)
PI	polyimide
PMA	poly(méthylacrylate)
POUA	poly(oxyéthylène urethane acrylate)
PP	polypropylène
PPO	poly(phenylene oxide)
P_s	pression de sortie du gaz vecteur
PTMSP	poly(triméthylsilylpropyne)
PUR	polyurethane
PVA	polyvinylalcool
PVA	alcool polyvinylique
PVC	polyvinylchlorure
R	constante des gaz parfaits
S	surface effective (m ²)
SDS	dodécylsulfate de sodium
t	temps (h)
T	température (K)
TA	tensioactif
t_n	temps de rétention net (min)
t_r	temps de rétention (min)
V_g	volume de rétention spécifique (ml/g)
V_n	volume de rétention net

α	sélectivité
β	facteur d'enrichissement
γ^∞	coefficient d'activité
δ	paramètre de solubilité
ΔG	énergie libre (J/mole)
ΔH	enthalpie d'absorption (J/mole)
μ	microémulsion
ρ_1	densité du soluté
ρ_2	densité de la phase stationnaire (g/cm ³)
τ	contrainte de cisaillement (Pa)
χ_{12}	le paramètre d'interaction de Flory-Huggins

REFERENCES

1. Léger, C., "Conception de Membranes de Pervaporation et Etude des Relations Structure Propriétés-Membranes Denses de Types Réseaux Semi-polymères Interpénétrés Basées sur les Esters Cellulosiques Utilisables pour Extraire l'Ethanol de l'Ethyle *Tertiobutyl Ether*", Thèse de Doctorat de l'INPL, Nancy, France, (1994).
2. Billard, P., "Mise au Point et Etude de Structures-Propriétés de Matériaux polymères Semi- interpénétrés pour la Séparation des Mélanges Organiques par Pervaporation : Application aux cas des Mélanges Aromatiques-Alcanes et Alcool- Ether ", Thèse de Doctorat, INPL, Nancy, France, (1999).
3. Benguergoura, H., Aouak., T. et Moulay. S. "Use of Pervaporation Technique to Monitor the Oxidation of Primary Alcohols *n*-propanol and *n*-butanol", J. Membr. Sci, V. 229, (2004).
4. Salager, J. L. "Microemulsions in Handbook of Detergents. Part A :Properties", G.Broze ed., Surfactants Science Series, M.Dekker, V. 82, n° 302, (1999).
5. Belkacem, M. "Nouvelle Méthodologie dans le Traitement des Huiles de Coupe par Ultrafiltration", Thèse de Doctorat, INPL, Toulouse, France, (1995).
6. Audinos, R., "Les Membranes Artificielles", Que sais-je ?, (1983).
7. Brun, Y.P., "Procédés de Séparation par Membrane", Masson, (1980).
8. Kahlenberg, L., J. Phys. Chem. V. 10, (1906), 41.
9. Kober, P.A., "Pervaporation, Perstillation and Percrystallisation", J. Amer. Chem.Soc, V. 39, (1917), 944.
10. Binning, R.C., Lee, R.J., Jennings, J.F., Martin, E.C., "Separation of Liquid Mixtures by Permeation", Ind. Eng. Chem, V. 53, (1961), 45.
11. Néel, J., "Pervaporation Series", Genie des Procédés de l'Ecole de Nancy, Lavoisier, Tec et Doc Ed, Paris, (1997).
12. Essamri, A., "Déshydratation des Mélanges Eau-acide acétique par Pervaporation à Travers des Membranes d'Alcool Polyvinylique", Thèse INPL, Nancy, France, (1987).
13. Kummerle. K., "Selective Permeation Durch Nicht Porose Membranen", Chem.Ing. Tech, V. 36, (1964), 916.

14. Néel, J., Aptel, P., et Clément, R., "Basic Aspects of Pervaporation", *Desalination*, V. 53, (1985), 297.
15. Néel, J., Nguyen, Q.T., Clément, R et Lind, D.J., "Influence of Downstream Pressure on the Pervaporation of Water-Tetrahydrofuran Mixtures through a Regenerated Cellulose Membrane ", *J. Membr. Sci.*, V. 27, (1986), 217.
16. Villaluenga, J. P. C., Khayet. M., Godino. P., Seoane. B., and J. I. Mengual. J. L., "Analysis of th Membrane Thickness Effect on the Pervaporation ; Separation of Methanol/Methyl-*tertio*-Butyl Ether Mixtures". *Sep. Purif. Technol.*, (2005).
17. Neozar, I., "Conception de Membranes Performantes pour l'Extraction de l'Ethanol de l'Ethyl *tertio*butyl ether par Pervaporation", Thèse de Doctorat, INPL, Nancy, (1994).
18. Aptel, P., Cunny, J., Jozefonvicz, J., Morel, G. et Neel, J., "Liquid Transport Through Membranes Prepared by Grafting Polar Monomer into Polytetrafluoroethylene Films", *J. Appl. Polym. Sci.*, V.18, (1974), 351.
19. Mulder, M. H. V, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer, Academic Publishers, (1999).
20. Zhang, S. et Drioli, E., "Pervaporation Membranes", *Sep. Sci. Technol.*, V. 30, (1995), 1-31.
21. Tusel, G. et Ballweg, A., "Method and Apparatus for Dehydrating Mixtures of Organic Liquids and Water ", US Patent n° 4, (1983) , 405-409.
22. Sander, U. et Soukup, P., "Design and Operation of a Pervaporation Plant for Ethanol Dehydration ", *J. Membr. Sci.*, V. 36, (1988), 463.
23. Roizard, D., Jonquière, A., Léger, C., Noezar, I., Perrin, L., Nguyen, Q.T, Clément, R., Lenda, H., Lochon, P. et Néel, J., "Alcohol /ether Separation by Pervaporation . High Performance Membrane Design ", *Sep. Sci. Technol.*, V. 34, (1999), 396.
24. Roizard, D., Nilly, A. et Lochon, P. "Preparation and Study of Crosslinked Polyurethane Films to Fractionate Toluene-*n*-heptane Mixtures by Pervaporation ", In I. Genné, et al. Eds, *Proceedings of Euromembrane 99*, Louvain, Belgique, (1999), 52-53.
25. Maus, E. et Brüsckke, H., "Optimization of Hybrid Systems-Coupling of Pervaporation with Distillation Processes ", *Récents. Prog. Génie Procédés*, n° 14, (2000), 145
26. Streicher, C., "Ethyl *tertio*-butyl Ether Purification Process Combining a Membrane Method and Distillation ", US Patent 5 607 557, (1997).

27. Streicher, C. et Asselineau, L., "Combined Distillation and Permeation Process for the Separation of Oxygenated Compounds from Hydrocarbons and use Thereof in Esterification", US Patent 5 609 743, (1997).
28. Streicher, C. et Prevost, I., "Process for Reducing the Benzene Content in a Hydrocarbon Fraction", US Patent 5 914 435, (1997).
29. Streicher, C. et Prevost, I., "Process for the Purification of Benzene that Comprises two Permeation Stages ", US Patent 5 905 182, (1999).
30. David, M. O., Gref, R., Nguyen, Q.T. et Néel, J., "Pervaporation-Esterification Coupling : Basic Kinetic Model ", Trans. Ind. Chem. Eng., 69A, (1991), 335.
31. David, M.O., Gref, R., Nguyen, Q.T. et Néel, J., "Pervaporation-estérification Coupling :Modelling of the Influence of Different Operating Parameters", Trans. Ind. Chem. Eng., 69A, (1991).
32. Meckl, K. et Lichtenthaler, R. N., "Hybrid Processes Including Pervaporation for the Removal of Organic Compounds from Process and Waste Water", in Bakish Ed, Proceedings of the Sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry Ottawa, Canada, Bakish Materials Corp, (1992), 476-483
33. Souchon, I., Pierre, F.X. et Marin, M., "Récupération des Composés d'Arômes dans les Procédés par les Techniques à Membranes ", Récents Prog. Génie Procédés, 14 (74), Lyon, France, (2000).
34. Schulmann, J.H ., Stoeckenius, W. et Prince, L.M. J. Phys. Chem., V. 63, (1959), 1677.
35. Bothorel, P., l'Actualité Chimique, 23, (1985).
36. Poré, J., "Emulsions, Microémulsions et Emulsions Multiples", Techniques des Industries des Corps Gras, Neuilly, France (1992).
37. Cabane, B. et Hénon, S., "Liquides, Solutions, Dispersions, Emulsions et Gels", Paris, France, (2003).
38. Lardet, D. et Thomolla, M., Bul. Soc. Chim. Fr, (1988).
39. Berthelod, A., "Structures Physico-chimiques des Milieux Disperses, Micelles, Emulsions et Microémulsions", J. Phys. Chem., V. 21, (1983) 412.
40. Chen, V., Evens, D.F. et Ninham, B.W., J. Phys. Chem , V. 91, (1987) 1823.
41. Balloq, A. M., Biais, J., Gelot, A., Lannane, P. et Manceau, J. Coll. Int. Sci., V. 74, (1980), 311.
42. Frieberg, S. et Prog, J., Coll. Polym.Sci., V. 63, 1, (1978).

43. Gulari, E. J., *Coll. Int. Sci.*, V. 77, (1980), 202.
44. Berr, S.S., Coleman, M.J. et Johnson, J.C., *J. Phys. Chem.*, V. 90, (1986), 64-92.
45. Quirion, F. et Magid, L.J., *J.Phys.Chem.*, V. 90, (1986), 5435.
46. Plucinski, P. et Reithmer, J., "The Influence of Cosurfactants on the Solubilization of Phenylaniline in Water-in-Oil-Microemulsion" *Colloid and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*. V. 97, (1995), 157-167.
47. Savelli, M.P., Solans, C., Pons, R., Clause, M. et Erra, P, J., *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, V. 119, (1996). 155-162.
48. Maidment, L.J., Chen, V. et Ware, G.G., J. "Effect of Added Cosurfactants on Ternary Microemulsion Structure and Dynamics" *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 129-130, (1997), 311-319.
49. Zhou, M. et Rhue, D., *J. Coll. Int. Sci.*, V. 228, (2000), 18-23.
50. Herrera, J. R., Peralta, R. D., Lopez, R. G., Cesteros., L.C., Mendizabal, E. et Puig, J.E., *Polymer*, V. 44, (2003), 1795-1802.
51. Sarma, S., Bora, M. et Dutta, R. K., *Colloid and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects*, V. 256, (2005), 105-110.
52. Belkacem, M., Makamoros, H., Cabassud, C., Aurelle, Y. et Corett, J, *J. Membr. Sci*, V. 106, (1995), 195-205.
53. Martini, M. et Seiller, M., "Forme Pharmaceutique pour Application Locale", Ed Tech et Doc, (1995).
54. Lattes, A., "Relation Structure-Réactivité Chimique et Photochimique en Microémulsions", *J. Chim. Phys*, V. 84, (1987), 1095.
55. Rusling, J. M. "Green Synthesis Via Electrolysis in Microemulsions", *Pure Appl. Chem.*, V. 73, (2002), 1895.
56. Bourayne, C. D. E., "Exploration Physico-chimique du Diagramme de Phase des Microémulsions", Thèse de Doctorat, Toulouse, France, (1980).
57. Co, C. C., Devries, C. C. et Kaler, E. W. "Free Radical Polymerizations in Microemulsion, in: John Texter (ed.), *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*", *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York, (2001).
58. Wu, H. W. et Kaler, E. W., "Microemulsion Polymerization Systems and Coated Materials Made Therefrom", US Patent 5, 539, 047, (2001).

59. Gasco, M.R., Gallarate, M., Trotta, M., Banchiaro, L., Gremmo, E. et Chiappero, O. "Microemulsions as Topical Delivery Vehicles: Ocular Administration of Timolol", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, V. 7 (1989), 433.
60. Peltola, S., Saarinen-Savolainen, P., Kiesvaara, J., Suhonen, T.M. et Urreti, A. "Microemulsions For Topical Delivery of Estradiol", *Int. J. Pharm.*, V. 254 (2003), 99.
61. Baroli, B., Lopez-Quintela, M. A., Delgado-Charro, M.B., Fadda, A.M. et Blanco-Mendez, J. "Microemulsions For Topical Delivery of 8-Methoxsalen", *J. Contr. Rel.*, V. 69 (2000), 209.
62. Lake, L. "Enhanced Oil Recovery", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA (1989).
63. Bavière, M. "Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery", Elsevier Applied Science, Londres, (1991).
64. Allegra, J. R. et Hawley, S.A. "Attenuation of sound in suspensions and emulsions: theory and experiments", *J. Acoust. Soc. Am.*, V. 51, (1972), 1545-1564.
65. Jie, Y., Chul, H. et Won, H. "Performances of Crosslinked Asymmetric Poly(vinylalcohol) Membranes for Isopropanol Dehydration by Pervaporation", *J. Chem.Eng. Proc.*, V.41, (2002), 693-698.
66. Vinita, D., Kumar, L. et Saxena, C. "Modification of Poly(vinyl alcohol) Membrane for Pervaporative Separation of Benzene/ cyclohexane Mixtures", *J. Membr. Sci.*, V. 227, (2003), 173-182.
67. Salt, Y, Hasanoglu, A, Inci, S, Dincer, S, "Pervaporation Separation of Ethyl-Water Mixtures through a Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane", *Vacuum*, V. 79, (2005), 215-220.
68. Upadhyay, D. J et Bhat, N. V. "Separation of Azeotropic Mixture Using Modified PVA Membrane", *J. Membr. Sci.*, V. 225, (2005), 181-186.
69. Nuran, I. et Oya, S. "Separation Characteristics of Acetic Acid-Water Mixtures by Pervaporation using Poly(vinyl alcohol) Membranes Modified with Malic acid", *J. Chem. Eng. Proc.*, V. 44, (2005), 1019-1027.
70. Nguyen, Q. T. et Nobe, K, "Extraction of Organic Contaminants in Aqueous Solutions by Pervaporation", *J. Membr. Sci.*, V. 30, (1987), 11.
71. Yamada, S. et Nakagawa, T. "Pervaporation of Water-ethanol with PVA-Fluoropore Composite Membrane" in: Bakish (Ed), *Proceeding of the 4th International Congress on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Bakish Materials Corp, Englewood, New Jersey, (1989), 64.

72. Huang, R. Y. M. et Yeom, C. K. "Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Crosslinked Poly(vinyl alcohol) (PVA). II. Permeation of Acetic-water Mixtures, *J. Membr. Sci.*, V. 58 (1991), 33.
73. Huang, R.Y.M et Yeom, C. K. "Developpement of Crosslinked Poly(vinyl alcohol. III. Permeation of Acetic Acid-Water Mixtures, *J. Membr. Sci.* V. 58 (1991), 33.
74. Huang, R.Y.M. et Yeom, C.K. "Developpement of Crosslinked Poly(vinyl alcohol. (Type III). Permeation of Acetic acid-water Mixtures, *J. Membr. Sci.*, V. 62 (1991), 59.
75. Nguyen, T.Q., Essamri, A., Clément. R. et Neel. J. *Makomol. Chem*, 188, (1987), 1973.
76. Huang, R. Y. M et Yeom, C. K., "Developpement of Crosslinked Poly(vinyl alcohol. III. Permeation of Acetic acid-water Mixtures, *J. Membr. Sci.*, V. 51 (1990), 273-292.
77. Moulay, S., Aouak. T., Hadj-ziane, A., Rouabah, F. et El mahdi, M. "Polyvinyl Alcohol Membranes in the Separation of Binary Mixtures by Pervaporation Technique: Water-ethanol and Water-acetic acid Systems", *J. Soc. Alger. Chim*, V.10, n°1, (2000), 89-98.
78. Argana, P. "Polyvinyl Alcohol" in *Water-Soluble Resins*, Robert. L. and Marshall Sittig, Editors, Reinhold Publishing Corporation, NewYork, (1962), 88-109.
79. Kennedy, J. F et Wellcockesson, G. W."Structured Property Relationship between Stereoregularity, Cristallinity and Water", *J. Polym. Sci. Part A-I*, 4, (1966), 679.
80. Ping, Z., "Déshydratation d'Alcool par Pervaporation sur Membranes Hydrophiles : Relation entre la Nature et la Structure des Matériaux Membranaires et le Pouvoir Séparateur du film", thèse de doctorat, INPL, France, (1994).
81. Toyoshima, K., "Properties of Polyvinylalcohol Films and Applications" Londres, (1973), 339-389.
82. Haudin, J. M., "Caractérisation de la Cristallinité des Polymères", Ed par G/F.P. Strasbourg, (1991), 387-432.
83. Natta, G., Pino, P., Carrata. P. et Danusso. E., "Crystalline Hight Polymers of Olefins", *J. Amer. Chem. Soc.*, V.77, (1955), 1708.
84. Hildebrant, J et Scott, R., Reinhold Publishing Corp ,New York ,(1994)
85. Neel, J., Nguyen. Q. T., Clément, R. et Leblanc. L. *J. Membr. Sci.*, V. 15, (1983), 43.
86. Nobrega, R., Habert, A. C., Garcia, M. E. F., Esposito. R. J. et Borges. C.P., in *Proceedings of Third International Conference of Pervaporation Processes in the Chemical Industry* ", R. Bakish. Ed., Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, (1988), 326.

87. Benett, M., Bridson, B. J. et England, R., "Performace of PDMS and Organofunctionalised PDMS Membranes for the Pervaporative Recovery of Organics from Aqueous Streams", *J. Membr. Sci.*, V.137, (1997), 63-88.
88. Smitha, B., Suhanya, S. et Ramakrishna. M., "Separation of Organic-organic Mixtures by Pervaporation", *J. Membr. Sci.*, V. 241, (2004), 1-20.
89. Han, K. O., Song, K. H. et Kwang, R. L., "Prediction of Sorption and Flux of Solvents through PDMS Membrane", *J. Polymer*, V. 42, (2001), 6305-6312.
90. Hasanoglu, A., Salt, S., Keleser, S. et Dincer, S., "Pervaporation Separation of Ethylacetate-ethanol Binary Mixtures using Polydiméthylsiloxanne Membranes", *J. Chem. Eng. Proc*, V.44, (2005), 375-381.
91. Hee, J. K., Sung, S. N. et Byoung, R. M., "A new Technique for Preparation of PDMS Pervaporation Membrane for VOC Removal", *Advan. Env. Reseach*, V. 6, (2002), 255-264.
92. Mohammadi, T., Aroujalian, A. et Bakhshi, A., "Pervaporation of Dilute Alcoholic Mixtures using PDMS Membrane", *Chem. Eng. Sci.*, V. 60, (2005), 1875-1880.
93. Aptel, P., "Pervaporation à travers des Membranes de Polytétrafluoroéthylène Modifiées par Greffage de Monomers Polaires", Thèse de Doctorat, INPL, Toulouse, France, (1972).
94. Froysa, K.E et Nesse, O., "Ultrasonic Characterization or Emulsions, dans : Emulsions an Emulsion Stability", *Surfactant Science Series*, V. 61, J. Sjöblom, Ed., Marcel Dekker, New York, (1996), 438-468
95. Dukhin, A. S et Goetz, P. J., "Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy for Characterizing Concentrated Dispersions and Emulsions", *Adv. Colloid Interface Sci.*, V. 92, (2001), 73-132
96. Sarma, S., Bora, M. et Dutta, R., "Effects of Alcohol on Partition Equilibrium of Phenol Red in Micellar Solutions and o/w Microemulsions of Anionic Surfactants", *Colloid and Surf.*, V. 256, (2005), 105-110.
97. Berr, S., Coleman, R., Mariott, R. et Johnson, J.C., *J. Phys. Chem*, V. 90, (1986), 6492.
98. Yang, C., "Developpement de Nouvelles Formulations Fluides de Coupe peu Polluantes: Mise au Point de Techniques de Traitements Adaptées", Ph. D, INP, Toulouse, (1993).
99. Yang, C. Z., Aurelle, Y., Cotteret, J. et Canselier, J.P., "Mise au Point de Fluides de Coupe Peu Polluants : Formulation et Procédés d'Épuration". *Cahiers Formulation et Formation*", V. 4, Société Française de Chimie, (Novembre 1994), pp. 127-146

100. Yang, C. Z., Canselier, J.P., Aurelle, Y. et Cotteret, J., "New, Readily Disposable, Environmentally Safe Cutting-oil Formulations" . 94 International Seminar on Surfactants/Detergents, Xian (R.P. de Chine), (Novembre 1994), Comptes-rendus pp. 533-542.
101. Zhu, S.C., Yang, C. Z., Aurelle, Y., Canselier, J.P et Cotteret, J. , "Cutting oils : Disposal procedures and Search for Less-Polluting Formulations", XXVI Jornadas del Comité Español de la Detergencia, Barcelone, 22-24 Mars 1995, Comptes-rendus, CED éd., Barcelone, (1995), pp. 191-208.
102. www .Lacaze.fr
103. Chabert, B., Saint-Yriex, A., Serpinet, J., Valentin, N. et Derminot, J., "Physico-chimie des Polymères et Surfaces par Chromatographie en Phase Gazeuse", Technique et Documentation, (1989).
104. Davis, T. C, Peterson, J. C. et Haines, W. F., Anal.Chem, V. 38, n° 241, (1966).
105. Arpino, P., Prevot, A., Serpinet, J., Vergnot, A. et Wittier, P., "Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse", Ed. Masson, (1995).
106. Ettre, L. S et Hinshaw, J.V., "Chromatographia", V. 43, n°159, (1966).
107. Danakov, V. A., "Chromatographia", V. 44, n° 279, (1997).
108. Gray, D. C., Gourval, G. J. et Can, J., Chem, V.54, (1976), 3496.
109. Liorento, M. A. et Menduina, C., J. Poly. Sci., V. 17, (1979), 189.
110. Patterson, D., "Macromolecules", V. 7, n° 530, (1974).
111. Voelkel, V. et Fall, J., "Chromatographia", 44, 34, (1979).
112. Perry, R. H. et Green, D., "Perry's Chemical Ingeneer's Handbook", International Student Edition, (1989).
113. Tait, P. G., Scientific. Paper, Cambridge University Press. V. 2, (1898), 334.
114. Boutboul, A., Lenfant, F., Giampaoli, P., Feigenbaum, A. et Ducruet, V. J. Chromatogr. A, V. 969, (2002), 9.
115. Ferreira, G. M. Foco, Latin American Applied Research. V. 33, (2003), 167.

Nom du document : Thèse partie 3
Répertoire : D:
Modèle : C:\Documents and Settings\Administrateur\Application
Data\Microsoft\Modèles\Normal.dot
Titre : APPENDICE B
Sujet :
Auteur : LGC - UMR 5503
Mots clés :
Commentaires :
Date de création : 24/11/2006 13:58:00
N° de révision : 2
Dernier enregistr. le : 24/11/2006 14:08:00
Dernier enregistrement par : LGC - UMR 5503
Temps total d'édition : 5 Minutes
Dernière impression sur : 10/02/2007 10:50:00
Tel qu'à la dernière impression
Nombre de pages : 25
Nombre de mots : 4 215 (approx.)
Nombre de caractères : 23 188 (approx.)