

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THÈSE DE DOCTORAT LMD

Spécialité : Génie des Procédés Organiques

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UNE
MEMBRANE POLYMÉRIQUE SÉLECTIVE À BASE
D'UN POLYMÈRE ORGANIQUE**

Par

Amina ALLEL

Devant un jury composé de :

S. MOULAY	Professeur, U. Blida 1	Président
H. BOUTOUMI	Professeur, U. Blida 1	Examineur
M. KREA	Professeur, U. Médéa	Examineur
K. HACHAMA	MCA, U. Khemis Miliana	Examineur
MW. NACEUR	Professeur, U. Blida 1	Directeur de thèse
H. BENGUERGOURA	MCB, U. Blida 1	Co-Directrice de thèse

Blida, 2021

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail de thèse est la mise au point de nouvelles membranes nanocomposites polymère/argile, renforcées par une montmorillonite issue d'un gisement naturel, ainsi que l'estimation de leurs performances en pervaporation pour la séparation de mélanges azéotropiques. Les membranes préparées sont à base de deux polymères de natures différentes ; hydrophile et hydrophobe.

La première partie de ce travail consiste à étudier l'effet de la charge en montmorillonite sodique, dans la conception de membranes nanocomposites hydrophiles à base d'alcool polyvinylique. Différents rapports de Na-MMT ont été introduits dans la matrice de PVA suivie de sa réticulation avec de l'acide maléique. Ces membranes ont été caractérisées afin de définir la matrice ayant les meilleures caractéristiques structurales, thermiques et mécaniques et également la meilleure performance en pervaporation pour la déshydratation du mélange azéotrope eau/éthanol. Il est apparu qu'un rapport PVA-R/Na-MMT de (10%, m/m) présentait une nette efficacité dans la déshydratation du mélange azéotrope caractérisée par un indice de séparation pervaporatif de $2710,6 \text{ g.m}^{-2}\text{.h}^{-1}$.

La seconde partie de ce travail, concerne la préparation de membranes nanocomposites hydrophobes pour la séparation du mélange azéotrope toluène/méthanol. Nous avons choisi le poly(styrène-co-butadiène), en tant que matériau membranaire, en présence d'un renforcement par différentes doses de montmorillonite organophile. Nous avons procédé également à une vulcanisation efficace du SBR *in situ*, en utilisant le soufre comme agent réticulant et le diéthylthiocarbamate de zinc comme catalyseur. Il a été observé que le renforcement de la matrice polymérique avec un rapport de 12 partie pour cent d'élastomère d'OMMT, a permis la préparation d'une membrane présentant d'excellentes caractéristiques morphologique, thermique et mécanique avec une efficacité de séparation caractérisée par un indice de séparation pervaporatif de $113,8 \text{ g.m}^{-2}\text{.h}^{-1}$.

Mots clés : Membrane Nanocomposite, Pervaporation, Alcool polyvinylique, Poly(styrène-co-butadiène), Réticulation, Montmorillonite.

ABSTRACT

The aim of this thesis is the development of new polymer/clay nanocomposite membranes, reinforced with montmorillonite from a natural deposit, as well as the estimation of their performance in pervaporation for the separation of azeotropic mixtures. The prepared membranes are based on two polymers of different natures, hydrophilic and hydrophobic.

The first part of this work consists in studying the effect of sodium montmorillonite loading, in the design of hydrophilic polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite membranes. Different ratios of Na-MMT were introduced into the PVA-based polymeric matrix followed by cross-linking with maleic acid. These membranes were characterised in order to define the matrix with the best structural, thermal and mechanical characteristics and also the best pervaporation performance for dehydration of the azeotropic water/ethanol mixture. It appeared that a CPVA/Na-MMT ratio of (10 wt%) presented a clear efficiency in the dehydration of the azeotropic mixture characterised by a pervaporation separation index of $2710.6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

The second part of this work deals with the preparation of hydrophobic nanocomposite membranes for the separation of the azeotropic mixture toluene/methanol. We chose styrene-butadiene rubber (SBR) as a membrane material, in the presence of a reinforcement by different doses of organophilic montmorillonite (OMMT). We also carried out an efficient vulcanisation of SBR in situ, using sulphur as a cross-linking agent and zinc diethyldithiocarbamate as a catalyst. It was observed that the reinforcement of the polymeric matrix with a ratio of 12 part per hundred rubber of OMMT, allowed the preparation of a membrane with excellent morphological, thermal and mechanical characteristics with a separation efficiency characterised by a pervaporation separation index of $113.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Keywords: Membrane Nanocomposite, Pervaporation, Polyvinyl alcohol, Styrene butadiene rubber, Cross-linking, Montmorillonite.

*« Success is not final; failure is not fatal: it is the
courage to continue that counts »*

Winston Churchill

A mes très chers parents ...

REMERCIEMENT

Ce travail de thèse a été effectué conjointement au laboratoire Eau, Environnement, et Développement Durable (2E2D), Département de Génie des Procédés, Université Saâd DAHLEB Blida1, le Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rouen, Normandie Université, France, et Chemistry Department, College of Science, King Saud University, Arabie Saoudite.

Mes premiers remerciements s'adressent aux directeurs de ces laboratoires, Monsieur BOURAS Omar, professeur à l'université Saâd DAHLEB Blida1 et à Monsieur TAOUK Bechara, professeur à Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rouen, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe. Qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur NACEUR Mohamed Wahib, Professeur à l'Université Saâd DAHLEB Blida1, de m'avoir encadrée et soutenue tout au long de la préparation de ce travail, je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour ses encouragements.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma co-directrice de thèse, Madame Hassiba BENGUERGOURA, Maître de Conférences (B) à l'Université Saâd DAHLEB Blida1, qui est à l'origine de cette recherche. Elle m'a aidé et soutenue, depuis le début de mon master et tout au long de ma thèse. Je la remercie pour toute l'attention qu'elle m'a portée durant ces années de recherche et pour ses précieux conseils de tout ordre et d'une très grande qualité. Sa confiance, sa disponibilité et ses généreux secours au cours de certains moments difficiles ont été d'un immense réconfort. Je tiens à témoigner de l'estime que j'ai pour toutes ses qualités aussi bien humaines que scientifiques. Qu'elle trouve ici les marques de ma reconnaissance et de mon respect.

J'exprime mes chaleureux remerciements à Monsieur LEDOUX Alain, Maître de conférences à l'INSA, pour l'accueil et les conditions de travail privilégiées qui m'ont été offertes. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions durant ma période de stage.

J'exprime ma parfaite gratitude également à Monsieur AOUAK Taieb, professeur à l'université King Saud, pour sa collaboration aux expérimentations pendant la période de confinement sanitaire et pour la qualité de sa collaboration. Je le remercie également pour ses nombreux conseils, son aide constante et pour la façon efficace et amicale avec laquelle il a suivi ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur MOULAY Saad, Professeur à l'Université Saâd DAHLEB Blida1, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être président du jury de cette thèse. Je tiens également à exprimer ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail, merci à Monsieur BOUTOUMI Hocine, professeur à l'Université Saâd DAHLEB, Monsieur KREA Mohamed, Professeur à l'Université Yahia FERÈS de Médéa, Monsieur HACHAMA Kamel, Maître de Conférences (A) à l'université Djilali BOUNAAMA de Khemis Miliana.

Je voudrais également remercier tous les ingénieurs, enseignants du département du génie des procédés, ainsi qu'à tous le personnel du laboratoire LSPC pour leur aide, conseils, formations des techniques et caractérisations avec rigueur, patience et bonne humeur. Je ne saurais terminer mes remerciements sans adresser ma sincère reconnaissance à Monsieur Lokmane ABDELOUAHED, Maître de conférences à l'INSA pour son aide, sa gentillesse et son soutien tout au long de la période que j'ai passée à Rouen.

Les mots me manquent pour remercier, mes chers parents pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Ma chère maman qui m'a appris qu'il existe des merveilles après chaque épreuve difficile. Mon cher papa qui m'a appris à ne jamais abandonner et d'aller toujours jusqu'au bout.

Je remercie spécialement mes chères sœurs, Meriem et Shérifa pour leur présence dans ma vie, et qui m'ont toujours poussé à être meilleure. Mon cher beau-frère Abderrahmane, qui été toujours disponible, toujours gentil. L'ange de la famille, mon unique neveu Adam.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes amis et mes collègues d'étude, et toute personne qui a contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	1
REMERCIEMENT	5
TABLE DES MATIÈRES	7
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	11
INTRODUCTION GÉNÉRALE	17
1 ÉTAT DE L'ART	20
1.1 Technologie membranaire	20
1.1.1 Principes de base des processus de séparation membranaire	20
1.1.2 Définition de la membrane	21
1.1.3 Types de membrane	22
1.1.3.1 Les membranes poreuses	22
1.1.3.2 Les membranes denses	23
1.2 Les nanocomposites à matrice polymère	24
1.2.1 Introduction	24
1.2.2 Organomodification de l'argile par réaction d'échange cationique	25
1.2.3 Types de nanocomposites polymère/argile	26
1.2.3.1 Techniques d'élaboration des nanocomposites	27
1.2.4 Nanocomposites à matrice alcool polyvinylique	30
1.2.5 Nanocomposites à matrice poly(styrène-co-butadiène)	31
1.2.5.1 Choix du caoutchouc, vulcanisation, accélérateur et de charge	33
1.3 Généralité sur la pervaporation	35
1.3.1 Historique	35
1.3.2 Principe et définition	36
1.3.3 Mécanisme de la pervaporation	37
1.3.3.1 La sorption	38

1.3.3.2	La diffusion	38
1.3.3.3	La désorption	39
1.3.4	Grandeurs caractéristiques du procédé de pervaporation	39
1.3.5	Membranes de pervaporation	40
1.3.6	Application de la pervaporation	44
1.3.6.1	Séparation des mélanges hydro-organiques	44
1.3.6.2	Extraction de traces de solvants organiques à partir de solutions aqueuses	47
1.3.6.3	Séparation des mélanges organiques	48
1.3.7	Avantages et limitations de la pervaporation	51
2	MATÉRIELS ET MÉTHODES	53
2.1	Elaboration des membranes	53
2.1.1	Membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT	53
2.1.1.1	Produits utilisés	53
2.1.1.2	Mode opératoire de préparation des membranes de PVA	54
2.1.2	Membranes nanocomposites SBR-R/OMMT	55
2.1.2.1	Produits utilisés	55
2.1.2.2	Traitement organophile de la Na ⁺ MMT	55
2.1.2.3	Mode opératoire de préparation des membranes de SBR	55
2.2	Caractérisation des membranes	56
2.2.1	Spectroscopie infrarouge	56
2.2.2	Diffraction des rayons X	56
2.2.3	Microscopie électronique à balayage	57
2.2.4	Analyse thermique différentielle	57
2.2.5	Analyse thermogravimétrique	58
2.2.6	Propriétés mécaniques	58

2.2.7	Estimation de la densité de réticulation	59
2.2.8	Mesure de sorption	60
2.3	Application en pervaporation	61
2.3.1	Équipements et appareils	61
2.3.2	Description de la station de pervaporation	62
2.3.3	Procédure expérimentale de pervaporation	62
3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	64
3.1	PARTIE 1 : Membranes nanocomposites PVA-R/Na ⁺ MMT	64
3.1.1	Caractérisations des membranes	64
3.1.1.1	Spectroscopie infrarouge	64
3.1.1.2	Diffraction des rayons X	67
3.1.1.3	Microscopie électronique à balayage	68
3.1.1.4	Analyse thermique différentielle	70
3.1.1.5	Analyse thermogravimétrique	72
3.1.1.6	Propriétés mécaniques	75
3.1.1.7	Mesure de sorption	76
3.1.2	Résultats de pervaporation	79
3.2	PARTIE 2 : Membranes nanocomposites SBR-R/OMMT	86
3.2.1	Caractérisations des membranes	86
3.2.1.1	Spectrométrie infrarouge	86
3.2.1.2	Diffraction des rayons X	87
3.2.1.3	Microscopie électronique à balayage	88
3.2.1.4	Analyse thermique différentielle	90
3.2.1.5	Analyse thermogravimétrique	92
3.2.1.6	Propriétés mécaniques	94
3.2.1.7	Estimation de la densité de réticulation	97

3.2.1.8	Mesure de sorption	98
3.2.1.9	Diffusion	102
3.2.2	Résultats de pervaporation	103
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPÉCTIVES	108
	APPENDICES	111
A.	Liste des symboles et abréviations	111
B.	Purification de la bentonite	115
	REFERENCES	117

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Schéma représentatif de la séparation par membrane sélective [13].	22
Figure 1.2 : Représentation schématique d'une membrane poreuse [13].	23
Figure 1.3 : Représentation schématique d'une membrane dense [13].	23
Figure 1.4 : Schéma représentatif de modification de la montmorillonite par échange cationique [29].	26
Figure 1.5 : Schéma représentant les différents types de systèmes polymère/argile [3].	27
Figure 1.6 : Technique de polymérisation in-situ [33].	28
Figure 1.7 : Technique de polymérisation en solution [33].	29
Figure 1.8 : Technique de polymérisation à l'état fondu [33].	29
Figure 1.9 : Structure chimique d'alcool polyvinylique (PVA).	30
Figure 1.10 : Schéma réactionnel de réticulation du PVA avec l'acide maléique (AM).	31
Figure 1.11 : Structure chimique du poly(styrène-co-butadiène) (SBR).	32
Figure 1.12 : Réaction de réticulation du SBR avec le soufre et ZDC (liaison monosulfure).	33
Figure 1.13 : Principe de pervaporation.	37
Figure 1.14 : Les trois étapes du modèle de sorption-diffusion.	38
Figure 1.15 : Types de membranes de pervaporation et leurs domaines d'application.	41
Figure 1.16 : Principales applications du procédé de pervaporation dans la séparation organique-organique [102].	48
Figure 2.1 : Géométrie d'une éprouvette haltère utilisée pour les essais de traction (norme ISO 527-1).	59
Figure 2.2 : Photographie de la machine de traction utilisée (Zwick/Roell Z010).	59
Figure 2.3 : Représentation schématique de la cellule de pervaporation.	61
Figure 2.4 : Représentation schématique de station de pervaporation.	62
Figure 3.1 : Spectres infrarouge du : (a) PVA pur, (b) PVA-R, (c) PVA-R/Na-MMT1, (d) PVA-R/Na-MMT5, (e) PVA-R/Na-MMT10, (f) PVA-R/Na-MMT15, (g) PVA-R/Na-MMT20.	67
Figure 3.2 : Spectres DRX du : (a) Na ⁺ MMT, (b) PVA pur, (c) PVA-R, (d) PVA-R/Na-MMT1, (e) PVA-R/Na-MMT5, (f) PVA-R/Na-MMT10, (g) PVA-R/Na-MMT20.	68

Figure 3.3 : Images MEB du : (a) PVA pur, (b) PVA-R, (c) PVA-R/Na-MMT5, (d) PVA-R/Na-MMT10, (e) PVA-R/Na-MMT15, (f) PVA-R/Na-MMT20.	70
Figure 3.4 : Courbes DSC du : (a) PVA pur, (b) PVA-R, (c) PVA-R/Na-MMT1, (d) PVA-R/Na-MMT5, (e) PVA-R/Na-MMT10, (f) PVA-R/Na-MMT15, (g) PVA-R/Na-MMT20.	71
Figure 3.5 : Thermogrammes ATG du du PVA pur, PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT.	73
Figure 3.6 : Thermogrammes DTG du PVA pur, PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT.	75
Figure 3.7 : Variations des taux de gonflement du PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT dans l'eau en fonction du temps.	78
Figure 3.8 : Variations des taux de gonflement de PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT dans l'éthanol en fonction du temps.	78
Figure 3.9 : Variations des taux de gonflement de PVA-R et des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT dans le mélange azéotrope eau/éthanol en fonction du temps.	79
Figure 3.10 : Variation du flux de pervaporation et du facteur de séparation en fonction de la concentration de Na-MMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange eau/éthanol à 30°C.	80
Figure 3.11 : Variation des flux de composants en fonction de la concentration de Na-MMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange eau/éthanol à 30°C.	81
Figure 3.12 : Variation de PSI en fonction de la concentration de Na-MMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange eau/éthanol à 30°C.	84
Figure 3.13 : Spectres infrarouge du: SBR pur, SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.	87
Figure 3.14 : Spectres DRX de: OMMT, SBR pur, SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.	88
Figure 3.15 : Images MEB du : (a) OMMT, (b) SBR-R, (c) SBR-R/OMMT6, (d) SBR-R/OMMT9, (e) SBR-R/OMMT12, (f) SBR-R/OMMT15.	90
Figure 3.16 : Thermogrammes DSC du SBR pur, du SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.	91

Figure 3.17 : Thermogrammes d'ATG (A) et DTG (B) du SBR pur, SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.	94
Figure 3.18 : Courbes de contrainte-déformation du SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.	96
Figure 3.19 : Variation de la densité de réticulation de membrane SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.	98
Figure 3.20 : Variations des taux de gonflement de SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT dans le toluène en fonction du temps.	100
Figure 3.21 : Variations des taux de gonflement de SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT dans le méthanol en fonction du temps.	101
Figure 3.22 : Variations des taux de gonflement de SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT dans le mélange azéotrope toluène/méthanol en fonction du temps.	102
Figure 3.23 : Variation du flux de pervaporation et du facteur de séparation en fonction de la concentration de OMMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange toluène/méthanol à 30°C.	104
Figure 3.24 : Variation de PSI en fonction de la concentration d'OMMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange toluène/méthanol à 30°C.	105

Tableau 1.1 : Les caractéristiques de quelques techniques de séparation membranaire [2].	21
Tableau 1.2 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille [17].	22
Tableau 1.3 : Propriétés physiques de l'eau et de l'éthanol.	46
Tableau 1.4 : Séparation pervaporative du mélange eau/éthanol.	47
Tableau 1.5 : Propriétés physiques du toluène et du méthanol.	50
Tableau 1.6 : Séparation pervaporative du mélange toluène/méthanol.	51
Tableau 2.1: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia.	54
Tableau 2.2: Conditions de préparation des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT.	54
Tableau 2.3 : Propriétés du caoutchouc et solvants.	34
Tableau 2.4 : Conditions de préparation des membranes nanocomposites SBR-R/OMMT.	56
Tableau 3.1 : Les températures de transition vitreuse T_g du PVA pur, PVA-R des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différents teneurs en Na-MMT.	71
Tableau 3.2 : Résultats d'ATG du PVA pur, PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différents teneurs en Na-MMT.	73
Tableau 3.3 : Les propriétés mécaniques du PVA pur, PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différents teneurs en Na-MMT.	76
Tableau 3.4 : Valeurs du volume molaire et du diamètre de collision pour l'éthanol et l'eau.	81
Tableau 3.5 : Coefficient de diffusion d'eau et d'éthanol à 30°C pour PVA-R/Na ⁺ MMT membranes nanocomposites.	83
Tableau 3.6 : Performances de pervaporation des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT dans la séparation du mélange eau/éthanol.	84
Tableau 3.7 : Comparaison des performances de pervaporation, flux et facteur de séparation, dans la séparation des mélanges eau/éthanol à travers différentes membranes.	85
Tableau 3.8 : Les températures de transition vitreuse (T_g) du SBR pur, SBR-R des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différents teneurs en OMMT.	92
Tableau 3.9 : Propriétés mécaniques du SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différents teneurs en OMMT.	96
Tableau 3.10 : Coefficient de diffusion apparent des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différents teneurs en OMMT.	102

Tableau 3.11 : Performances de pervaporation des membranes nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT. 106

Tableau 3.12 : Résultats comparatifs de la séparation du mélange toluène/méthanol par pervaporation en utilisant différentes membranes caoutchouteuses tirées de la littérature 107

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours des dernières décennies, la pervaporation est devenue l'une des technologies émergentes qui a connu une croissance rapide, elle permet le fractionnement de mélanges difficiles à séparer par distillation, extraction, adsorption et absorption. Le mécanisme de transport pervaporatif implique un système à trois phases : la phase amont, la membrane et la phase aval, Ce mécanisme est décrit le plus souvent, par un modèle dit de solution-diffusion. Grâce à ce mécanisme la pervaporation s'avère souvent très sélective dans des domaines où les procédés usuels de séparation ne le sont plus. Ainsi elle peut être utilisée pour séparer avantageusement les mélanges azéotropiques, déshydrater les mélanges hydro-organiques, ou fractionner des mélanges d'isomères [1].

En général, les séparations par pervaporation peuvent être classées en trois principaux domaines : la déshydratation des mélanges hydro-organiques, l'extraction de traces de solvants organiques à partir de solutions aqueuses, et la séparation de mélanges organiques-organiques. En pervaporation, un changement de phase liquide/vapeur intervient. Les processus impliquant des changements de phase sont généralement énergivores, alors que la pervaporation contourne cette contrainte par deux caractéristiques : elle ne concerne que l'extraction des composants mineurs, et utilise les membranes les plus sélectives.

C'est la raison pour laquelle les laboratoires engagés dans la recherche sur les polymères contribuent activement au développement de nouvelles membranes, Cette recherche a pour objectif le développement de matériaux polymères à la fois perméables et sélectifs. Ces deux critères qui sont à *priori* antagonistes nécessitent généralement le développement des matériaux relativement complexes.

Récemment, la recherche a été axée sur le développement de membranes polymériques nanocomposites remplies de charges montmorillonitiques qui se caractérisent par de meilleures propriétés thermiques et mécaniques intéressantes [2]. Obtenue par la nanodispersion de l'argile ainsi que l'exfoliation des particules d'argile dans la matrice polymère. Les membranes nanocomposites sont des matériaux à deux phases dans lesquels les polymères sont renforcés par des charges à l'échelle nanométrique.

La montmorillonite, qui fait partie du membre le plus connu d'un groupe de minéraux argileux, appelé « Smectites » ou « argiles de smectite », est le silicate stratifié le plus largement utilisé pour la préparation de nanocomposites. La montmorillonite est un matériau inorganique hydrophile, qui contient généralement du Na^+ c'est la montmorillonite sodique (Na-MMT) ou des ions K^+ . Par conséquent, dans cet état vierge, les silicates stratifiés sont miscibles uniquement avec les polymères hydrophiles, tels que l'alcool polyvinylique (PVA). Pour rendre les silicates stratifiés miscibles avec les matrices polymères hydrophobes, il faut convertir la surface de silicate hydrophile en une surface organophile, ce qui rend l'intercalation des chaînes polymères dans des galeries inorganiques plus efficace. Généralement, cela peut être fait par des réactions d'échange d'ions avec des tensioactifs cationiques comprenant les cations alkylammonium ou alkylphosphonium primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires [3]. La montmorillonite utilisée dans nos travaux est issue de la bentonite provenant du gisement de Maghnia. Ce gisement de l'extrême ouest de l'Algérie est exploité depuis les années 50.

L'objectif principal de notre étude concerne donc la mise au point de membranes nanocomposites polymère/argile, et d'estimer leur performance en pervaporation pour la séparation de deux mélanges azéotropiques de nature différentes à savoir le mélange eau/éthanol (contenant 96% m/m en éthanol), et le mélange toluène/méthanol (contenant 32% m/m en toluène). Pour le premier mélange, nous avons mis au point une série de membranes hydrophiles à base d'alcool polyvinylique (PVA), qui est l'un des polymères hydrophiles très utilisés en pervaporation pour la déshydratation de solvants organiques. Ce polymère a été renforcé en dispersant la momorillonite sodique (Na-MMT) dans la matrice PVA suivie d'une réticulation avec l'acide maléique afin de contrôler son hydrophilie.

Pour le deuxième mélange, nous avons choisi le poly(styrène-co-butadiène) (SBR), un polymère caoutchouteux qui combine un excellent caractère filmogène et une bonne stabilité mécanique dans de nombreux solvants purs ou en mélanges. La comparaison entre les paramètres de solubilité de Hansen de ce polymère ainsi que ceux du toluène et du méthanol, montrent que ce matériau est doté d'une forte affinité avec le toluène, justifiant ainsi son choix pour cette application. Nous avons

mis au point différentes membranes à base de SBR contenant de la montmorillonite organophile (OMMT), suivi d'une réticulation *in-situ* au soufre, en employant le dithiocarbamate de zinc (ZDC) comme accélérateur de vulcanisation.

Dans cette thèse, la conduite du travail, les résultats et leurs interprétations sont présentés dans quatre chapitres.

Dans un premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique qui rassemble, les informations essentielles sur les méthodes de séparation et les principes du transport membranaire à travers les matériaux polymériques denses, ainsi que les bases du processus de pervaporation.

Le second chapitre expose les outils et les méthodes utilisés pour la synthèse des matériaux et les méthodes expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre, rassemble l'ensemble de nos résultats, qui sont divisé en deux parties, la partie 1 comporte la préparation des membranes nanocomposites réticulées à base de PVA-R/Na-MMT, leurs caractérisations et les résultats de pervaporation pour la séparation du mélange azéotropique eau/éthanol.

La partie 2 concerne la préparation des membranes nanocomposites réticulées à base de SBR réticulé renforcé d'OMMT, puis l'interprétation de leurs caractérisations ainsi que les résultats de pervaporation pour la séparation du mélange azéotropique toluène/méthanol.

En dernier, nous clôturons ce travail par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude et les perspectives envisagées.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L'ART

1.1 Technologie membranaire

1.1.1 Principes de base des processus de séparation membranaire

La technologie membranaire fournit des méthodes de séparation essentielles et efficaces caractérisées par de multiples avantages par rapport aux procédés de séparation conventionnels, tels que la distillation ou l'extraction chimique [4]. L'application des membranes offre une efficacité de séparation importante, un coût et une consommation d'énergie relativement faibles, une conception réglable et la possibilité de fonctionner à température ambiante [4–6]. Par conséquent, la technologie membranaire est aujourd'hui un vaste domaine qui englobe diverses industries : traitement de l'eau (dessalement de l'eau de mer et de l'eau saumâtre), biotechnologie (purification des bioproduits), alimentation et boissons (traitement des produits laitiers et des jus de fruits) [7], médecine (reins artificiels, oxygénateurs sanguins, libération contrôlée de produits pharmaceutiques) [8], ainsi que production et stockage d'énergie (piles à combustible, supercondensateurs) [9].

L'exploitation industrielle des matériaux membranaires synthétiques se fait par différents procédés de séparation tel que l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la microfiltration, la séparation des gaz, l'électrodialyse et la pervaporation [9], qui varient en fonction de différents critères (par exemple : la force motrice, le type de membrane, la taille des molécules séparées) (Tableau 1.1) [2]. Malgré la variété des procédés membranaires dans chaque cas, la membrane est le composant clé. C'est pourquoi la conception, l'élaboration et l'étude approfondie de matériaux membranaires présentant des caractéristiques améliorées ou nouvelles sont à l'origine des recherches actuelles dans le domaine de la technologie membranaire.

Tableau 1.1 : Les caractéristiques de quelques techniques de séparation membranaire [2].

Technique	Force motrice	Alimentation/Perméat
Pervaporation	Différence de potentiel chimique	Liquide/vapeur
Distillation membranaire	Différence de pression de vapeur	Liquide/vapeur
Microfiltration	Différence de pression	Liquide/liquide
Perméation de vapeur	Différence de potentiel chimique	Vapeur/vapeur
Séparation des gaz	Différence de pression	Gaz/gaz

1.1.2 Définition de la membrane

La membrane est définie comme une barrière semi-perméable mince (de quelques centaines de nm à quelques mm d'épaisseur), séparant deux compartiments et permettant le passage sélectif d'au moins une espèce parmi les autres [10]. Le transfert à travers la membrane se produit en appliquant une force motrice selon un mécanisme de séparation défini.

Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Les espèces primaires rejetées par la membrane sont appelées rétentats ou parfois simplement "soluté" tandis que les espèces passant à travers les membranes sont généralement appelées perméats ou parfois "solvant". La force motrice peut exister sous forme de pression, de concentration ou de différence de tension à travers la membrane. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité [11]. Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire de la molécule qui est retenue par la membrane.

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement [12] (Figure 1.1). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

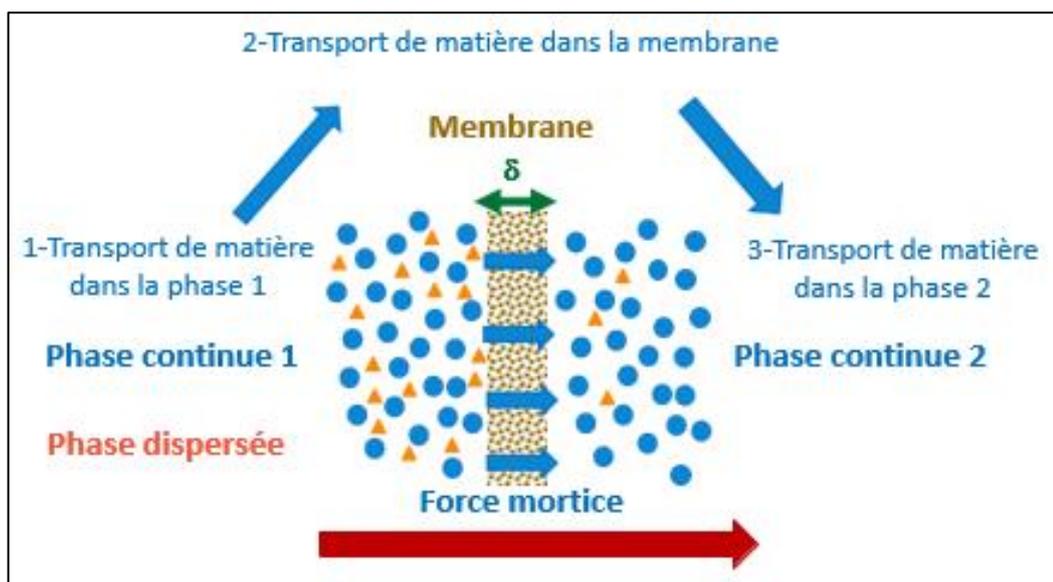


Figure 1.1 : Schéma représentatif de la séparation par membrane sélective [13].

1.1.3 Types de membrane

En termes de morphologie, deux types de membranes se différencient par leur mécanisme de transport au travers de la membrane [14, 15].

1.1.3.1 Les membranes poreuses

Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel dont le transport des particules est gouverné principalement par la taille moléculaire et la distribution des pores, la taille des pores varie du nanomètre au quelques dizaines de micromètres (Figure 1.2). Les espèces chimiques sont séparées par un écoulement convectif induit par pression au travers des pores. Ce type de membrane est largement utilisé en microfiltration. Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrée autour d'une seule valeur, L'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [16] distingue trois catégories de pores selon leurs tailles (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Classification IUPAC des pores suivants leur taille [17].

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille de pore	< 2 nm	2 – 50 nm	> 50 nm

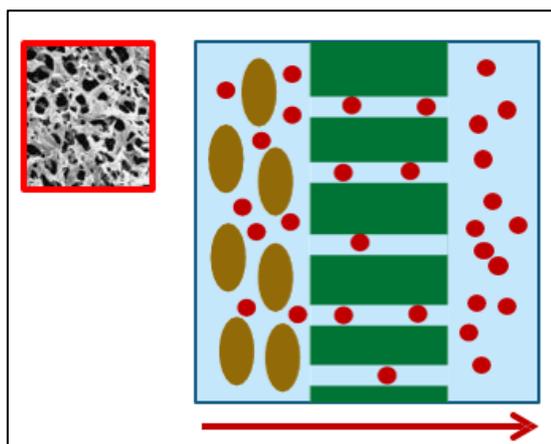


Figure 1.2 : Représentation schématique d'une membrane poreuse [13].

1.1.3.2 Les membranes denses

En général, les membranes non poreuses sont constituées d'un film dense (Figure 1.3) dont la taille effective des pores est comprise entre 0,5 et 2 nm. Le transfert de molécules implique la diffusion à travers la membrane via la force motrice, telle que la concentration, la pression ou le gradient de potentiel électrique. La séparation des différents composants d'un mélange est obtenue par le mécanisme solution-diffusion. Les membranes denses sont normalement utilisées dans l'osmose inverse, la séparation des gaz et la pervaporation [9].

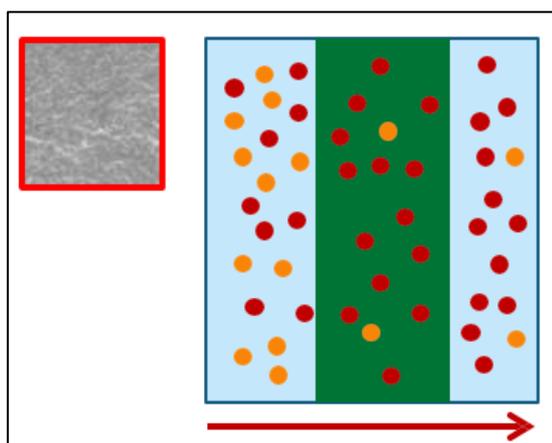


Figure 1.3 : Représentation schématique d'une membrane dense [13].

1.2 Les nanocomposites à matrice polymère

1.2.1 Introduction

Les nanocomposites à matrice polymère connaît un essor important au cours des dernières années. Dans le domaine des matériaux, l'élaboration de nanocomposites polymères est une activité qui suscite un intérêt sans cesse grandissant et dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères [18]. Les nanocomposites polymères sont constitués de polymères comme constituant principal remplis de charges organiques ou inorganiques dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique [19].

Différentes charges nanométriques peuvent être introduites au sein des matrices précédentes à savoir, les montmorillonites, les nanotubes de carbone, le graphène, les zéolithes ...etc. Un rapport surface/volume très élevé est obtenu en raison de la taille plus petite du matériau de renforcement, ce qui permet une meilleure liaison entre le renforcement et la matrice [20–22], il permet aussi d'apporter des propriétés particulières au matériau, notamment une amélioration des propriétés structurales, thermiques et mécaniques.

Les travaux sur des nanocomposites polyamide/argiles ont été initiés par les chercheurs du groupe Toyota dans les années 90 [23, 24]. Les nanocomposites polymère/argile sont généralement des composites hybrides constitués d'une matrice polymère contenant des nanoparticules d'argile dispersées. Ces dernières ont été utilisées couramment comme un renforcement inorganique dans la matrice polymère.

Parmi les différents nanocharges décrits, une attention particulière a été portée aux charges lamellaires de type montmorillonite (MMT), pour l'élaboration de nanocomposites. Les particules de la MMT possèdent une structure lamellaire ayant une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur qui varie entre 30 nm jusqu'à plusieurs microns. Ces caractéristiques intrinsèques leur confèrent un facteur de forme très élevé ce qui rend l'utilisation de cette nanocharge très intéressante. En effet, la raison de ce choix réside dans le fait que cette nanocharge est bon marché et elle présente la particularité d'avoir de très importantes surfaces d'échange qui peuvent atteindre une valeur de 700 m²/g.

1.2.2 Organomodification de l'argile par réaction d'échange cationique

Les argiles modifiées organiquement ont suscité un grand intérêt chez les chercheurs en raison de leurs vastes applications industrielles. La modification des argiles permet de faire passer la surface des silicates de l'état hydrophile à l'état organophile et améliore leur compatibilité avec les matrices moins polaires.

Pour préparer une argile modifiée organiquement, les ions de sodium sont remplacés par différents agents de surface cationiques tels que des composés d'alkyl ammonium quaternaire (fonctionnalités organiques) (Figure 1.4). Les composés alkyles d'ammonium quaternaire à longue chaîne de carbone (agents de surface cationiques) tels que le bromure de dodécyl triméthyl ammonium, le bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium, le bromure de cétyl triméthyl ammonium, et le bromure d'octadécyl triméthyl ammonium sont des matériaux courants pour la modification des nano-argile. Par un mécanisme d'échange cationique, les agents de surface cationiques pénètrent facilement dans la couche intermédiaire de la montmorillonite et un état d'intercalation peut se produire. Le cation ammonium peut avoir une longue queue hydrocarbonée et est appelé "tensioactif" en raison de sa nature amphiphile. La capacité d'échange cationique (CEC) indique l'importance de la charge négative sur l'argile montmorillonite [25].

L'argile peut également être modifiée avec des tensioactifs non ioniques tels que le polypropylène glycol et les phospholipides amphiphiles [26]. Rodríguez-Cruz et al. [27] ont modifié les minéraux argileux de montmorillonite, kaolinite et palygorskite et un sol argileux avec l'agent tensioactif cationique le bromure d'octadécyl triméthyl ammonium. Les résultats ont révélé que l'utilisation de barrières argileuses réactives peut être utilisée pour réduire le lessivage des pesticides hydrophobes provenant de sources de pollution ponctuelles. Ces barrières permettraient d'éviter la génération de concentrations élevées de ces composés dans les sols en raison de leur lavage rapide.

Les modifications de surface contribuent également à réduire la tendance à l'agglomération de l'argile pendant la dispersion en réduisant les forces d'attraction entre les couches de polymère et les plaquettes d'argile, ce qui améliore la dispersion [28].

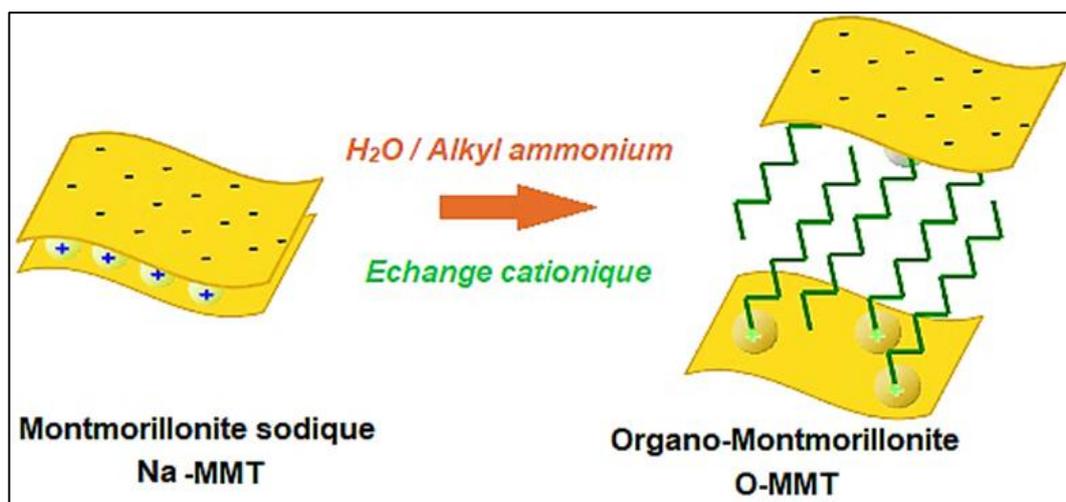


Figure 1.4 : Schéma représentatif de modification de la montmorillonite par échange cationique [29].

1.2.3 Types de nanocomposites polymère/argile

Différents types de composites peuvent être obtenus par combinaison d'une matrice polymère et de particules d'argile [3], dépendant de la nature des constituants utilisés (Figure 1.5) :

- a) Les microcomposites : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile, les fractions argileuses dans le polymère existent dans leurs états originaux (agrégat), on retrouve en général les propriétés des microcomposites, qui sont proches de celle du polymère pur [30].
- b) Les nanocomposites intercalés : où l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur de la structure de silicate se produit d'une façon cristallographique régulière, avec une distance de répétition de quelques nanomètres, dont les propriétés peuvent déjà être nettement améliorées par rapport à la matrice seule [30].
- c) Les nanocomposites exfoliés : dans lesquels les couches silicates individuelles sont dispersées dans la matrice de polymère, dont la surface spécifique augmente considérablement et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [30].

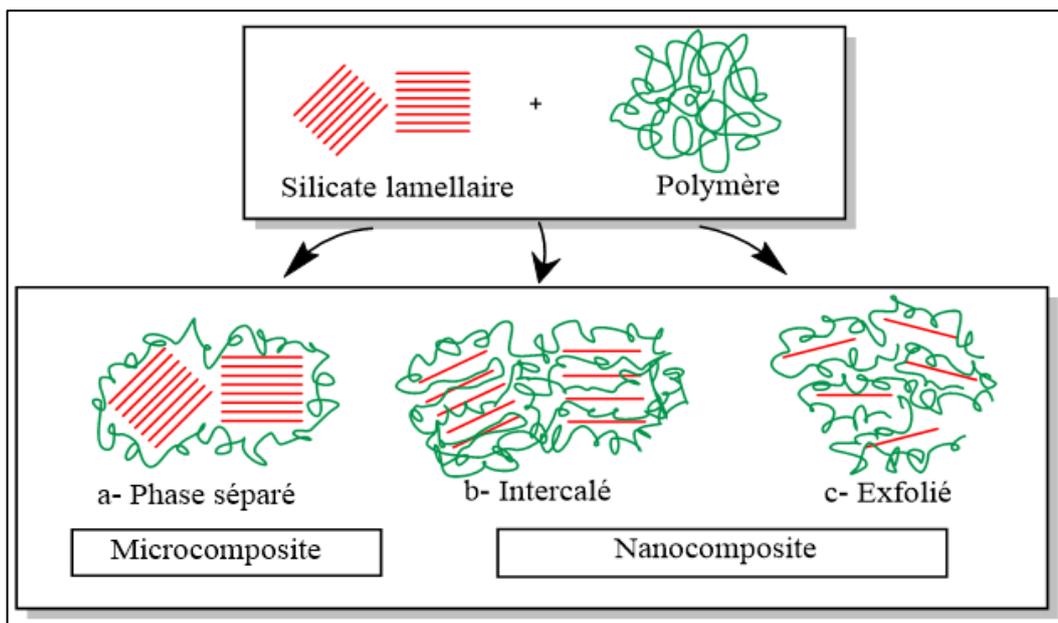


Figure 1.5 : Schéma représentant les différents types de systèmes polymère/argile [3].

1.2.3.1 Techniques d'élaboration des nanocomposites

1.2.3.1.1 Polymérisation *in-situ*

Dans cette méthode, le monomère liquide ou la solution de monomère est mélangé avec de l'argile. Ensuite, le monomère se déplace dans la couche intermédiaire d'argile et la polymérisation peut se produire dans la couche intermédiaire d'argile gonflée. Le principe de cette méthode est décrit dans la Figure 1.6. La réaction de polymérisation peut être initiée par plusieurs méthodes telles que la chaleur, les radiations, l'utilisation d'initiateur organique, la diffusion d'un initiateur et d'un catalyseur appropriés fixés par échange cationique à l'intérieur de la couche intermédiaire avant le gonflement [31]. Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance inter-lamellaire et une exfoliation à la fin de la polymérisation [32].

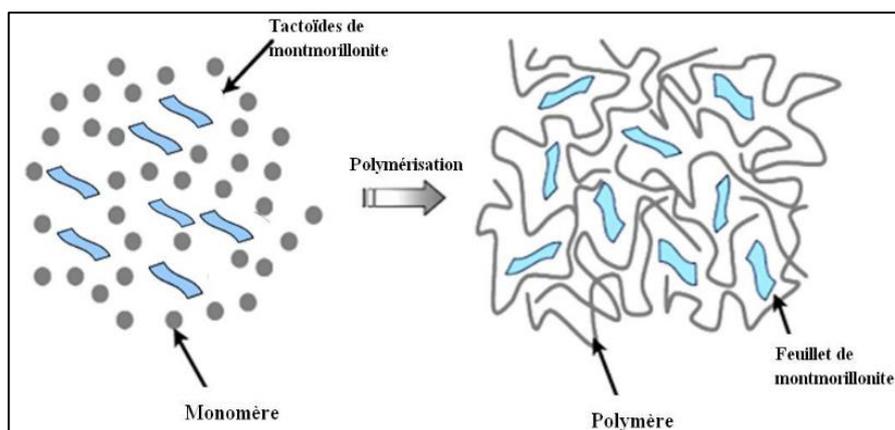


Figure 1.6 : Technique de polymérisation *in-situ* [33].

1.2.3.1.2 Procédé en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite éliminer le solvant. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et être aussi un bon solvant pour le polymère (Figure 1.7). D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [34], ce qui favorise la formation du nanocomposite. L'argile non modifiée peut facilement être dispersée dans l'eau et mélangée par exemple avec des polymères tels que le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) ou l'alcool polyvinylique (PVA) [35, 36]. Des structures partiellement exfoliées et intercalées sont observées pour les nanocomposites à base de PVA.

Le principal inconvénient de cette méthode est la grande quantité de solvant nécessaire à l'opération, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et les applications industrielles.

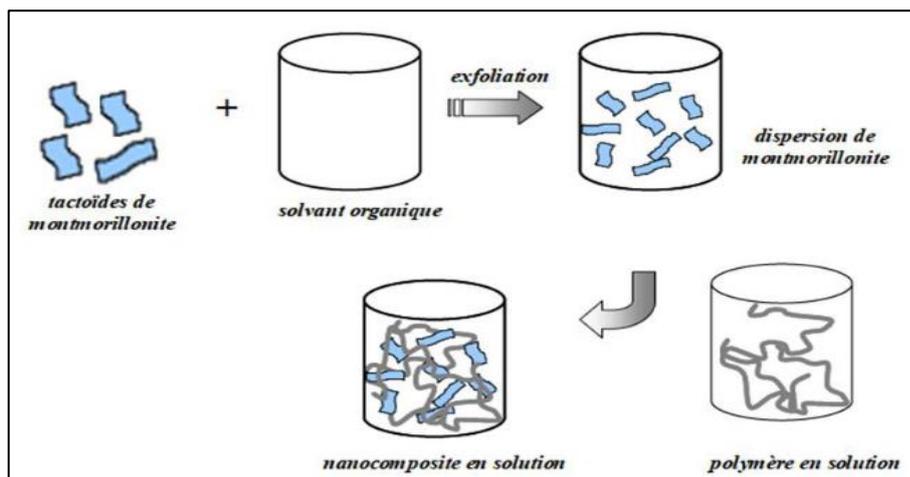


Figure 1.7 : Technique de polymérisation en solution [33].

1.2.3.1.3 Procédé par voie fondue

Contrairement au cas précédent, ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et de développer. Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu décrit dans la Figure 1.8 a été rapporté pour la première fois par Vaia et al. en 1993 [34]. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non dans un mélangeur de type extrudeuse. Le procédé par voie fondue est bien évidemment le plus intéressant à l'échelle industrielle.

Cette méthode exige des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice polymère et l'argile pour former un nanocomposite intercalé ou exfolié [37, 38].

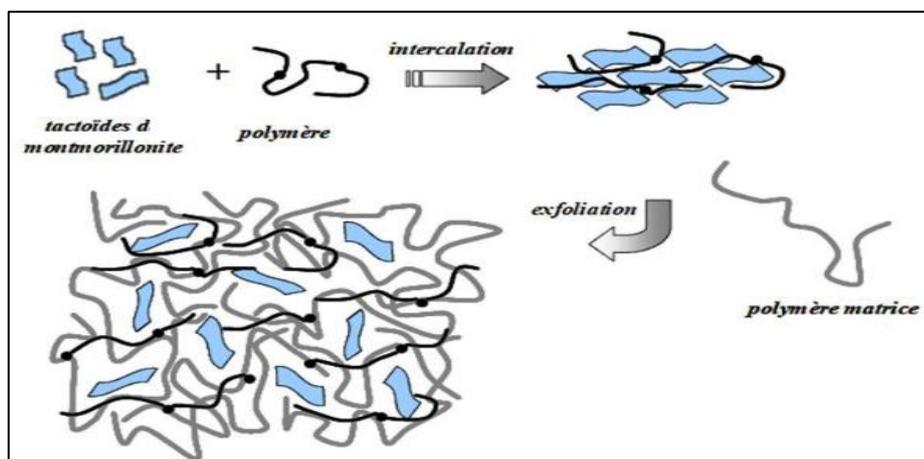


Figure 1.8 : Technique de polymérisation à l'état fondu [33].

1.2.4 Nanocomposites à matrice alcool polyvinylique

L'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère synthétique semi-cristallin, non toxique, dont la structure est présentée dans la Figure 1.9. C'est l'un des polymères hydrophiles les plus utilisés dans la pervaporation pour la déshydratation d'alcools et d'autres solvants organiques. Le PVA a une bonne résistance chimique et mécanique et sa nature filmogène en fait une option intéressante pour la synthèse membranaire [39].

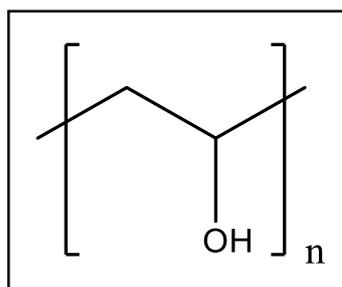


Figure 1.9 : Structure chimique d'alcool polyvinylique (PVA).

Les polymères nanocomposites ont suscité un intérêt scientifique et industriel considérable en raison de leurs propriétés supérieures issues des nanotechnologies. Diverses charges inorganiques, fibres et particules anisotropes ; par exemple, les silicates stratifiés [40] et les nanotubes de carbone [41] ont été déterminés comme étant particulièrement utiles pour renforcer la matrice polymère.

Récemment, la sélectivité des membranes pour la déshydratation du 1,4-dioxane a été étudiée par Kuila et Ray [42], en utilisant des membranes PVA-alginate de sodium remplies d'argile montmorillonite. Ils ont obtenu une meilleure séparation avec une sélectivité d'environ 200 pour des mélanges de 1,4-dioxane à 80-99,5 % (m/m).

Choudhari et al. [23] ont étudié le développement de nouvelles membranes hybrides en dispersant différents pourcentage massiques d'argile Na⁺-MMT dans le chitosane quaternisé. Une membrane contenant 10 % en masse d'argile Na⁺-MMT a présenté la plus grande sélectivité de séparation de 14,992 et avec un flux de perméation de $14,23 \times 10^{-2}$ kg/m²h à 30°C pour la séparation du mélange eau/isopropanol (10 % m/m d'eau). Il existe également plusieurs publications associées aux nanocomposites MMT-PVA et à leurs propriétés mécaniques. Chang et al. [43] ont rapporté une augmentation de 50% de la résistance à la traction et

Giannelis et al. ont constaté une augmentation de 25% de la résistance à la traction avec une charge d'argile MMT de 4% m/m.

En raison de la grande hydrophilie du PVA, il est difficile de fabriquer des membranes qui présentent à la fois des flux importants et une bonne sélectivité lors de la pervaporation. La stabilité des membranes PVA peut être améliorée en les mélangeant à d'autres polymères, en modifiant leur surface, en les greffant et en les réticulant. Les agents de réticulation les plus efficaces et les plus couramment utilisés pour le PVA sont les dialdéhydes tels que le glyoxal, le glutaraldéhyde [39, 44] et l'acide maléique [45].

Les membranes PVA élaborées dans ce travail ont été sujettes à des conditions de réticulation par l'emploi l'acide maléique, la réticulation a eu lieu selon le mécanisme schématisé dans la Figure 1.10.

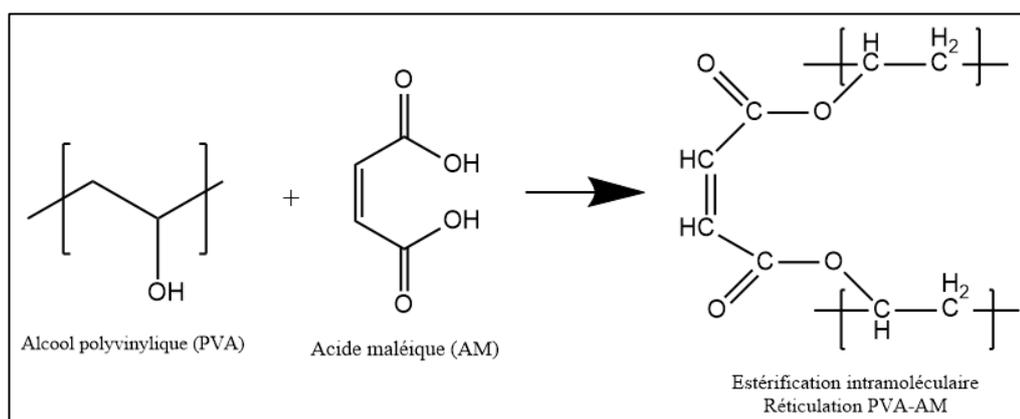


Figure 1.10 : Schéma réactionnel de réticulation du PVA avec l'acide maléique (AM).

1.2.5 Nanocomposites à matrice poly(styrène-co-butadiène)

Le poly(styrène-co-butadiène) (SBR : Styrene Butadiene Rubber), un copolymère constitué de styrène et de butadiène dont la structure est présentée dans la Figure 1.11.

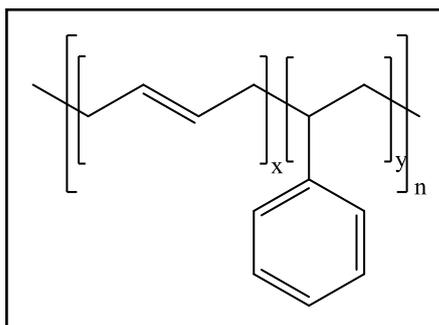


Figure 1.11 : Structure chimique du poly(styrène-co-butadiène) (SBR).

Communément, les proportions massiques styrène/butadiène sont de 25/75 %. C'est l'un des matériaux membranaires polymériques les plus prometteurs utilisés dans la pervaporation pour l'extraction de traces de solvants organiques à partir de solutions aqueuses ou encore la séparation de mélanges entièrement organiques. Il combine d'excellentes propriétés de formation de film avec une bonne stabilité mécanique dans de nombreux solvants ou mélanges purs. Une comparaison des paramètres de solubilité de ce polymère avec ceux du toluène et du méthanol montre que ce matériau a une forte affinité pour le toluène, justifiant son choix pour cette application.

Les nanocomposites à matrice SBR recensés dans la littérature sont chargés par des nanocharges lamellaires. Chakraborty et al [46] ont préparé des nanocomposites par une méthode de polymérisation *in situ*. Sadek et al [47], ont préparé des nanocomposites à base du SBR (23% en poids de styrène), incorporées d'argile qui été modifié par deux types de tensioactifs tel que l'acide dodécyl benzène sulfonique (DBSA) et l'éthoxylate de nonyl phénol (NPE).

La sélectivité du SBR vulcanisé a été améliorée par une "vulcanisation efficace" utilisant plus d'accélérateur que le soufre (accélérateur/soufre > 1) [48, 49] et renforcé par différents charges de noir de carbone. Ces membranes SBR ont été utilisées pour la séparation de pervaporation de mélanges organiques-organiques par Ray et al [50].

Zheng et al [51], ont préparé des nanocomposites SBR/NR/organo-bentonite par interaction d'émulsion. Il a été observé que seuls les nanocomposites contenant 12 % m/m d'organo-bentonite présentaient la résistance à la traction la plus élevée, 5,76 MPa, soit environ 2,12 fois plus que celle du SBR/NR pur. Vishvanathperumal et Gopalakannan [52], ont préparé des nanocomposites EPDM/SBR/Cloisite 30B

en utilisant un mélangeur à deux cylindres. L'incorporation de nano-argile dans l'EPDM/SBR a permis d'améliorer les propriétés mécaniques.

La matrice d'un élastomère est constituée de longues chaînes moléculaires, repliées sur elles-mêmes et enchevêtrées les unes aux autres. Sous des sollicitations mécaniques, ces chaînes moléculaires glissent les unes sur les autres, sans retrouver leur morphologie initiale après relâchement des contraintes. Cette irréversibilité plastique est accentuée pour les élastomères à l'état brut [2].

Pour leur conférer un comportement élastique, ils sont soumis à une réaction thermochimique appelées vulcanisation ou réticulation. Microscopiquement, elle consiste à créer des ponts, via des liaisons covalentes, entre les différentes macromolécules afin de former un réseau tridimensionnel de segments de chaînes ayant une structure au repos plus stable qu'à l'état brut et donc un comportement plus élastique. La réticulation du SBR a eu lieu selon le mécanisme schématisé dans la Figure 1.12.

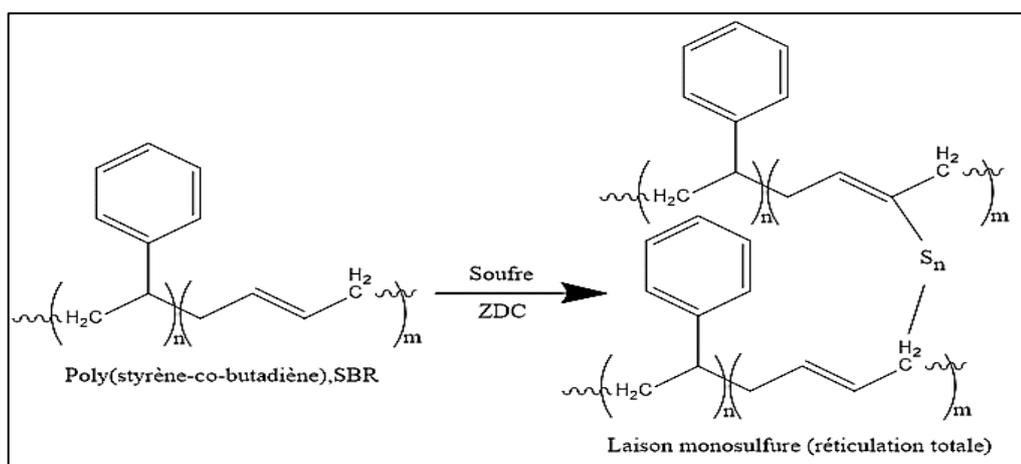


Figure 1.12 : Réaction de réticulation du SBR avec le soufre et ZDC (liaison monosulfure).

1.2.5.1 Choix du caoutchouc, vulcanisation, accélérateur et de charge

1.2.5.1.1 Caoutchouc

Le poly(styrène-co-butadiène) (SBR) est un matériau élastomère, utilisé pour l'élaboration des membranes de pervaporation pour la séparation de mélanges organiques/organiques. C'est l'un des caoutchoucs d'usage général les moins chers

et qui est facilement disponible [53]. Il fait partie des polymères hydrophobes qui peuvent donner naissance à des films résistants, allié à son caractère filmogène et sa forte affinité pour le toluène, tel que montre les valeurs des paramètres de solubilité de Hansen du SBR ainsi qu'une des composantes du mélange à traiter par pervaporation à savoir le méthanol et le toluène (Tableau 1.3), mettant en évidence une forte affinité vis-à-vis de ce dernier a motivé notre choix pour ce matériau [48].

Tableau 1.3 : Propriétés du caoutchouc et solvants.

Composé	Volume molaire (cm³·mol⁻¹)	Densité (ρ), g·cm⁻³	Paramètre de solubilité (δ), (J·cm⁻³)^{0,5}
SBR	-	0,98	16,5
Méthanol	40,4	0,792	29,7
Toluène	107,1	0,867	18,2

1.2.5.1.2 Vulcanisation

Le durcissement ou la réticulation du caoutchouc avec le soufre est appelé vulcanisation. En raison du gonflement important du SBR dans le toluène, il est impératif de le réticuler pour améliorer sa sélectivité. L'état de vulcanisation d'une membrane dépend du type de réactions de vulcanisation (durcissement). Dans ce travail, la dose de soufre et d'accélérateur a donc été fixée à 1,5 et 6 pce, respectivement, pour une "vulcanisation efficace" qui produit un degré maximal de liaison monosulfure entre les chaînes de caoutchouc par rapport aux liaisons polysulfure [50].

1.2.5.1.3 Accélérateur

Le diéthylthiocarbamate de zinc (ZDC) a été choisi comme accélérateur, il s'agit d'un accélérateur de durcissement ultrarapide et efficace même à température ambiante. Il a été signalé comme produisant moins de ponts de polysulfure entre les molécules de la chaîne de caoutchouc pendant le durcissement, ce qui est nécessaire pour obtenir une sélectivité accrue de la membrane résultante. Cependant, en absence de pression, un temps de durcissement d'environ 30

minutes à 140 °C est nécessaire pour obtenir une densité de réticulation optimale [54].

1.2.5.1.4 Charge

Les silicates, dans leur état naturel, sont hydrophiles et ne sont miscibles qu'avec des polymères hydrophiles comme dans le cas des matrices de polypyrrole [55] et de l'alcool polyvinylique (PVA) [56]. La modification de la Na⁺ MMT est donc nécessaire afin, d'une part améliorer sa compatibilité avec les matrices polymères organophiles réussir sa dispersion, et d'autre part, obtenir par conséquent des gains de propriétés par rapport à la matrice vierge. Il est nécessaire de procéder à une réaction d'échange des contre ions compensateurs alcalins (Na⁺, Li⁺, K⁺ ...) avec des cations alkylammonium dans le but d'augmenter l'espace interfeuille et de rendre la surface de l'argile organophile, ce qui réduit les interactions électrostatiques entre les feuillets d'argile, et permet de favoriser les interactions avec les molécules organiques [57]. La montmorillonite dite organophile (OMMT) va avoir d'une part, un espace interlamellaire plus large qui facilite la pénétration et la diffusion des chaînes macromoléculaires et une meilleure compatibilité avec le polymère hydrophobe, d'autre part. Dans certains cas, les surfactants localisés dans les galeries de ces OMMT peuvent interagir avec les matrices polymères ou initier la polymérisation des monomères induisant de meilleures propriétés interfaciales entre la phase inorganique (OMMT) et la matrice polymère [58].

1.3 Généralité sur la pervaporation

1.3.1 Historique

Les origines de la pervaporation remontent au XIX^e siècle, mais le mot lui-même a été inventé par Kober en 1917 [59]. Le processus a été étudié pour la première fois de manière systématique par une équipe de recherche de l'*American Oil Company* (USA), dirigée par Binning et al. dans les années 1950 [60]. Ce processus va être à l'origine de nombreux brevets et publications portant sur la séparation de mélanges d'hydrocarbures et plus généralement de mélanges à usage industriel. Des recherches académiques sur la pervaporation ont également été menées par Aptel et Néel [61, 62].

Dans les années 1980, les progrès de la technologie membranaire ont permis de préparer des systèmes de pervaporation économiquement viables. Les premières installations pilotes en pervaporation vont être installées à partir de 1982 par la firme allemande GFT (*Gesellschaft Für Trenntechnik*). Installées au Brésil, ces unités avaient pour objectif de montrer la bonne compétitivité économique de la technique de pervaporation lorsqu'elle est utilisée pour la déshydratation de l'éthanol. Depuis, plus de 100 installations ont été implantées pour cette application [63].

En 1996, la firme GFT, pionnière et leader dans le domaine, maintenant devenue Sulzer Chemtech, avait commercialisé plus de 60 installations à travers le monde.

1.3.2 Principe et définition

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire qui est utilisée pour séparer les constituants d'un mélange liquide homogène, qui se trouve au contact d'une membrane dense présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants. Cette méthode est basée sur les différences de solubilité et la diffusivité des constituants dans le matériau dense. La charge à traiter circulant directement au contact du film, le perméat pénètre et se diffuse à travers le film puis sort à la face aval maintenue sous pression réduite par un pompage continu. La force motrice est le gradient d'activité établi pour chaque composé entre les deux côtés du film polymère par abaissement de sa pression de vapeur à l'aval. Le perméat est alors recueilli sous forme liquide après avoir été condensé sur une paroi froide (Figure 1.13). La pervaporation se distingue de tous les autres procédés membranaires par le fait qu'une partie du mélange traité change d'état physique au cours de l'opération, de l'état liquide à l'état gazeux [64].

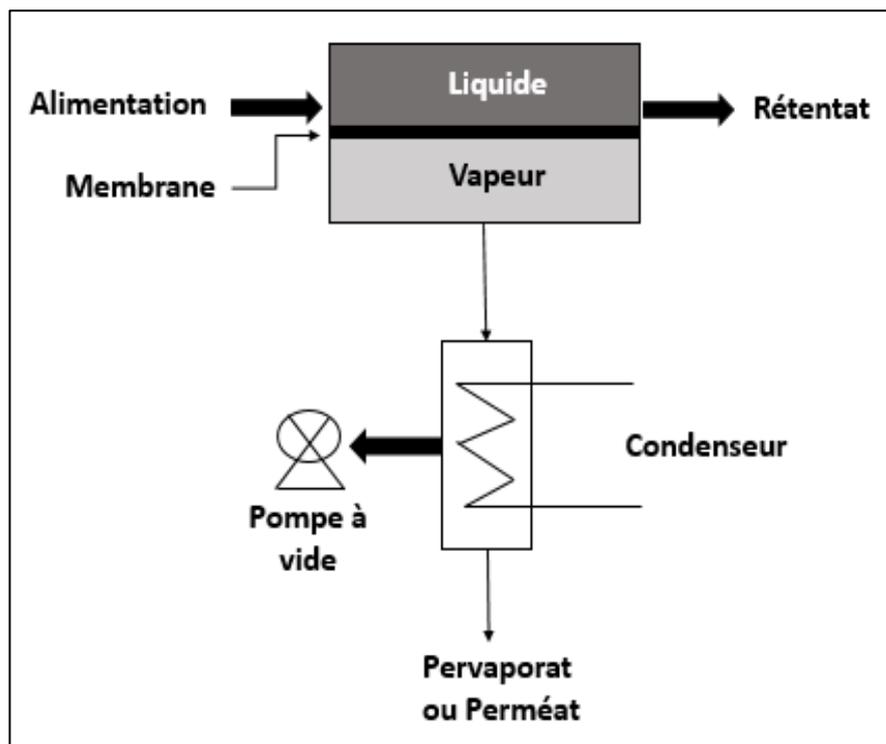


Figure 1.13 : Principe de pervaporation.

1.3.3 Mécanisme de la pervaporation

Le transfert de matière à travers une membrane dense peut être décrit qualitativement par le modèle de sorption-diffusion, proposé par Wijmans et al. [65] basé sur ces travaux de recherche sur la perméation de gaz à travers des membranes homogènes. Selon ce modèle le passage d'une molécule à travers une membrane est supposé avoir lieu en trois étapes (Figure 1.14) :

- 1) Absorption sélective à l'interface amont de la membrane.
- 2) Diffusion à travers la membrane.
- 3) Désorption rapide au niveau de la face aval de la membrane.

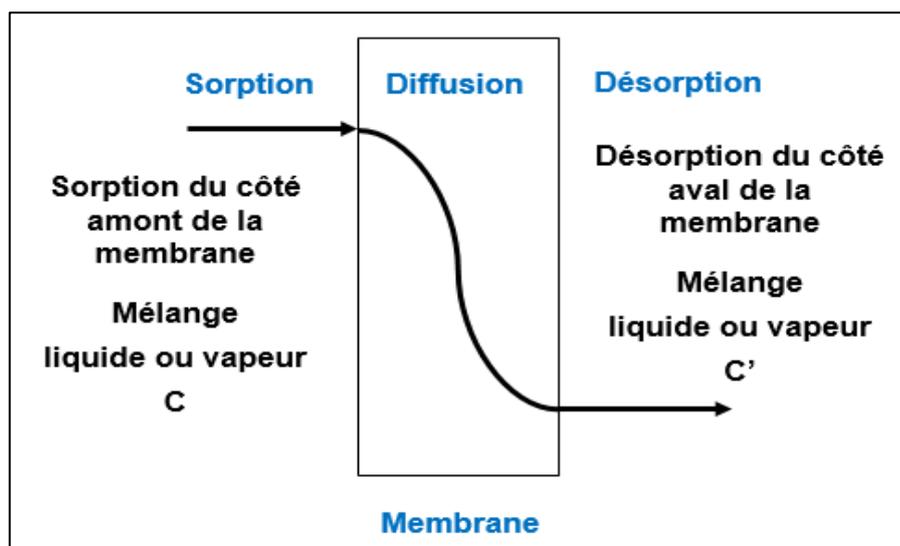


Figure 1.14 : Les trois étapes du modèle de sorption-diffusion.

1.3.3.1 La sorption

La première étape de sorption se fait selon un processus contrôlé par la thermodynamique. Il se produit une inégale dissolution des espèces à la face amont de la membrane en contact avec le liquide, ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. La membrane dense gonfle de façon sélective face au mélange liquide adjacent. Cette sélectivité de solvation est fortement conditionnée par les affinités respectives que le matériau membranaire manifeste envers les différentes entités présentes dans la charge à traiter.

1.3.3.2 La diffusion

La diffusion transmembranaire se fait selon un processus d'ordre cinétique. Les espèces absorbées dans le film dense diffusent sous l'influence du gradient d'activité local qui existe pour chaque entité. Ce processus a aussi pour conséquence une modification de la composition du mélange transféré, ce qui correspond à l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité). Il s'agit généralement de l'étape lente qui correspond à l'étape limitante pour le système considéré.

1.3.3.3 La désorption

Comme dans le cas de la sorption, cette étape correspond à un équilibre thermodynamique. La désorption des molécules parvenues à la face aval a lieu par vaporisation. Sous une pression réduite suffisamment basse, les vapeurs sont pratiquement et continuellement évacuées vers le condenseur sans qu'il y ait une solvataion de la face aval de la membrane.

1.3.4 Grandeurs caractéristiques du procédé de pervaporation

Le flux transmembranaire ainsi que la sélectivité observée, lors d'une séparation par pervaporation, sont les deux grandeurs importantes qui caractérisent les performances des membranes en pervaporation.

Le flux de matière traversant la membrane est défini par le rapport de la quantité de matière transférée par unité de temps et de surface active de la membrane. Le flux est donc défini par l'équation suivante (Eq 1.1) [66] :

$$J = \frac{m}{S \times t} \quad (1.1)$$

- J : flux total normalisé ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
- m : masse totale du perméat (g)
- S : surface active de la membrane (m^2)
- t : temps entre deux prélèvements du perméat (h)

Le flux de matière J est le plus souvent exprimé en $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, toutefois, les laboratoires de recherche expriment souvent cette grandeur en la rapportant à l'épaisseur de la membrane exprimée en micromètres.

La sélectivité de membrane ou le facteur de séparation α , s'exprime à travers plusieurs variantes, mais il se réfère toujours au composé préférentiellement transféré. La forme la plus simple consiste à exprimer la composition du perméat en fonction de celle de la charge (Eq 1.2) [66].

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

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

Le flux de composants du mélange est obtenu à partir de l'équation suivante (Eq 1.3) [66].

$$J_i = Jx_i \quad \text{et} \quad J_j = Jx_j \quad (1.3)$$

Où J_i et J_j sont les flux des composants, J est le flux total, X_i et X_j sont la composition du perméat du composé i et j du mélange, respectivement.

L'indice de séparation pervaporatif (PSI) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) est obtenu à partir de l'équation suivante (Eq 1.4) [67].

$$PSI = J \times (\alpha - 1) \quad (1.4)$$

Où J est le flux total, et α est la sélectivité de la membrane.

1.3.5 Membranes de pervaporation

Les membranes utilisées dans le procédé de pervaporation sont généralement denses ou des membranes polymériques microporeuses qui permettent le passage de composants sélectifs à travers elle. Le matériau de la membrane serait chimiquement et thermiquement stable par nature et capable de transporter des composants sélectifs à température élevée. À cet égard, les chaînes polymères rigides ont été considérées comme des candidats potentiels pour l'application de pervaporation [68]. Le choix du matériau polymère pour ce procédé dépend principalement de l'application souhaitée. Les différents domaines d'application et la sélection du type de membrane approprié sont résumés dans la Figure 1.15.

Le PVA, le chitosane et l'alginate de sodium sont principalement utilisés comme membranes de pervaporation pour la séparation des mélanges hydro-organiques [69, 70]. Les membranes à base de polyimides (PI), de polybenzimidazole (PBI) et de PDMS sont utilisées pour la séparation de pervaporation hydrophobe ou organophile [71, 72]. Kunget al [73] ont signalé des

membranes de mélange (PBI/PI) pour la séparation de mélanges toluène/isooctane. La pervaporation hydrophobe est très utile dans de nombreux domaines et un grand nombre de membranes hydrophobes polymères sont utilisées pour la récupération de substances organiques.

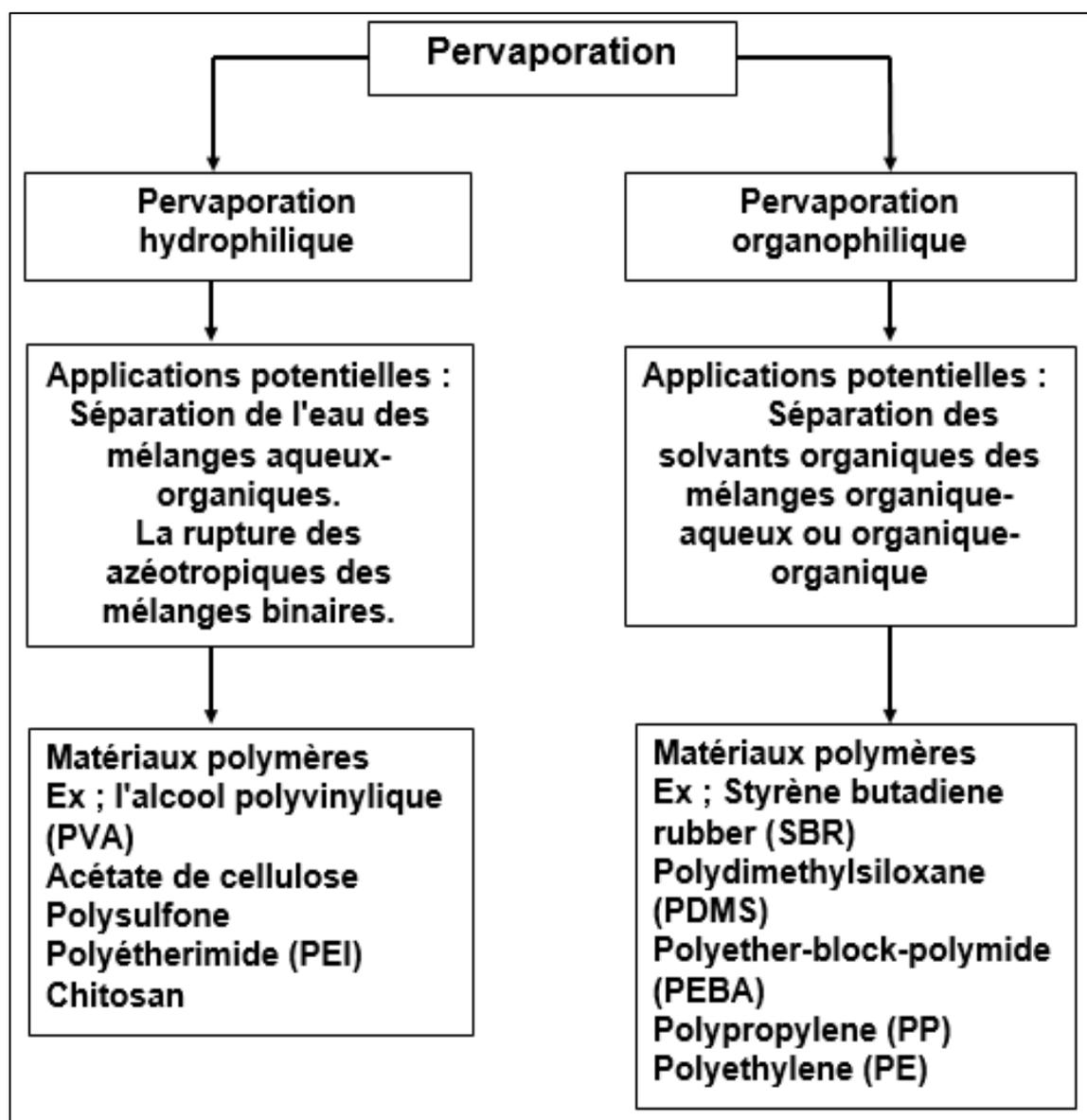


Figure 1.15 : Types de membranes de pervaporation et leurs domaines d'application.

Les membranes de pervaporation sont généralement classées en :

- 1) membranes inorganiques,
- 2) membranes à matrice mixte (MMM),
- 3) membranes polymériques.

1.3.5.1.1 Membranes inorganiques

Les zéolithes, la silice, le titane et la zircone sont les principales matières inorganiques, les membranes utilisées pour la séparation en pervaporation des mélanges hydro-organiques. Les membranes inorganiques offrent une stabilité thermique et chimique supérieure à celle des polymères. Veen et al [74] ont procédé à la déshydratation de solvants tels que l'éthanol, la méthyle éthyle cétone, le DMF, le THF et l'acétate d'éthyle utilisant des membranes de silice. Les membranes de silice ont présenté un flux de perméation de $1485 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ avec une sélectivité de 350 pour la déshydratation d'éthanol. Les membranes de silice microporeuse et de silice dopée ont montré une excellente déshydratation d'alcool [75]. Les membranes de silice dopées à 10% de zircone ont montré un flux de $0,86 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ avec un facteur de séparation de 300 pour la déshydratation des mélanges isopropanol/eau (90/10 % m/m). Les membranes de zéolithe sont l'une des membranes inorganiques les plus étudiées pour le procédé de pervaporation. Les zéolithes hydrophiles et hydrophobes ont présenté une meilleure performance de pervaporation, mais le coût élevé de la zéolithe limite leurs applications [76].

1.3.5.1.2 Membranes à matrice mixte (MMM)

Pour combiner les forces des charges inorganiques et des membranes polymères, des membranes à matrice mixte ont été utilisées pour les applications de pervaporation. Les membranes matricielles poreuses à base d'oxyde de magnésium (MgO) incorporant des particules ont été utilisées pour la déshydratation de l'IPA et les résultats ont montré une plus grande sélectivité avec une charge de 15% m/m de MgO [77]. Les membranes de complexes polyélectrolytiques (PECs) renforcées par du SiO_2 ont montré de bonnes performances pour la déshydratation de l'isopropanol (IPA) [78]. Les membranes de PECs chargées à 5 %m/m de SiO_2 ont montré un flux de séparation de $2,3 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et un facteur de séparation de 1721 à $75 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une composition d'alimentation de 10 %m/m d'eau dans l'IPA. De nombreuses charges inorganiques telles que la zéolithe [79, 80], la silice [81], le MgO, et plus récemment l'oligosilsesquioxane polyédrique (POSS) [82, 83], etc. ont été incorporées dans la matrice polymère et les membranes résultantes ont montré des meilleures performances de séparation de pervaporation. Les cadres métallo-organiques

(MOF) sont d'autres composants de la membrane dont la taille des pores est contrôlable et la porosité élevée, ils suscitent un intérêt considérable dans les applications de pervaporation en raison de leur exceptionnelle stabilité thermique et chimique [84, 85].

1.3.5.1.3 Membranes polymériques

Les membranes polymériques sont largement utilisées pour la séparation de pervaporation de divers mélanges en raison de leur excellente stabilité chimique, leurs meilleures propriétés mécaniques, et de leur stabilité thermique, etc. Ils sont utilisés pour la déshydratation des solvants organiques [86], l'élimination des composants organiques de l'eau [87, 88], les biocarburants à partir de bouillon de fermentation [89], la séparation des mélanges liquides organiques [90] et la désulfuration de l'essence [90]. L'efficacité de la séparation de pervaporation dépend en grande partie de la nature, de la taille et de la structure moléculaire des polymères.

Les polymères naturels et synthétiques ont montré d'excellentes performances de pervaporation. Le chitosane et l'alginate de sodium sont deux polymères naturels largement utilisés dans le processus de pervaporation. Les membranes à base de chitosane sont utilisées pour la déshydratation des matières organiques et l'élimination des alcools des matières organiques en raison de son excellente formation de film et de sa nature hydrophile [91, 92]. Les membranes de mélange chitosan/polyvinylpyrrolidone réticulées aux UV ont montré un PSI de 167 pour la séparation des mélanges eau-éthanol [93]. L'alginate de sodium (NaAlg) est un polymère hydrophile naturel qui est largement utilisé pour la séparation des mélanges eau-organique [94, 95]. Mais le principal inconvénient du NaAlg est son fort gonflement qui réduit la sélectivité et la résistance mécanique, et donc il n'est pas favorable aux applications commerciales.

Les polymères synthétiques tels que les poly(éther-amides) [96], les polyvinyl alcool (PVA) [97], les polyuréthanes [98], les poly(méthacrylates de méthyle) (PMMA) [99], les caoutchoucs naturel (NR) [100] et les PDMS [101] etc, ils sont utilisés pour la séparation par pervaporation de divers mélanges. Ribeiro et al. [87] ont synthétisé des membranes en poly(siloxane-co-imide) pour la séparation de mélanges toluène/n-heptane, et ils ont constaté que l'incorporation de siloxane dans le

polymère améliorerait considérablement les performances de pervaporation. Les membranes à base de polypropylène, de fluorure de polyvinylidène et de PMMA ont été utilisées pour la séparation de mélanges benzène/cyclohexane [102]. La déshydratation par pervaporation de 90 % d'éthanol a été réalisée en utilisant du PVA/carboxylation de chitosane, a permis d'obtenir un facteur de séparation de 1231 à 30 °C [103].

1.3.6 Application de la pervaporation

La pervaporation est un procédé très efficace pour la séparation de mélanges qui ne peuvent pas survivre aux températures élevées lors d'un processus de distillation. Elle a des applications dans tous les types de séparation des solutions contenant des traces du composant cible à éliminer. Ainsi, elle peut être utilisée pour séparer les mélanges azéotropiques, déshydrater les mélanges hydro-organiques, extraire les polluants organiques ou les arômes des milieux aqueux, fractionner des mélanges d'isomères, déplacer l'équilibre d'une réaction [104], contrôler les réactions organiques en chaînes [105], et casser les microémulsions [106].

En général, les séparations par pervaporation peuvent être classées en trois principaux domaines :

- 1) déshydratation des mélanges hydro-organiques,
- 2) extraction de traces de solvants organiques à partir de solutions aqueuses,
- 3) séparation de mélanges organique-organique.

1.3.6.1 Séparation des mélanges hydro-organiques

La séparation des composants d'un mélange hydro-organique par pervaporation à l'aide de membranes hydrophiles, a reçu une attention croissante dans les industries chimiques, et plus particulièrement celle des alcools (éthanol, isopropanol (IPA)...) [107]. Pour la purification de ces produits, la pervaporation ne peut constituer une solution que dans la mesure où les mélanges à traiter contiennent moins de 20% d'eau. Industriellement, séparer des mélanges contenant plus de 20% d'eau exige des surfaces membranaires plus importantes et des temps de traitement des mélanges à séparer plus longs. Ceci occasionne des coûts de

production élevés qui ne sont plus en faveur des économies d'énergie recherchées par l'industrie [108].

La littérature abonde de références sur les séparations eau/alcool, avec des films essentiellement à base des polymères naturels tels que la cellulose et ses dérivés. Des polymères ont été étudiés principalement dans la déshydratation de l'éthanol tels que l'acide polyacrylique (PAA) et l'alcool polyvinyle (PVA), polyacrylonitrile (PAN) et le nylon 6,6 [109]. Mais tous ces efforts étaient sans succès, jusqu'à la percée remarquable réalisée par la GFT (*Gesellschaft für Trenntechnik*) membranes dans les années 1980. Il faudrait rappeler que la première installation pilote de pervaporation a été utilisée pour déshydrater le mélange azéotrope eau/éthanol, installée en France en 1988 avec une capacité de production journalière en éthanol de 15 m³. Depuis le succès réalisé par les membranes GFT, obtenues par réticulation du PVA sur un support polyacrylonitrile (PAN), plusieurs autres matériaux hydrophiles ont été étudiés tels que les alginates de sodium, la chitosane, le polyéthylèneimine (PEI), le sulfate de cellulose (CS), et les zéolites synthétiques [110].

➤ Séparation du mélange eau/éthanol par pervaporation

Le fractionnement du mélange eau/éthanol à l'aide de membranes à base de PVA est à présent la principale application de la pervaporation [2,7]. Pour la plupart des utilisations industrielles et de carburant, l'éthanol doit être purifié. Le mélange de 96 % d'éthanol et de 4 % d'eau est un azéotrope dont le point d'ébullition est de 78,2 °C et ne peut être purifié davantage par distillation.

L'éthanol est un solvant largement utilisé dans les industries pharmaceutiques et chimiques, la parfumerie ainsi qu'en biocarburant (bioéthanol). Il forme un azéotrope avec l'eau à 96 % m/m [111], et la plupart de ses applications exigent une grande pureté, quelques propriétés physiques de l'eau et de l'éthanol sont regroupées dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Propriétés physiques de l'eau et de l'éthanol.

Propriété	Eau	Ethanol
Point de fusion (°C)	0	-114
Point d'ébullition (°C)	100	78,4
Densité à 25°C (g/cm ³)	0,997	0,789
Indice de réfraction n_D^{25}	1,3330	1,361
Viscosité absolue à 20 °C (cp)	0,894	1,074
Tension de surface à 25 °C (dyn/cm)	72,8	22,32
Température critique (°C)	374,15	240,85

Depuis, plusieurs études ont été entreprises afin de mettre au point des membranes, capables de donner des flux et des sélectivités raisonnables pour la séparation du mélange eau/éthanol. Le Tableau 1.5 résume l'essentiel de ces travaux réalisés jusqu'à ce jour.

Tableau 1.5 : Séparation pervaporative du mélange eau/éthanol.

Membrane ^a	Eau (%) (m/m)	T (°C)	Flux $J(g.m^{-2}.h^{-1})$	Sélectivité (α)	Référence
P-SA/PVP	4,6	30	90	364	[111]
CTSN-PVA	5	30	1700	22	[112]
CTSN-BCM	5	30	42800	10	[112]
PVA/PVS	5	58,5	800	1300	[113]
SA	10	40	290	120	[114]
CS/SA	13,5	30	220	436	[69]
Zeolite	30	60	2100	2140	[115]
Chitosane	4,4	40	65.10^4	17	[116]
Cellophane	24,4	60	600.10^4	5	[117]
Acétate de cellulose	4,4	60	200.10^4	5,9	[117]

^a P-SA/PVP : phosphorylation d'alginate de sodium/ poly(vinyl pyrrolidone); CTSN-PVA : chitosane-poly(vinyl alcohol); CTSN-BCM : cellulose bactérienne imprégnée de chitosane; PVA/PVS : polyvinylamine/ polyvinylsulfate; SA : sodium alginate; CS/SA : chitosan/sodium alginate.

1.3.6.2 Extraction de traces de solvants organiques à partir de solutions aqueuses

Depuis trois décennies, dans le cadre de la protection de l'environnement, l'élimination de composés organiques des solutions aqueuses a été un souci majeur. La pervaporation est concernée pour les applications d'extraction de composés organiques minoritaires à partir d'un mélange aqueux ou hydro-organiques. Les membranes utilisées sont généralement hydrophobes pour favoriser le transfert des composés organiques. L'extraction est seulement efficace si la teneur totale en composés organiques dans l'alimentation reste très minoritaire par rapport à la teneur en eau [118]. La pervaporation permet l'extraction de la plupart des composés organiques volatiles (COV) tels que les alcools légers (méthanol, éthanol), les cétones (acétone), les hydrocarbures aromatiques (toluène, benzène) et les composés chlorés (dichlorométhane, trichloréthylène)

[119]. La pervaporation permet aussi la récupération d'autres composés organiques comme des arômes dans l'industrie agroalimentaire [120], la vanilline [121] ou pour le recyclage d'effluents aqueux [122].

1.3.6.3 Séparation des mélanges organiques

La séparation de mélanges organiques/organiques à l'aide de techniques de séparation membranaire fait l'objet de nombreuses recherches en raison de sa grande importance dans les industries de la chimie fine ou la pétrochimie. Les membranes utilisées pour séparer les quatre principales catégories de mélanges organiques-organiques, à savoir les mélanges polaires/apolaires, aromatiques/alicycliques, aromatiques/aliphatiques et les mélanges d'isomères, sont constituées de matériaux de nature organique et inorganique. La Figure 1.16 présente une classification des catégories de diverses membranes appliquées pour des mélanges organiques/organique avec quelque exemple pour chaque catégorie.

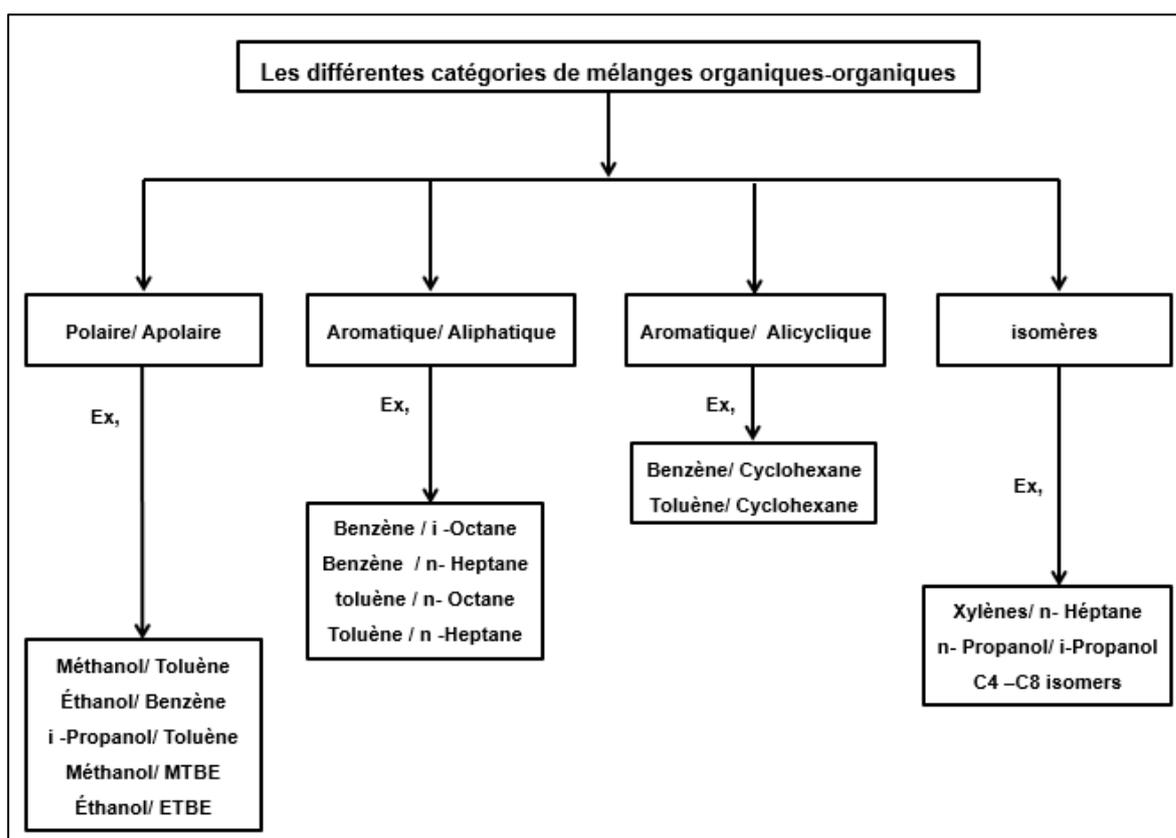


Figure 1.16 : Principales applications du procédé de pervaporation dans la séparation organique-organique [102].

Nous nous intéressons dans notre travail au mélange polaire/apolaire. Les premiers essais pour la pervaporation de ce type de mélange en utilisant une membrane en cellulose remontent à 1956. La première application réelle pour l'élimination de substances organiques à partir de flux organiques liquides dilués a été réalisée à l'échelle du laboratoire dans les années 1960 par Binning et al [52]. Les matériaux hydrophobes tels que le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) ont été principalement utilisés comme matériaux de membrane. Cependant, ces membranes hydrophobes n'ont pas montré de hautes sélectivités pour les mélanges organiques polaires/apolaires, car elles ne possèdent pas de groupes fonctionnels pour créer une différence d'interaction entre les deux composants à séparer dans les mélanges, ce qui est vital en pervaporation. Plus tard, en 1976, Aptel et al. [53] ont appliqué la pervaporation pour séparer des mélanges liquides organiques en utilisant un film en polytétrafluoroéthylène (PTFE) greffé avec de la N-vinylpyrrolidone pour séparer des mélanges polaires/apolaires comme le méthanol/toluène et ont obtenu une bonne sélectivité mais de mauvais flux.

➤ Séparation du mélange toluène/méthanol par pervaporation

Le mélange toluène/méthanol est parmi les mélanges organiques qui sont généralement utilisés dans les secteurs pétrochimique et médical. L'utilisation combinée de la distillation et la pervaporation pour l'élimination d'alcool à partir des hydrocarbures permet de réaliser des économies pouvant atteindre 20 % [123]. Ce mélange forme une solution azéotrope à une composition de 32% (m/m) de toluène à une pression constante de 101,3 kPa. Il est raisonnable d'envisager une membrane sélective pour le toluène car il est plus facile d'éliminer le composant le plus faible pour atteindre l'objectif de séparation. Il existe très peu de références sur le développement de membranes sélectives pour le toluène dans une telle séparation [124].

Le toluène est un hydrocarbure aromatique utilisé en tant que réactif ou solvant, notamment dans le milieu industriel. Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, ou résines (naturelles ou de synthèse). C'est un solvant apolaire, incolore, mobile, d'odeur aromatique et très inflammable. En effet, le toluène sert principalement comme composé intermédiaire dans la synthèse de certains

composés tels que le polystyrène, le caoutchouc synthétique, les résines phénoliques, le nylon, etc...

Le méthanol, est un liquide léger, volatile, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique. Il est utilisé traditionnellement comme dénaturant de l'éthanol, ce qui explique l'origine du terme alcool dénaturé. Le méthanol est également utilisé comme solvant, et comme antigel dans le liquide des lave-glaces ; quelques propriétés physiques du toluène et du méthanol sont regroupées dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Propriétés physiques du toluène et du méthanol.

Propriété	Toluène	Méthanol
Point de fusion (°C)	-95	-97,8
Point d'ébullition (°C)	110,6	64,7
Densité à 25°C (g/cm ³)	0,867	0,791
Indice de réfraction n_D^{25}	1,4941	1,3265
Viscosité absolue à 20 °C (cp)	0,59	0,594
Tension de surface à 25 °C (dyn/cm)	28,53	22,55
Température critique (°C)	288,9	239

Depuis, plusieurs études ont été entreprises afin de mettre au point des membranes, capables de donner des flux et des sélectivités raisonnables pour la séparation du mélange toluène/méthanol. Le Tableau 1.7 résume l'essentiel de ces travaux réalisés jusqu'à ce jour.

Tableau 1.7 : Séparation pervaporative du mélange toluène/méthanol.

Membrane ^b	Toluène (%) (m/m)	T (°C)	Flux J (g·m ⁻² h ⁻¹)	Sélectivité (α)	Référence
PDMS	32	25	95,36	2,67	[124]
PU-PDMS	32	25	113,14	3,66	[124]
Polyimide	27,2	30	0,11	0,01	[125]
Polyimide	30	50	16	1,0	[126]
PA/ 3% m/m MMT	30	50	112	11	[127]
PET-g-PS	32	30	2,58	40	[128]
Chitosane+ 5% m/m silicalite	10	30	17	200	[91]
Chitosane+ 10% m/m silicalite	10	30	19,2	264	[91]
SPA-15	32	30	9,5	8,3	[129]
PN-10	32	35	5	9,6	[130]

^b PDMS : polydiméthylsiloxane; PU-PDMS : polyurethane-polydiméthylsiloxane; PA/ 3% m/m MMT : Polyamide/ 3% m/m montmorillonite, PET-g-PS : polystyrène greffé au polyéthylène; SPA-15 : polydiméthylsiloxane contenant 15 % m/m de polyimide; PN-10 : polydiméthylsiloxane contenant 10% m/m de nanoargile.

1.3.7 Avantages et limitations de la pervaporation

Le principal intérêt de la pervaporation vient de sa capacité à modifier l'équilibre thermodynamique du mélange à traiter. L'utilisation de ce procédé pour séparer des mélanges est avantageuse si ceux-ci sont difficiles à traiter par des techniques séparatives conventionnelles comme la distillation. La pervaporation se substitue à la distillation pour franchir les intervalles de composition où celle-ci est peu résolutive. La plupart des azéotropes peuvent être traités par pervaporation en sélectionnant le matériau adéquat pour la membrane. Elle montre aussi des sélectivités très élevées dans de nombreux cas d'application, ce qui la rend très efficace pour traiter certaines séparations. Des coûts d'investissement et d'exploitation très faible pour la séparation par pervaporation, le procédé a

également montré sa capacité à purifier des composés thermosensibles difficiles à séparer par distillation [131].

Néanmoins, la pervaporation souffre de certaines limitations. En effet, La productivité des performances de la pervaporation demeure faible du fait d'un compromis à réaliser entre le flux et la sélectivité son procédé nécessite un renouvellement périodique de la membrane. De plus, le marché des membranes de pervaporation est restreint et il n'existe pas de membranes pour tous les types de mélanges [61]. Aussi, une étude spécifique est nécessaire pour obtenir les bons paramètres opératoires.

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées ainsi que les techniques d'analyse employées.

Nous présentons en premier lieu, les différents modes opératoires de synthèse des membranes nanocomposites réticulées à base de PVA (PVA-R/Na-MMT) et de SBR (SBR-R/OMMT), par la suite nous allons décrire leurs différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux.

En deuxième lieu, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de pervaporation dans la séparation du mélange eau/éthanol à 4% m/m en eau ainsi que celle utilisés dans la séparation du mélange toluène/méthanol à 32% m/m en toluène.

2.1 Elaboration des membranes

2.1.1 Membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT

2.1.1.1 Produits utilisés

L'alcool polyvinylique (PVA) avec un poids moléculaire de $72\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ et un degré d'hydrolyse de 97.5%–99.5% est fourni par FLUKA (Suisse). La montmorillonite de sodium (Na^+MMT) minéral, qui a été purifié à partir d'une poudre de bentonite naturelle (98% de montmorillonite) issue du gisement naturel de Maghnia (ouest de l'Algérie) fourni par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non-ferreux), de formule chimique $(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. La composition chimique de la montmorillonite utilisée est indiquée dans le Tableau 2.1. Elle possède une capacité d'échange de cations de 89 meq/g et a été mise au point selon le protocole utilisé par Bouras et Khalaf [132, 133] (le protocole détaillé est présenté en appendice A). L'acide maléique (AM) et l'éthanol d'une pureté de (99%) proviennent de Acros Organics (New Jersey, USA) et Fisher Scientific, respectivement. L'acide chlorhydrique (HCl) (37 % en masse) provient de AnalaR NORMAPUR (France).

Tableau 2.1: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia [133].

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF*
% massique	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

*PAF : perte au feu à 900 °C.

2.1.1.2 Mode opératoire de préparation des membranes de PVA

Dans un ballon de 100 ml plongé dans un bain-marie, muni d'un réfrigérant, on solubilise dans l'eau distillé 1 g d'alcool polyvinylique (PVA) à 90°C sous agitation continue pendant 1h 30min. Ensuite, les quantités requises de Na-MMT (1, 5, 10, 15 et 20 % m/m) sont ajoutées à la solution de polymère. On procède au refroidissement de la solution homogène précédemment obtenu jusqu'à température ambiante, puis on ajoute 0,5 ml d'acide chlorhydrique (HCl) (2M) et 0,2 g d'acide maléique (AM), le mélange est agité encore pendant 30 min, puis versé dans une boîte de pétri et laissé séché pendant 48h à température ambiante. Une série de membranes a été préparée selon cette procédure et les conditions de préparation sont résumées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2: Conditions de préparation des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT.

Membrane	Na-MMT/PVA (% m/m)	PVA (g)	Na ⁺ MMT (g)	AM (g)	HCl 2M (ml)	Eau (ml)
PVA pur	0:100	1,0	0	0	0	10
PVA-R réticulé (PVA-R)	0:100	1,0	0	0,2	0,5	10
PVA-R/Na-MMT 1	01:99	1,0	0,01	0,2	0,5	10
PVA-R / Na-MMT 5	05:95	1,0	0,05	0,2	0,5	10
PVA-R / Na-MMT 10	10:90	1,0	0,1	0,2	0,5	10
PVA-R / Na-MMT 15	15: 85	1,0	0,15	0,2	0,5	10
PVA-R / Na-MMT 20	20:80	1,0	0,20	0,2	0,5	10

2.1.2 Membranes nanocomposites SBR-R/OMMT

2.1.2.1 Produits utilisés

Le poly(styrène-co-butadiène) (SBR) contenant 45% en poids de styrène est fourni par Sigma-Aldrich (USA). La montmorillonite de sodium (Na-MMT) dont les détails ont été susmentionné précédemment. Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) de structure ($C_{19}H_{42}BrN$) à 99% fourni par Acros. Le diéthylthiocarbamate de zinc (ZDC) provient de Chem Cruz de Santa Cruz Biotechnology (USA). Le soufre sous forme de poudre fine provient de Fisher Scientific (Belgique). Le méthanol (pureté>99%) et le toluène (pureté>99%) ont été fournis par AnaLaR NORMAPUR.

2.1.2.2 Traitement organophile de la Na⁺MMT

L'organomontmorillonite ou argile organophile (OMMT) a été synthétisée selon la procédure décrite par Bhattacharya et Aadhar [134]. 5 g de bentonite purifiée et séchée ont été dispersés sous agitation vigoureuse pendant 24 h dans 500 ml d'eau distillée à température ambiante. D'autre part nous avons préparé une solution de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) de concentration de 0.03M (1,085 g dans 100 ml). Cette dernière est ajoutée progressivement à la solution précédente sous agitation pendant 8 h. Ce mélange est ensuite filtré sous vide, et le précipité obtenu est ensuite mis sous agitation dans 50ml d'eau distillée pendant 4 h. La montmorillonite organophile est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les cations inorganiques. La montmorillonite organophile (OMMT) obtenus est ensuite séchée à 60°C, puis broyée et tamisé à 72 µm.

2.1.2.3 Mode opératoire de préparation des membranes de SBR

Dans un ballon de 100 ml on introduit 1 g de poly(styrène-co-butadiène) (SBR) en petits morceaux dans le toluène pendant 24 h pour obtenir une solution à 6%*m/v*, ensuite les quantités requises d'OMMT, à savoir 3, 6, 9, 12 et 15 pce, ont été ajoutées sous agitation pendant 24 h afin d'assurer une dispersion totale de l'OMMT. Après l'obtention d'un mélange homogène, on ajoute le soufre (agent de réticulation) et le ZDC (accélérateur) avec un rapport de S/ZDC = 1,5/6 pce, ce mélange a été agitée pendant 8 h. Le mélange est ensuite versé dans des boites de Pétri, et laissé sécher sous hotte pendant 48 h. Les films SBR obtenus seront

introduits dans l'étuve à 110°C pendant 1 h afin qu'ils soient réticulés. Les membranes durcies ont ensuite été refroidie, immergée dans de l'eau froide et décollée soigneusement. Les membranes ainsi obtenues ont une épaisseur moyenne de 50 µm. Le Tableau 2.3 rassemble les conditions expérimentales de la préparation des membranes SBR.

Tableau 2.3 : Conditions de préparation des membranes nanocomposites SBR-R/OMMT.

Membrane	SBR	Soufre (pce*)	ZDC (pce)	OMMT (pce)
SBR pur	100	0	0	0
SBR réticulé (SBR-R)	100	1,5	6,0	0
SBR-R /OMMT3	100	1,5	6,0	3
SBR-R /OMMT6	100	1,5	6,0	6
SBR-R /OMMT9	100	1,5	6,0	9
SBR-R /OMMT12	100	1,5	6,0	12
SBR-R /OMMT15	100	1,5	6,0	15

*pce : partie pour cent d'élastomère.

2.2 Caractérisation des membranes

2.2.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée sur un spectrophotomètre type BX de PerkinElmer dans la gamme allant de 400-4000 cm⁻¹ avec un incrément de 4 cm⁻¹. Toute les membranes préparées ont été examinées sous forme de film.

2.2.2 Diffraction des rayons X

Toutes les membranes synthétisées ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), à température ambiante, à l'aide d'un appareil de diffraction Siemens D-5000 (30 kV, 10 mA) avec une radiation de Co. Les mesures sont effectuées sur un domaine angulaire 2θ variant de 2° à 50° pour les films PVA et dans une gamme de 2° à 30° pour les films SBR, avec un pas de mesure de

0,02°/min. Les membranes ont été examinées sous forme de film, tandis que la nanocharge Na⁺ MMT et OMMT a été analysée sous forme de poudre.

Cependant, dans le cas de notre travail, l'analyse par DRX sera utilisée uniquement pour déterminer les distances interfoliaires des poudres Na⁺ MMT et OMMT d'un côté, et l'état de dispersion des feuillets dans les matériaux nanocomposites d'un autre côté. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté. Cette diffraction des rayons X aux grands angles est une technique couramment utilisée afin d'estimer la distance entre les couches d'argile donnée par la loi de Bragg (Eq 2.1). [56]

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans {hkl} qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires d_{001} et les plans hkl correspondants.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.1)$$

Avec :

n : ordre de diffraction (nombre entier positif).

λ : longueur d'onde caractéristiques des rayons X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

d : l'espacement des couches cristallines

θ : angle d'incidence du rayon X.

2.2.3 Microscopie électronique à balayage

L'examen des surfaces des membranes synthétisées a été fait par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope JSM-6060LV (JEOL). Les échantillons analysés ont été recouverts au préalable d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique.

2.2.4 Analyse thermique différentielle

Les propriétés thermiques des échantillons de membranes nanocomposites ont été mesurées avec un appareil DSC Q1000 (TA Instruments, Canada),

préalablement calibré à l'indium. L'échantillon pesant entre 8 et 10 mg a été placé dans une capsule fermée et son thermogramme enregistré avec une vitesse de balayage de 20 °C/min sous un débit d'azote de 50 mL/min dans la gamme de température allant de 25 °C à 400 °C pour les membranes de PVA et de -80 °C à 10 °C pour les membranes de SBR. Le principe consiste en l'analyse du comportement de transition thermique des polymères.

2.2.5 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des différentes membranes étudiées a été faite sur un appareil de type SDT 600 (TA Instruments, Canada). Les courbes ATG ont été enregistrées entre 25 °C et 700 °C, avec une vitesse de balayage de 20 °C/min sous un débit d'azote de 50 mL/min.

2.2.6 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des échantillons de membranes nanocomposites ont été étudiées à l'aide d'un instrument Instron Zwick/Roell Z010 (France). Des éprouvettes de traction, de forme haltère, sont découpées sur les films membranaires selon une géométrie ISO R527-1 représentée dans la Figure 2.1. L'une des deux extrémités de l'éprouvette est maintenue fixe tandis que l'autre est soumise à un déplacement vertical de manière à rester parallèle à la première. La machine de traction est équipée de mors mécaniques permettant de serrer l'éprouvette sans aucun glissement (Figure 2.2). Pour mesurer les déplacements dont sont issues les déformations, une caméra CCD (AVT Dolphin) est utilisée.

Une vitesse de traction de 0,3 mm/s est appliquée sur les éprouvettes. Les propriétés de traction (par exemple, la résistance à la traction, le module à 100% et l'allongement à la rupture) ont été évaluées selon la norme DIN EN ISO 527-1.

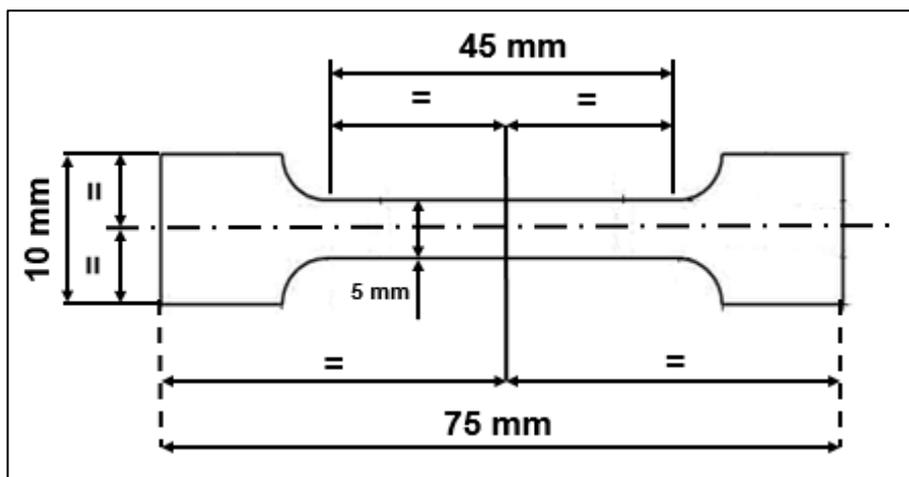


Figure 2.1 : Géométrie d'une éprouvette haltère utilisée pour les essais de traction (norme ISO 527-1).



Figure 2.2 : Photographie de la machine de traction utilisée (Zwick/Roell Z10).

2.2.7 Estimation de la densité de réticulation

Étant donné que les polymères réticulés sont insolubles dans les solvants organiques, ils donnent lieu à des équilibres de gonflement. Cette caractéristique peut être mise à profit pour l'estimation de la densité de réticulation par voie chimique à partir des mesures de gonflement. Un bout de membrane

nanocomposite SBR-R/OMMT contenant diverses doses d'OMMT est immergé dans le toluène pur pendant 72 h jusqu'à ce que l'équilibre de gonflement soit atteint, c'est-à-dire qu'aucune variation de son poids n'est observée. La valeur des densités de réticulation a été calculée à l'aide de l'équation de Flory-Rehner (Eq 2.2) [135].

$$v = - \frac{1}{V_s} \left[\frac{\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2}{v_r^{1/3} - \frac{1}{2}v_r} \right] \quad (2.2)$$

D'où v est la densité de réticulation (mol.cm^{-3}), v_s est le volume molaire du solvant ($106,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour le toluène), et v_r est la fraction volumique du polymère réticulé gonflé à l'équilibre. tandis que $\chi=0,31$ [136] est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre le caoutchouc et le solvant (SBR-toluène). De plus, la valeur de v_r est obtenue selon l'équation suivante (Eq 2.3) :

$$v_r = \frac{m_1 / \rho_1}{m_1 / \rho_1 + m_2 / \rho_2} \quad (2.3)$$

D'où m_1 est le poids du caoutchouc sec, m_2 est le poids du caoutchouc après séchage, et ρ_1 et ρ_2 sont les densités du caoutchouc et du solvant, respectivement.

2.2.8 Mesure de sorption

Les expériences de mesure de sorption des membranes PVA synthétisées ont été réalisées dans l'eau, l'éthanol ainsi que dans leur mélange azéotrope eau/éthanol. Tandis que pour les membranes SBR les mesures ont été réalisées dans le méthanol, toluène ainsi que leur mélange azéotrope. Tout d'abord, les membranes séchées ont été pesées et trempées dans les solutions susmentionnées à température ambiante. Ensuite, elles ont été retirées, séchées avec un papier essuie-tout et pesées avec une balance analytique à double gamme METTLER TOLEDO AB265-S/FACT. Le taux de gonflement exprimé en pourcentage de sorption a été calculé par l'équation (Eq 2.4).

$$S(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.4)$$

D'où m_0 et m_t sont respectivement les masses des échantillons de membrane à l'état sec et à l'état gonflé, respectivement.

2.3 Application en pervaporation

2.3.1 Équipements et appareils

Les expériences de pervaporation ont été réalisées dans une cellule en acier inoxydable schématisée dans la Figure 2.3. La cellule est composée de deux compartiments séparés par la membrane supportée par un fritté en acier inoxydable et maintenue par un joint en téflon qui assure également l'étanchéité, le mélange à traiter se trouve en amont de cette membrane tandis que le compartiment en aval est relié à la station de pervaporation, qui est reliée à une pompe à vide. La cellule est reliée à la station de pervaporation à partir d'un orifice situé au compartiment aval. Un barreau magnétique assure l'agitation du mélange. L'huile de paraffine circule dans une double enveloppe permettant ainsi de thermostatater la cellule. L'orifice (4), permet l'introduction du mélange réactionnel et les prélèvements au cours de l'expérience.

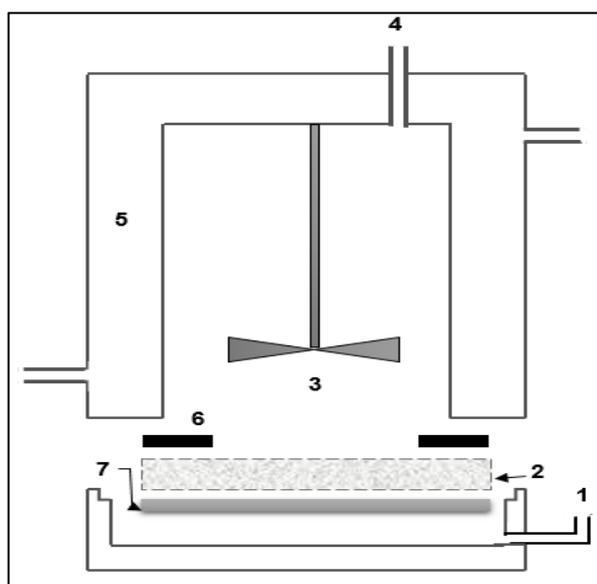


Figure 2.3 : Représentation schématique de la cellule de pervaporation.

1. Sortie du Perméat
2. Membrane
3. Agitation par barreau magnétique
4. Orifice de prélèvement
5. Double enveloppe thermostatée
6. Joint téflon

7. Verre fritté

2.3.2 Description de la station de pervaporation

La Figure 2.4 représente le schéma de la station de pervaporation. Le compartiment en aval est maintenu sous basse pression à l'aide d'une pompe à vide. Les vapeurs dégagées sont entraînées jusqu'aux pièges où ils seront piégés au contact de l'azote liquide. Un piège de garde est utilisé pour protéger la pompe à vide de toute fuite du liquide.

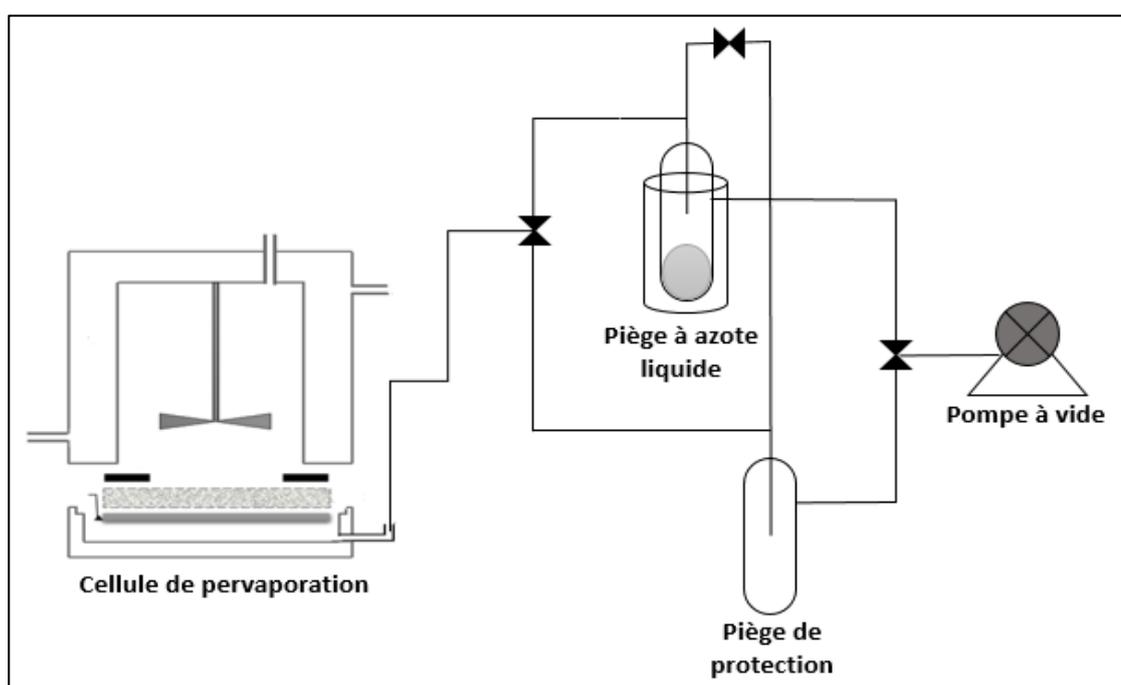


Figure 2.4 : Représentation schématique de station de pervaporation.

2.3.3 Procédure expérimentale de pervaporation

La séparation des mélanges a été réalisée en utilisant le montage de pervaporation décrit par Benguergoura et al [53]. La cellule de pervaporation est d'une capacité de 125 cm^3 , la surface effective de la membrane en contact avec le liquide d'alimentation est de $29,28 \text{ cm}^2$. Le compartiment amont est sous agitation et la température de la charge est contrôlée par un bain d'huile thermostaté (30°C). Le compartiment aval est sous vide partiel (moins de $1,6 \text{ mbar}$) produit par une pompe Vacuubrand PC 3001 VARIO Pro.

Le perméat liquide récupéré, lors des expériences de pervaporation réalisés sur le mélange eau/éthanol, a été ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse avec un appareil de type Shimadzu GC-1701-1 équipé d'un détecteur de conductivité thermique et d'une colonne capillaire Porapak-Q (60 m 0,25 mm) utilisant l'azote comme gaz vecteur. La température du détecteur et de l'injecteur est de 200 °C, celle de la colonne est à 160 °C,

Dans le cas de la pervaporation du mélange toluène/méthanol, le perméat liquide récupéré a été analysé par chromatographie en phase gazeuse avec un chromatographe SCION 436-GC équipé d'un détecteur à ionisation de flamme équipé d'une colonne capillaire Restek Rxi-5ms (30 m × 0,32 m × 0,25 µm) utilisant l'hélium comme gaz vecteur, la température du détecteur est 270 °C, du l'injecteur est à 250 °C et celle de la colonne est à 120 °C,

Les performances de séparation des membranes étudiées a été évaluées en termes de taux de pervaporation (J), de sélectivité de séparation (α), de flux de composants, et par l'indice de séparation pervaporatif (PSI) défini à partir des équations (Eq 1.1 – 1.4) citées précédemment dans le premier chapitre.

CHAPITRE 3

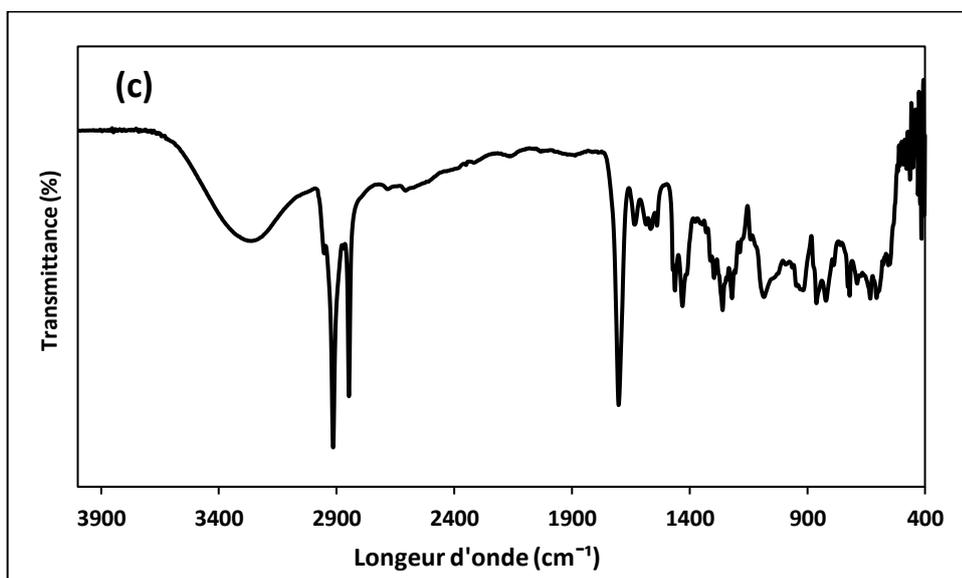
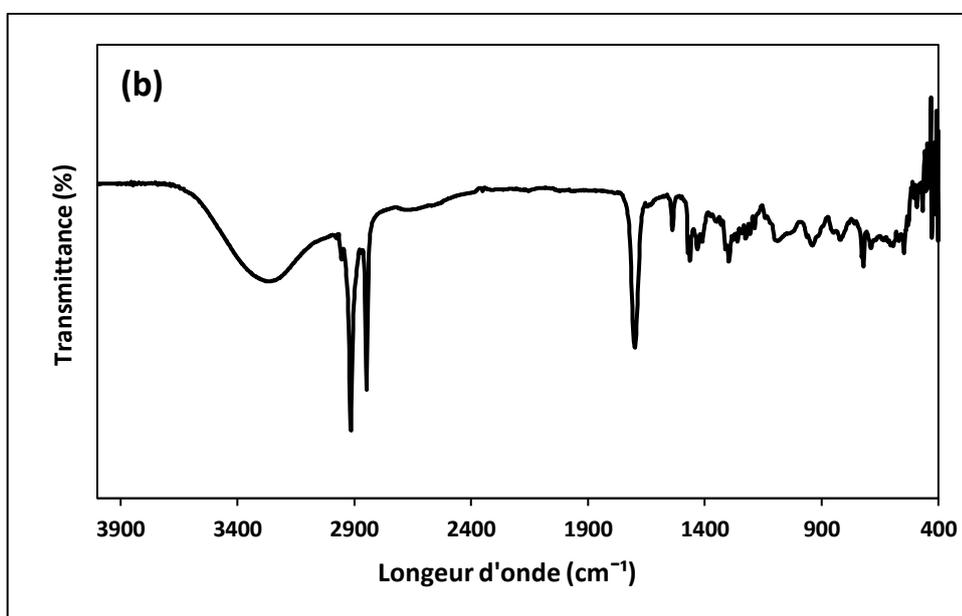
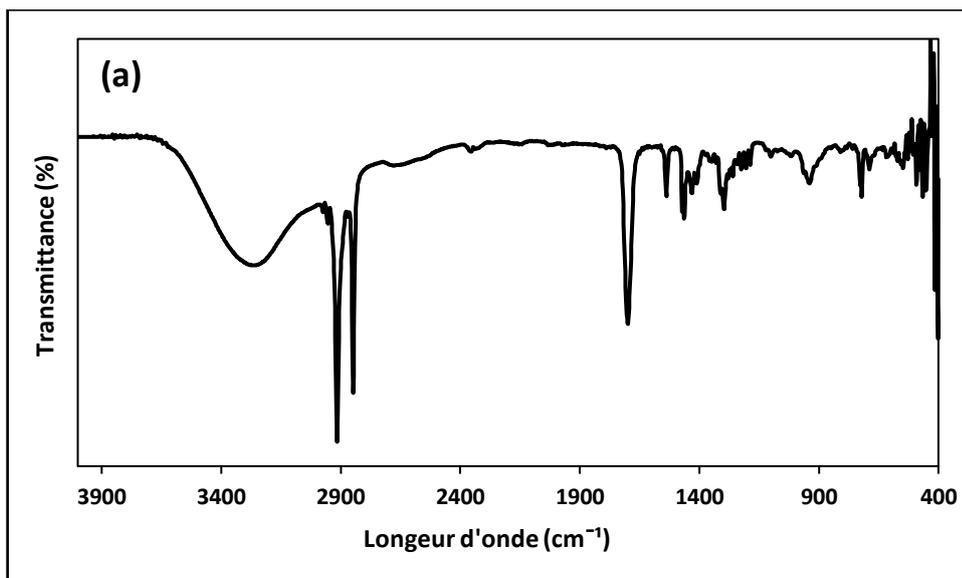
RÉSULTATS ET DISCUSSION

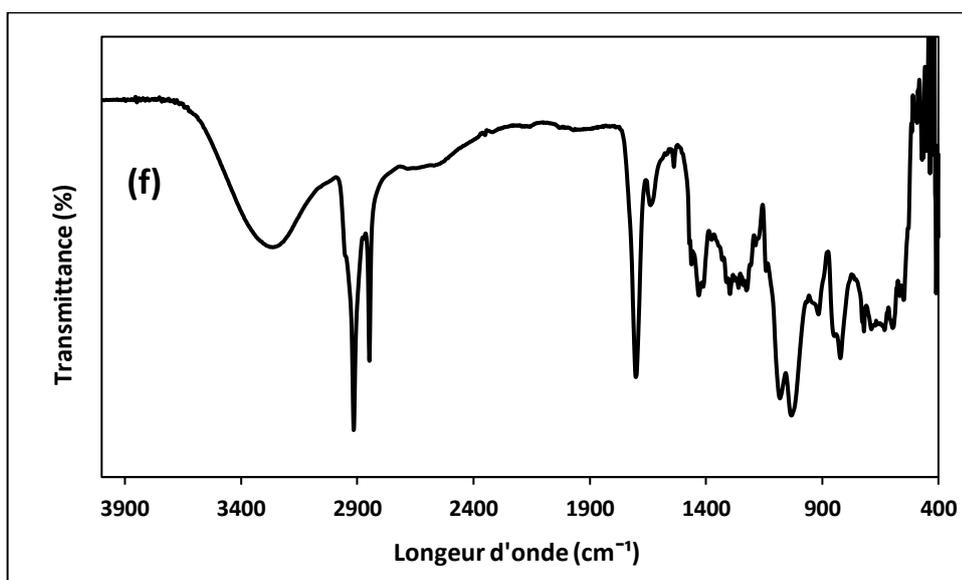
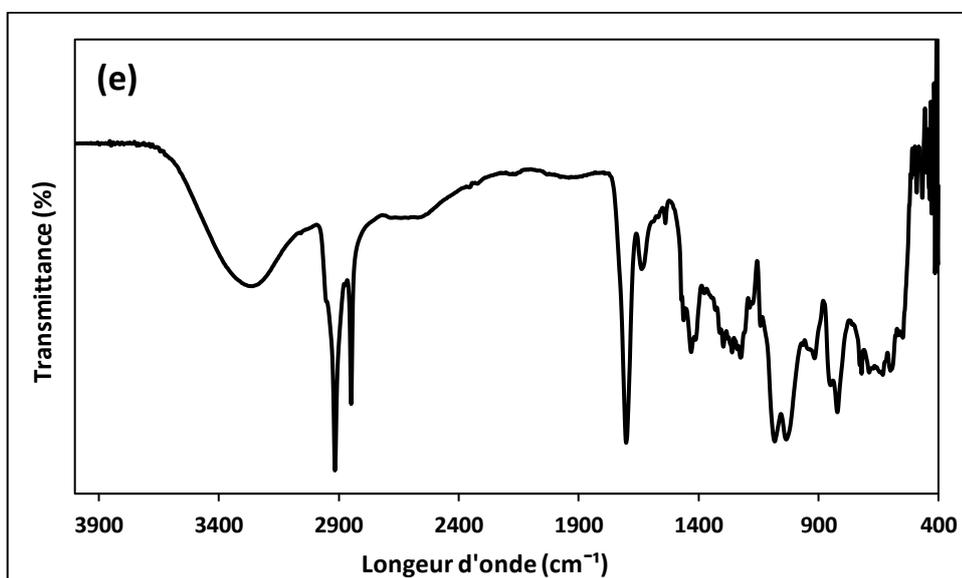
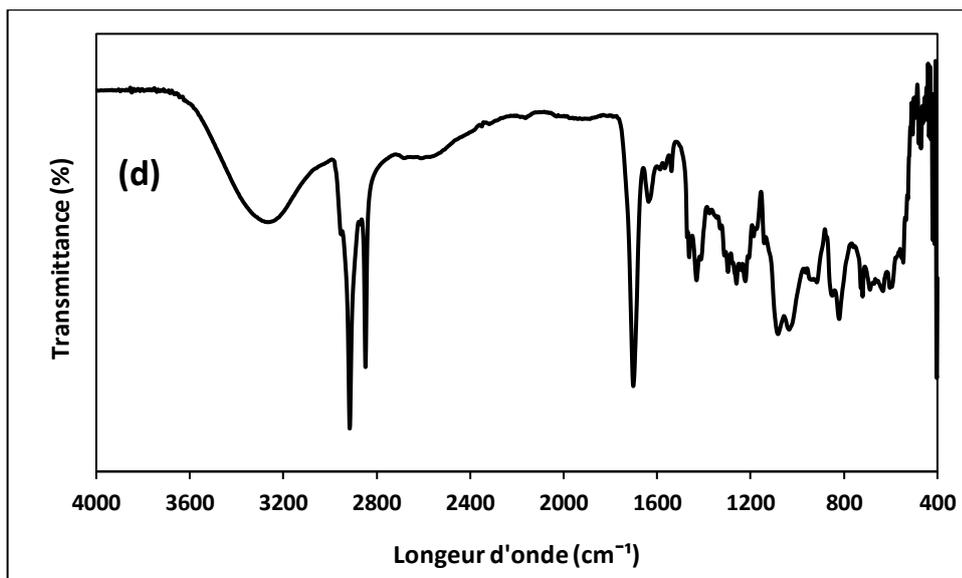
3.1 PARTIE 1 : Membranes nanocomposites PVA-R/Na⁺MMT

3.1.1 Caractérisations des membranes

3.1.1.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges du PVA pur, celui du PVA réticulé (PVA-R) ainsi que ceux des différentes membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT sont représentés dans la Figure 3.1. Le spectre du PVA pur montre une large bande centrée à 3322 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation du groupement hydroxyle du polyvinyl alcool. Cette bande d'absorption dans les membranes composites se déplace légèrement vers de faibles longueurs d'onde à 3318 cm^{-1} en raison de la présence de liaisons hydrogènes entre ces groupements et les particules de montmorillonite Na-MMT, un comportement similaire a été rapporté dans la littérature [137], traduisant la forte interaction développée entre les groupements hydroxyles du PVA et les groupements silanol de la momorillonite. Les bandes observées à 2924 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H, respectivement. Une bande d'absorption à 1063 cm^{-1} correspondant à l'étirement de la liaison Si-O est également observée. Quant à la bande à 509 cm^{-1} elle est à l'élongation de la liaison Al-O de l'argile. D'autres bandes caractéristiques sont observées, celle à 1426 cm^{-1} dues aux vibrations de flexion de la liaison O-H, celles à 1328 cm^{-1} et 1084 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H et C-O, respectivement. Les pics observés à 1651 et 1725 cm^{-1} indiquent clairement l'existence d'un étirement due aux groupement -CO-CH=CH- formé lors de la réaction de réticulation du PVA avec l'acide maléique, qui entraîne la formation d'un ester insaturé par réticulation intermoléculaire ou intramoléculaire. Une telle structure a également été observée par Huang et al. et Y. Abou El-Reash et al. [138, 139].





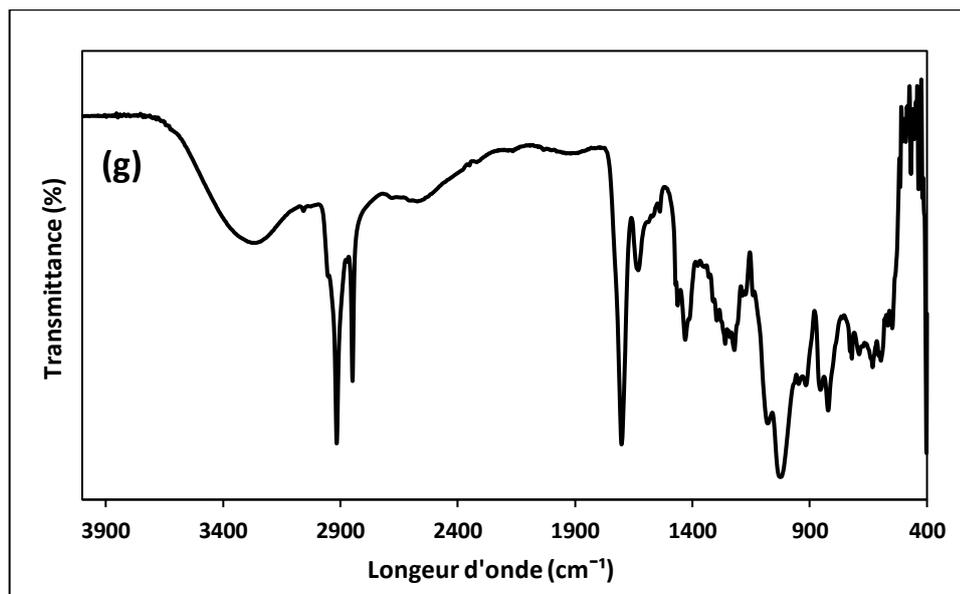


Figure 3.1 : Spectres infrarouge du : (a) PVA pur, (b) PVA-R, (c) PVA-R/Na-MMT1, (d) PVA-R/Na-MMT5, (e) PVA-R/Na-MMT10, (f) PVA-R/Na-MMT15, (g) PVA-R/Na-MMT20.

3.1.1.2 Diffraction des rayons X

Les caractéristiques structurales des nanocomposites ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX). En outre, cette analyse peut mettre en évidence l'exfoliation et/ou l'intercalation dans les nanocomposites polymère-argile. Les spectres DRX des nanoparticules de Na-MMT, du PVA pur, du PVA-R et des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant 1, 5, 10 et 20% m/m de Na-MMT sont présentés dans la Figure 3.2. La Na-MMT a présenté un pic caractéristique à $2\theta = 7,9^\circ$ avec un espacement d_{001} de 12,9 Å, qui a été calculé à l'aide de l'équation de Bragg (2.1); tandis que le pic observé à 23° peut être attribué aux impuretés de l'argile [140]. Comme le rapportent Gaume et al [141], le PVA présente deux principaux pics de diffraction larges centrés à $19,85^\circ$ et $22,9^\circ$ caractérisant la structure semi-cristalline de ce polymère, représentant les réflexions de distances interréticulaires des raies (101) et (200) d'une cellule unitaire monoclinique, respectivement [142], ce qui est confirmé dans nos travaux. Dans le cas des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant 1, 5, 10 et 20 % m/m de Na-MMT, un déplacement des pics de PVA vers des angles de diffraction élevés est observé avec un élargissement ainsi qu'une diminution de leur intensité et ce pour une nanocharge de 10 % m/m, probablement due à une modification de la structure

cristalline du PVA par l'ajout de Na-MMT à la matrice polymère. En effet, l'ajout de la nano-argile augmente la rigidité du polymère nanocomposite résultant, un fait confirmé par Jose et al. [133], ce qui explique également la forte adhésion de la Na-MMT aux chaînes polymériques du PVA due à l'établissement de liaisons hydrogène, ce qui est en concordance avec les résultats de l'analyse IR. Pour tous les nanocomposites, le pic qui correspondait à l'espacement basal de la Na-MMT n'est pas apparent. Cela suggère qu'une bonne dispersion de la nanoargile dans la matrice polymérique s'est produite, suggérant ainsi que la Na-MMT pourrait être entièrement exfoliée dans le PVA [67].

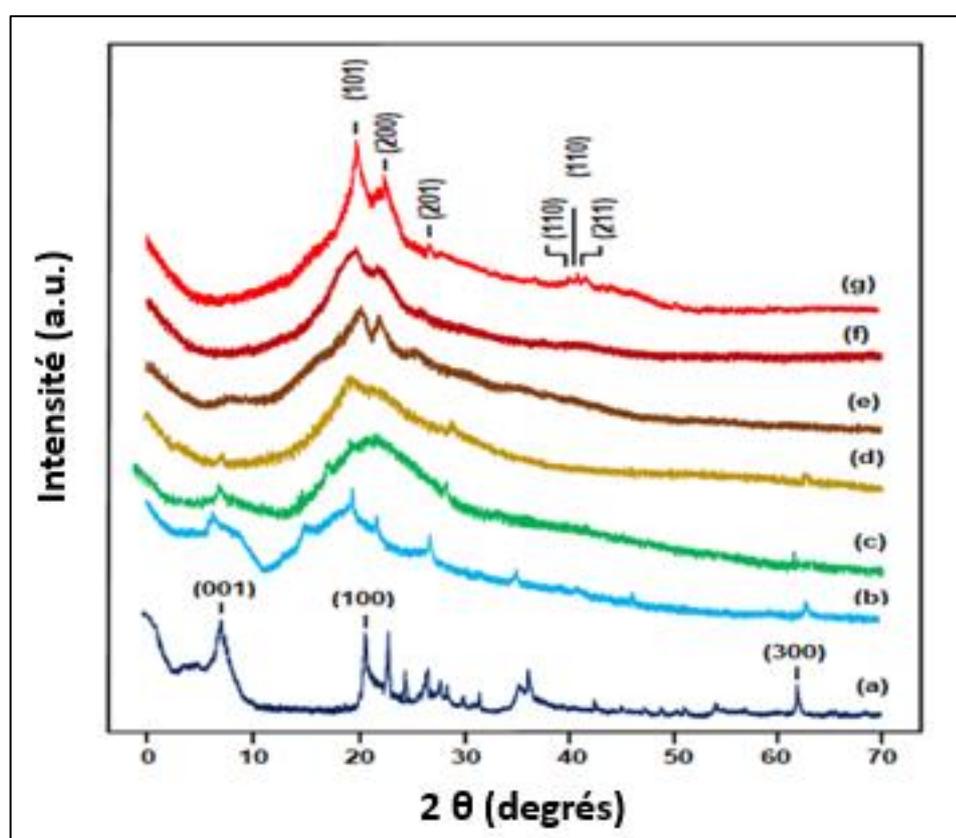
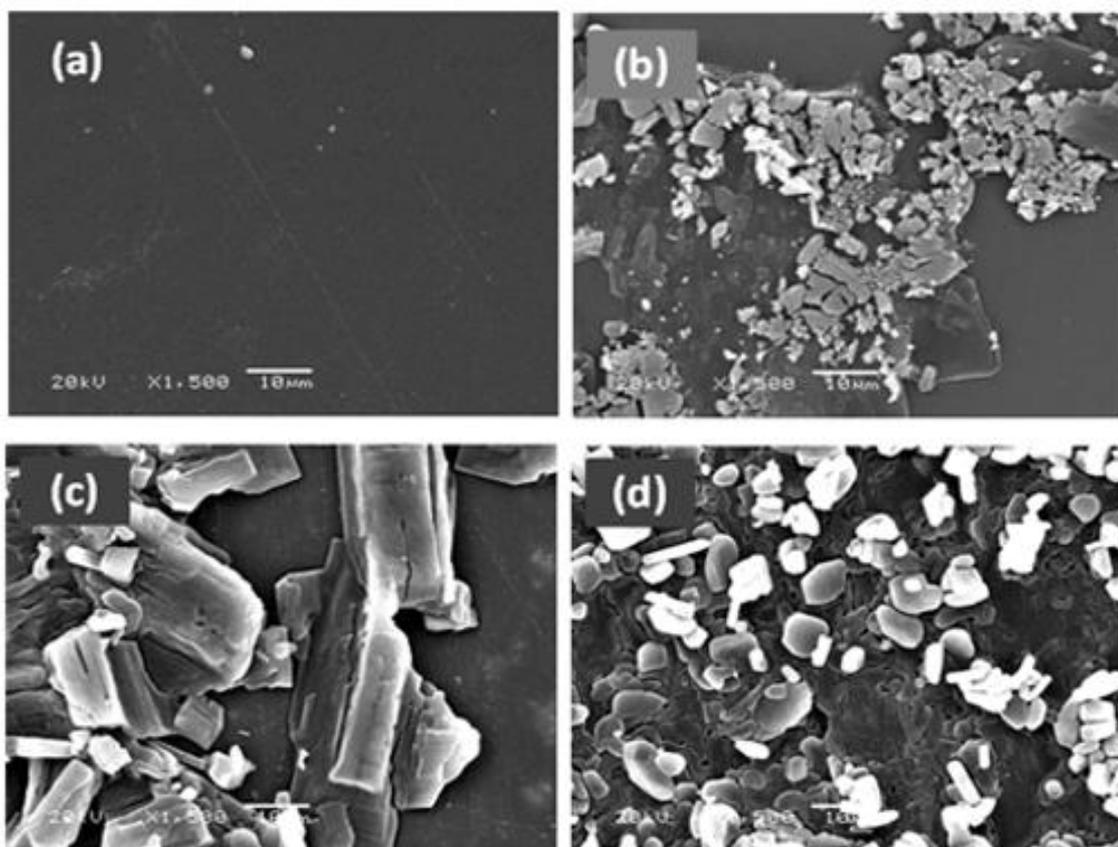


Figure 3.2 : Spectres DRX du : (a) Na⁺MMT, (b) PVA pur, (c) PVA-R, (d) PVA-R/Na-MMT1, (e) PVA-R/Na-MMT5, (f) PVA-R/Na-MMT10, (g) PVA-R/Na-MMT20.

3.1.1.3 Microscopie électronique à balayage

La Figure 3.3 (a-f) représente la morphologie de surface des différentes membranes PVA pur, PVA-R ainsi que celle des nanocomposites PVA-R/ Na-MMT, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB).

La micrographie MEB du PVA pur (Figure 3.3 (a)) montre une surface uniforme et lisse [143]. En revanche, celle du PVA réticulé (Figure 3.3 (b)) révèle une modification de la morphologie de surface qui est due à l'ajout d'acide maléique, entraînant ainsi une augmentation de sa densité et de sa porosité. Selon Amera et al. [144], ce fait contribue à une amélioration considérable des performances de la membrane de PVA en termes de paramètres pervaporatifs. En ce qui concerne les clichés des membranes nanocomposites (Figure 3.3 (c-f)), on constate que la dispersion des charges nano-argile augmente avec la teneur en Na-MMT. En effet, il a été constaté que la membrane contenant 10 % m/m de Na-MMT présente la structure la plus uniforme et la mieux dispersée comme le montre la Figure 3.3 (d), ce qui signifie que l'intercalation de l'argile est obtenue à une charge de Na-MMT plus faible, en revanche l'argile s'exfolie pour des concentrations plus élevées [66].



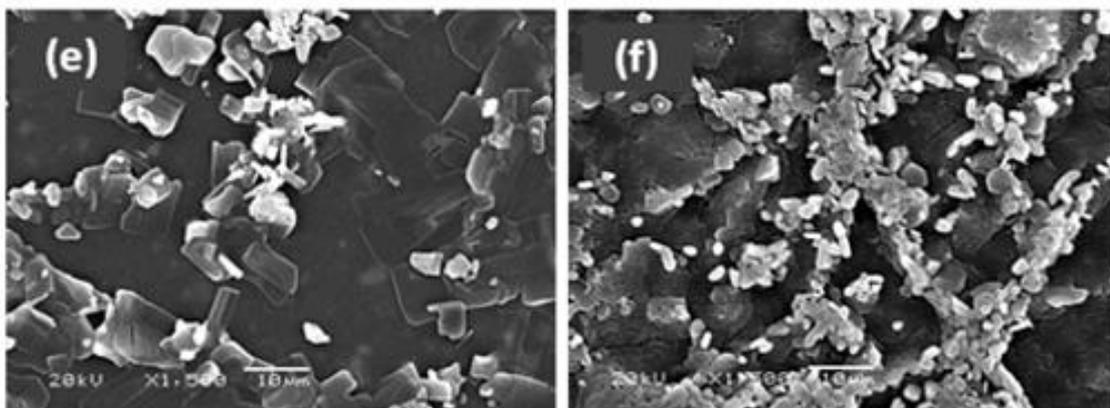


Figure 3.3 : Images MEB du : (a) PVA pur, (b) PVA-R, (c) PVA-R/Na-MMT5, (d) PVA-R/Na-MMT10, (e) PVA-R/Na-MMT15, (f) PVA-R/Na-MMT20.

3.1.1.4 Analyse thermique différentielle

Les propriétés thermiques des films nanocomposites PVA-R/ Na-MMT ont été examinées afin de déterminer l'effet de la teneur en Na-MMT sur la température de transition vitreuse (T_g) de ces films. Les thermogrammes DSC du PVA pur, PVA-R et les nanocomposites PVA-R/Na-MMT sont représentés dans la Figure 3.4, et les valeurs estimées des températures de transition vitreuse T_g sont résumées dans le Tableau 3.1. Pour le PVA pur (Figure 3.4 (a)), cette valeur est localisé à 78°C, ce qui est en concordance avec ce qui est rapporté dans la littérature [145, 146]. Par ailleurs, on constate une augmentation de la T_g lorsque la teneur en Na-MMT dans la membrane composite augmente, elle varie de 110 à 149 °C. Il a été démontré que l'ajout de charges solides afin de renforcer un polymère donné, provoque une augmentation de la T_g du fait de l'établissement de forces d'attraction entre le polymère et la surface des charges. Des observations similaires ont été signalés, lors de l'incorporation de nanotube de carbone multiparois (MWNT) [147], de zéolite [148] ou de silice [149] dans un polymère. Les interactions développées entre les groupes fonctionnels à la surface de la Na-MMT et les groupes hydroxyle du PVA par formation de liaisons hydrogène, ont pour conséquence de réduire la mobilité des chaînes moléculaires du PVA. Ces résultats vont dans le même sens avec ceux obtenus par analyse FTIR et DSC.

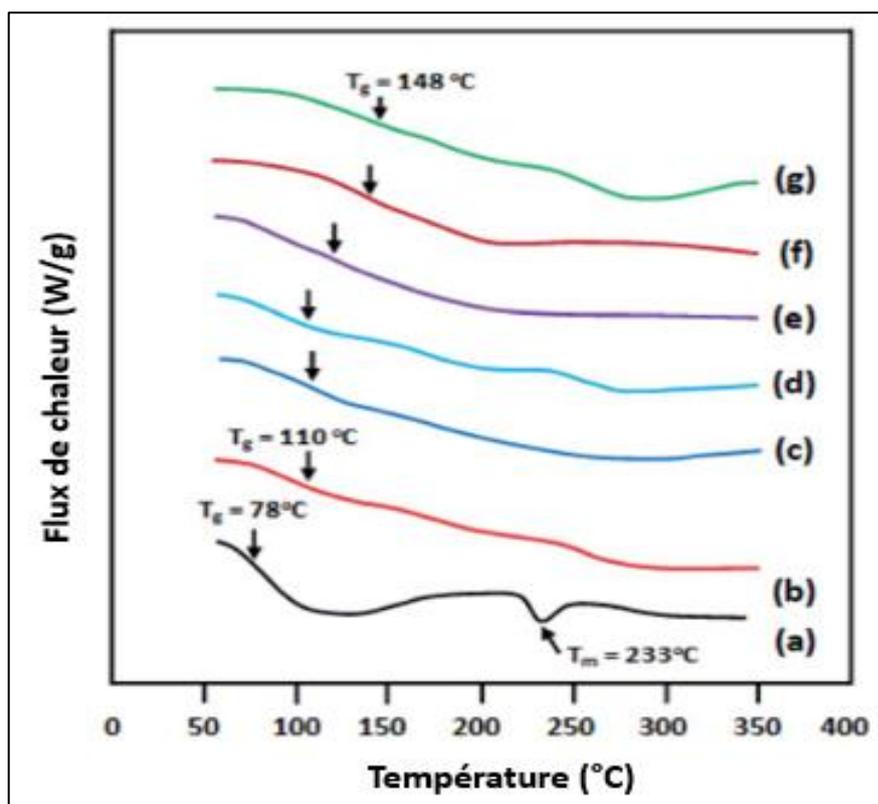


Figure 3.4 : Courbes DSC du : (a) PVA pur, (b) PVA-R, (c) PVA-R/Na-MMT1, (d) PVA-R/Na-MMT5, (e) PVA-R/Na-MMT10, (f) PVA-R/Na-MMT15, (g) PVA-R/Na-MMT20.

Tableau 3.1 : Les températures de transition vitreuse T_g du PVA pur, PVA-R des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT.

Membrane	Température de transition vitreuse (T_g , °C)
PVA pur	78
PVA-R	110
PVA-R/Na-MMT 1	112
PVA-R/Na-MMT 5	110
PVA-R/Na-MMT 10	122
PVA-R/Na-MMT 15	142
PVA-R/Na-MMT 20	149

3.1.1.5 Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique du PVA pur, PVA-R et des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT a été évaluée par analyse thermogravimétrique ATG et les thermogrammes obtenus sont représentés dans la Figure 3.5, les dérivés de ces courbes sont représentés dans la Figure 3.6, ils sont suivis du Tableau 3.2 qui récapitule les valeurs relevées sur ces derniers. Le thermogramme du PVA pur montre deux étapes distinctes de décomposition, la première commence environ à 240 °C, au cours de laquelle le polymère perd environ 65 % de sa masse totale sous forme de produits résultant de réactions d'élimination des radicaux libres, les principaux étant l'eau et le dioxyde de carbone. La deuxième étape commence à environ 400 °C, au cours de laquelle le polymère perd encore 10 % de sa masse sous forme de produits résultant de réactions de cisaillement de chaînes qui nécessitent plus d'énergie et se produisent à des températures élevées. La perte de masse observée à 80 °C et qui se poursuit jusqu'à 155 °C est probablement due à une évaporation des molécules d'eau collées à la surface et incrustées dans la matrice polymère, ces observations vont dans le même sens de ce qui a été rapporté dans la littérature [141, 144].

En ce qui concerne la décomposition du PVA-R, elle suit le même chemin que celle du PVA pur, seule la deuxième étape est un peu plus ambiguë. En effet, cette étape qui est beaucoup plus rapide que celle du PVA pur, et se produit directement après la première zone, elle semble être due à la présence de résidus d'eau libre qui restent toujours incrustés entre les chaînes de polymères, ces molécules peuvent s'échapper de la matrice polymère lorsque les chaînes commencent à bouger et cela se produit lorsque les chaînes commencent à se rompre. Dans ce cas, les résidus d'eau libre et ceux résultants des réactions d'élimination s'évaporent en même temps au cours de cette étape au fur et à mesure que le processus de dégradation progresse.

L'incorporation des nanoparticules de Na-MMT dans la matrice du PVA-R n'a pratiquement pas affecter la stabilité thermique, car on observe pratiquement les mêmes allures. On observe, par ailleurs une petite perte de stabilité qui augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en Na-MMT.

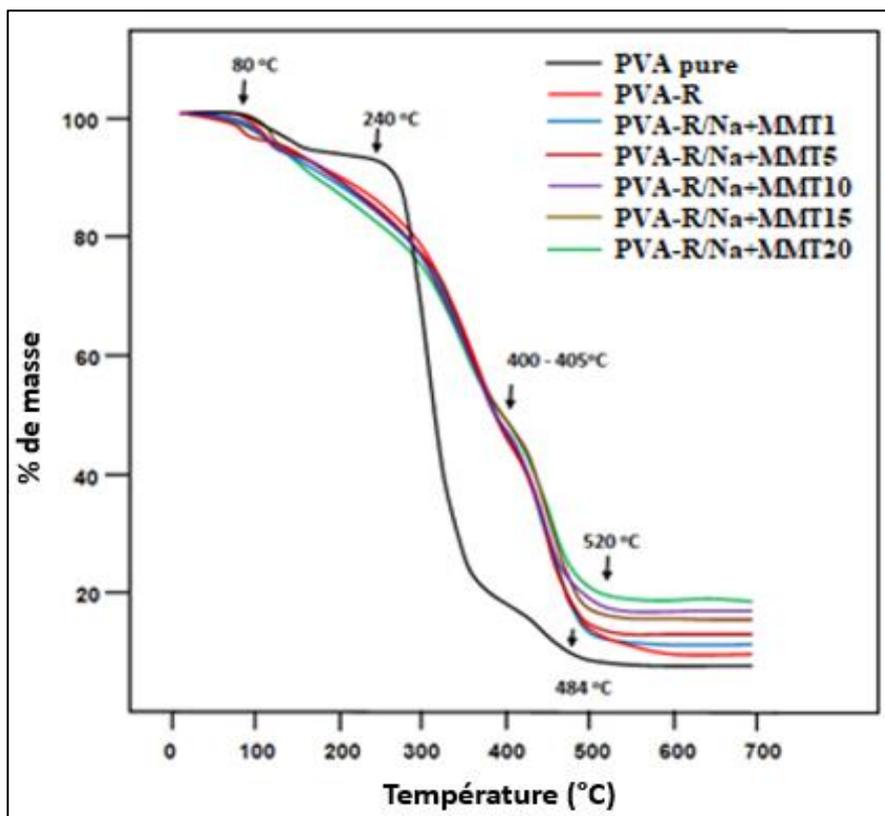


Figure 3.5 : Thermogrammes ATG du du PVA pur, PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différents teneurs en Na-MMT.

Tableau 3.2 : Résultats d'ATG du PVA pur, PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différents teneurs en Na-MMT.

Membrane	1 ^{ère} étape		2 ^{ème} étape		Résidu à 600°C (%m/m)
	$T_d^{début}$ (°C)	T_d^{fin} (°C)	$T_d^{début}$ (°C)	T_d^{fin} (°C)	
PVA pur	240	400	400	520	7,8
PVA-R	260	405	405	520	9,5
PVA-R/Na-MMT 1	270	405	405	520	10,6
PVA-R/Na-MMT 5	235	400	400	530	13,3
PVA-R/Na-MMT 10	230	405	405	575	16,9
PVA-R/Na-MMT 15	220	400	402	550	17,3
PVA-R/Na-MMT 20	200	400	400	550	19,4

La température maximale de décomposition (T_{max}) du PVA pur, PVA-R et des nanocomposites PVA-R/Na-MMT, a été déduite des dérivés du premier ordre des thermogrammes (DTG) représentées sur la Figure 3.6. Les profils de ces courbes confirment la présence de deux zones principales de décomposition pour chaque échantillon en plus de la zone d'évaporation des molécules d'eau libre. Comme on peut aussi voir sur ces tracés que la température du début et la température maximale pour les deux zones de décomposition montre, pour la première un déplacement significatif vers des températures élevées, accompagnée d'un maximum de perte de masse, alors que dans la seconde zone on observe un effet contraire mais moins remarquable. Des phénomènes similaires ont également été observés par Sonker et al. [150] qui utilisent l'acide subérique comme agent de réticulation. L'incorporation de Na-MMT dans la matrice de PVA-R ne montre pas de changement significatif de la température maximale de dégradation du matériau hybride préparé. L'intensité de ces pics thermiques diminue progressivement à mesure que la teneur en Na-MMT dans le polymère augmente. Ceci révèle que l'incorporation de cette charge dans le PVA-R a ralenti la formation des produits résultant de la décomposition de ce polymère. Un phénomène similaire a également été observé par Sapalidis et al. [3].

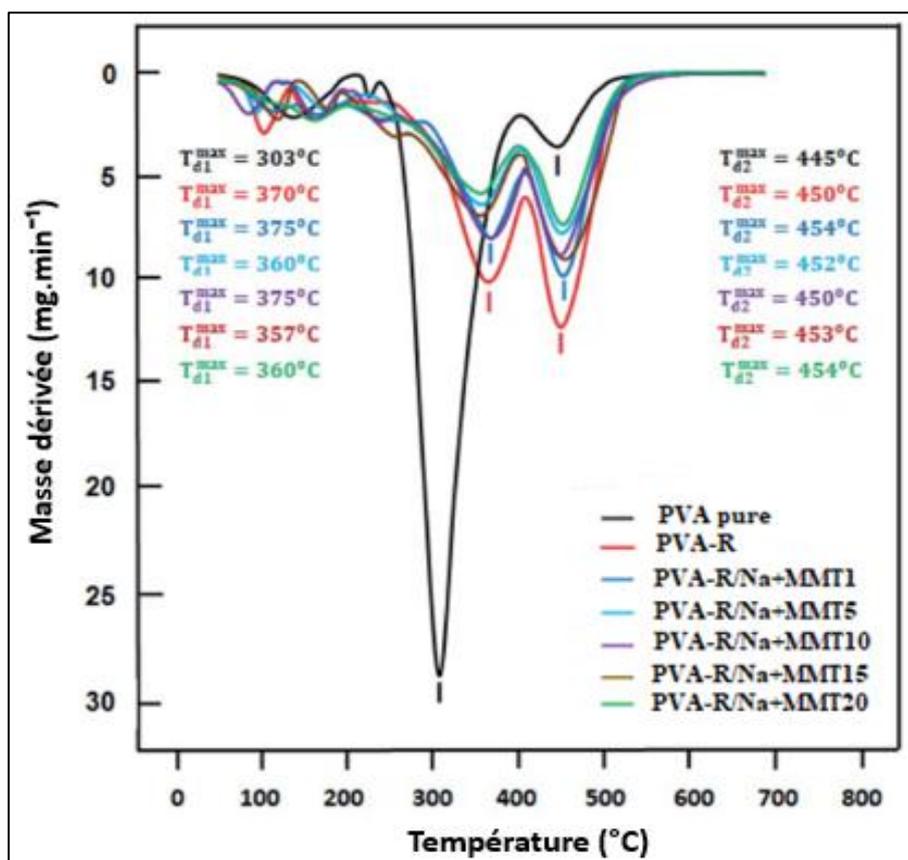


Figure 3.6 : Thermogrammes DTG du PVA pur, PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT.

3.1.1.6 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des polymères sont affectées par de nombreux facteurs tels que l'exposition aux solvants, la température et la réticulation [3]. Les propriétés de traction du PVA pur, du PVA-R et des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT ont été évaluées, et les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.3. Le PVA pur a montré une résistance à la traction de 15 MPa qui est conforme à celle de la littérature ($15,86 \pm 0,86$ MPa) [151], cette valeur augmente à 34 MPa après réticulation avec l'acide maléique. En effet, la réticulation a pour conséquence de réduire la mobilité des chaînes du PVA entraînant une augmentation de la résistance à la traction.

L'interaction entre la charge Na-MMT et la matrice polymérique peut limiter les mouvements des chaînes macromoléculaires, ce qui augmente la résistance à la traction et diminue l'allongement à la rupture [67]. Avec une teneur en Na-MMT supérieure à 1 % m/m, un phénomène de séparation de phases peut se produire

entraînant une diminution de la résistance mécanique et de la flexibilité. Il est important de noter que malgré la diminution importante de ces propriétés dans certains cas, ces membranes sont restées malléables et flexibles capables de donner des membranes qui résistent aux contraintes des différentes pressions exercées lors de leur utilisation en pervaporation. Le module à 100% a atteint une valeur de 42 MPa avec une teneur de 10 % m/m en Na-MMT. En tant que charge rigide, la Na-MMT se disperse dans la matrice et améliore considérablement le module résultant [67].

Tableau 3.3 : Les propriétés mécaniques du PVA pur, PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT.

Membrane	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module à 100% d'allongement (MPa)
PVA pur	15 ± 0,6	134 ± 7	12 ± 2,3
PVA-R	34 ± 11	162 ± 33	23 ± 1,1
PVA-R/Na-MMT 1	60 ± 5	199 ± 21	32 ± 2
PVA-R/Na-MMT 5	32 ± 3	172 ± 41	30 ± 6,4
PVA-R/Na-MMT 10	46 ± 8	119 ± 6	42 ± 6,5
PVA-R/Na-MMT 15	47 ± 7	133 ± 10	39 ± 4,6
PVA-R/Na-MMT 20	37 ± 3	138 ± 13	30 ± 3

3.1.1.7 Mesure de sorption

En pervaporation, le transfert de matière à travers une membrane dense, peut être décrit par un mécanisme dit de solution-diffusion [152]. Deux processus complémentaires interviennent dans ce mécanisme, une dissolution et une diffusion. Il se produit d'abord une inégale dissolution des espèces à la face amont de la membrane en contact avec le mélange à traiter, cette étape détermine la composition à l'intérieur de la membrane. C'est un processus thermodynamiquement contrôlé, la membrane dense gonfle de façon sélective face au mélange liquide adjacent. Cette sélectivité de solvatation est fortement

conditionnée par les affinités respectives que le matériau membranaire manifeste envers les différentes entités présentes dans la charge à traiter.

L'étude du gonflement d'un matériau dans un solvant pur donne une bonne indication du niveau qualitatif du flux de transfert, qu'on espère constater à travers ce matériau. Il faudrait noter que l'augmentation du flux en pervaporation a été souvent corrélée à celle du gonflement global de la membrane [153].

A cet effet, nous avons mesuré le gonflement massique des membranes nanocomposites à base de PVA et celui du PVA réticulé, dans les solvants purs ainsi que leurs mélanges ; c'est-à-dire l'eau, l'éthanol et leur mélange azéotropique eau/éthanol (4/96 % m/m) en fonction du temps à 25°C. Les courbes des Figures 3.7-9 représentent les taux de gonflement, exprimés en pourcentage de sorption $S(\%)$.

On remarque, que les pourcentages de sorption des différentes membranes PVA nanocomposites dans l'eau (Figure 3.7), sont plus importants que ceux dans l'éthanol (Figure 3.8), le taux de gonflement dans l'eau varie de 100 à 500% et il est de 5 à 30 % dans l'éthanol, avec une nette augmentation de l'hydrophilie des membranes PVA nanocomposites par rapport au PVA réticulé surtout pour la membrane contenant 10 % m/m en Na-MMT. Ceci peut être expliqué par l'établissement d'interactions hydrophiles entre les particules d'argile et la matrice PVA induisant une forte intercalation, comme l'ont révélé précédemment les analyses FTIR et DSC. Les molécules d'eau sont adsorbées dans la région hydrophile de l'argile, qui seront ensuite absorbées par les régions hydrophiles de la matrice PVA pour une diffusion facile à travers la barrière polymérique [154].

Dans tous les cas, le degré de gonflement a diminué avec l'augmentation de la charge en Na-MMT surtout au-delà de 10 % m/m (Figure 3 (7-9)). Selon une étude réalisée par Tavindra et al. [155], une augmentation de la teneur en argile dans la matrice de la membrane réduit le volume libre entre les chaînes polymères, ce qui a pour conséquence une diminution de la capacité de sorption. On note également, que pour tous ces systèmes, le pallier représentant l'état d'équilibre ou la saturation en agent gonflant, est atteint après une durée d'exposition allant de 5 à 10 minutes.

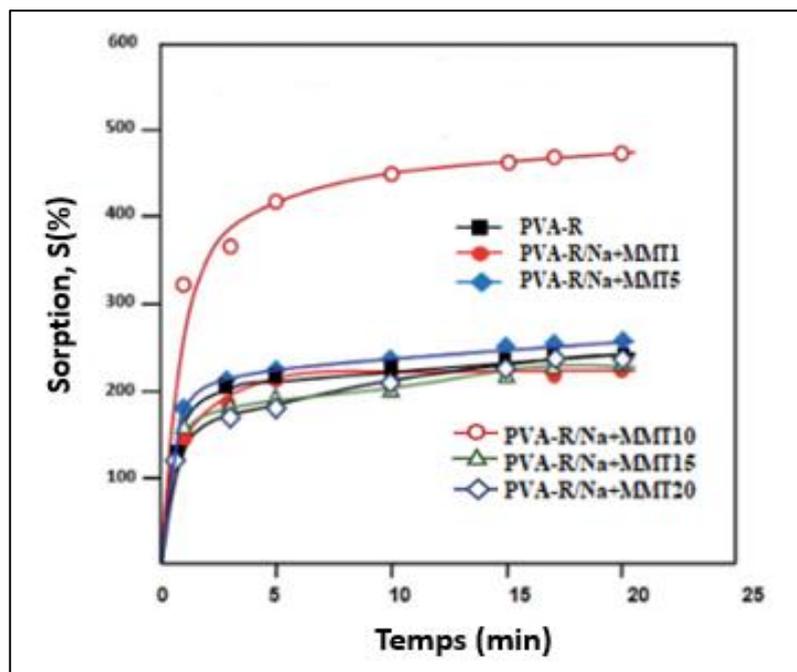


Figure 3.7 : Variations des taux de gonflement du PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT dans l'eau en fonction du temps.

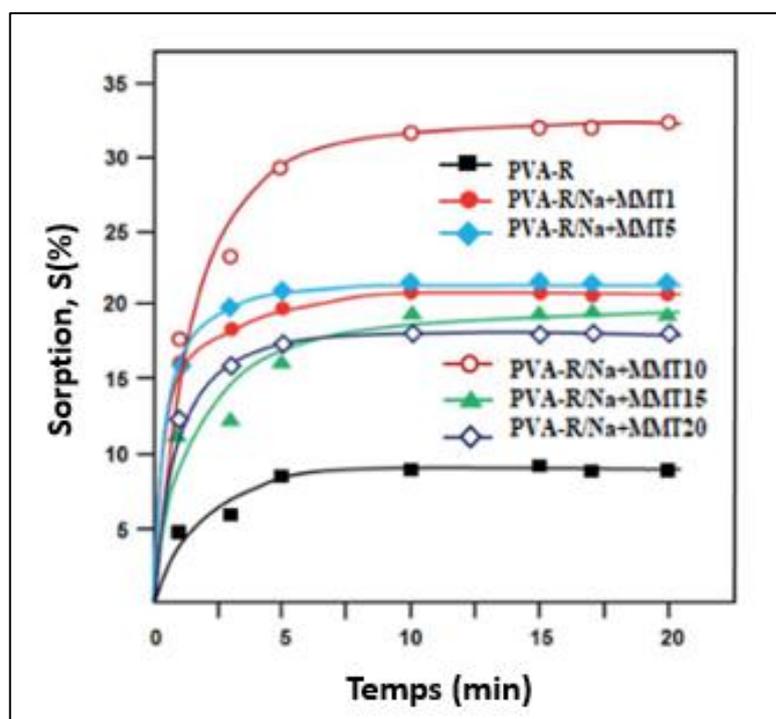


Figure 3.8 : Variations des taux de gonflement de PVA-R et des des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT dans l'éthanol en fonction du temps.

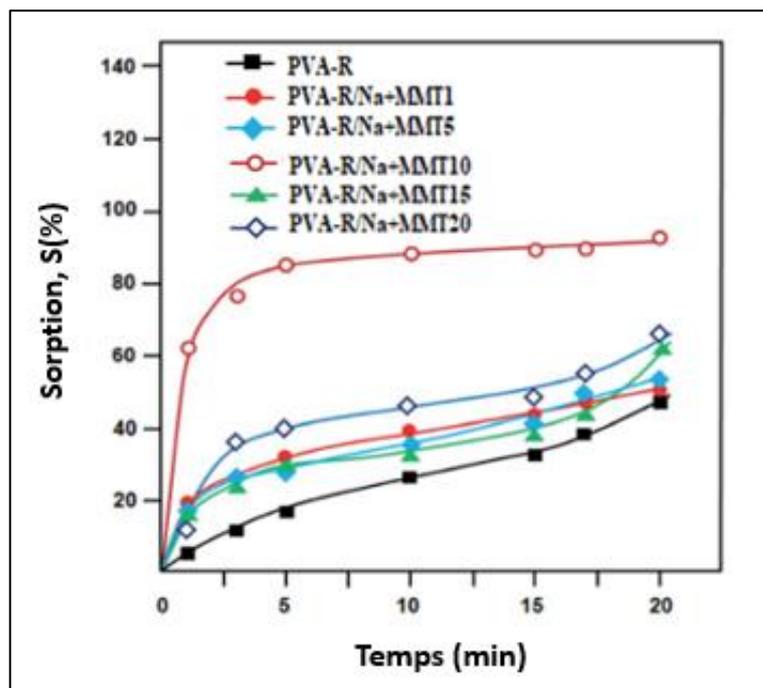


Figure 3.9 : Variations des taux de gonflement de PVA-R et des nanocomposites PVA-R/Na-MMT contenant différentes teneurs en Na-MMT dans le mélange azéotrope eau/éthanol en fonction du temps.

3.1.2 Résultats de pervaporation

La déshydratation de mélanges eau/organique, notamment le cas des mélanges azéotropiques, représente une des applications de pervaporation les plus étudiées et les plus appliquées industriellement. Motivé par la recherche de procédés moins énergivores et plus performants, il est surtout utilisé pour la purification des alcools et en particulier du bio-éthanol (éthanol obtenu à partir de ressource non pétrolière).

Dans cette optique, les membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT, élaborées précédemment, ont été employées en pervaporation pour la séparation du mélange azéotrope éthanol/eau. Nous avons estimé les performances de ces membranes en termes de flux J et de facteur de séparation α en fonction du pourcentage en charge monmorillonitique introduite dans ces membranes, et ce à 30°C (Figure 3.10). La caractérisation des performances des membranes de pervaporation est importante afin de comparer cette technologie avec d'autres techniques séparatives mais aussi pour pouvoir comparer les différents matériaux disponibles pour une application donnée.

Il a été constaté globalement que le flux diminue lorsque la teneur en argile augmente, ce phénomène est dû à une diminution du volume libre. Selon Choudhari et al. [155], l'argile incorporée dans un polymère sort généralement sous forme d'états exfoliés et intercalés. Lorsque l'état exfolié est prédominant, comme il est observé dans notre étude pour une teneur en argile de 10%, le volume libre augmente. Cependant, pour des ratios élevés d'argile, elle agit comme une barrière et provoque une résistance à la diffusion.

La Figure 3.10 montre l'effet de la concentration de Na-MMT dans les membranes synthétisées sur la variation du flux et du facteur de séparation. Nous observons que le meilleur flux a été obtenu pour la membrane PVA-R/Na-MMT contenant 10 % m/m. En revanche, le flux de perméation a diminué avec l'augmentation de la quantité d'argile. Ce phénomène est attribué à une diminution du volume libre. Selon Choudhari et al [155] l'argile incorporée dans un polymère sort généralement sous forme d'états exfoliés et/ou intercalés. Lorsque l'état exfolié est prédominant, comme cela est observé dans notre étude pour la teneur en argile de 10% m/m, le volume libre augmente. Cependant, pour des teneurs élevés d'argile, il agit comme une barrière et provoque une résistance à la diffusion.

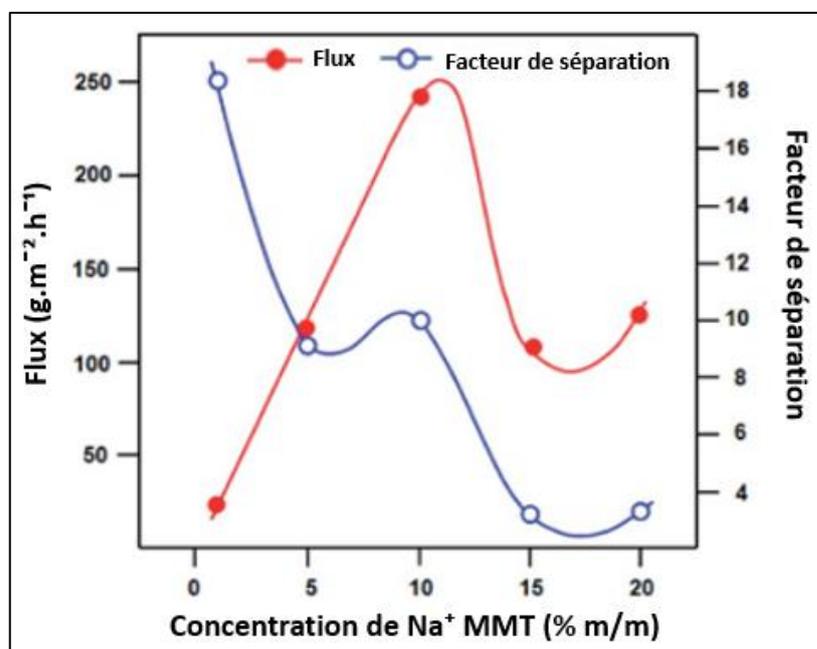


Figure 3.10 : Variation du flux de pervaporation et du facteur de séparation en fonction de la concentration de Na-MMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange eau/éthanol à 30°C.

Sur la base de considérations géométriques (Tableau 3.4), étant donné que le diamètre cinétique de la molécule d'éthanol est plus grand que celui de la molécule d'eau, ce dernier devrait s'infiltrer de manière plus préférentielle, ce qui explique que pour toutes les membranes, la valeur du flux en eau J_{eau} est plus grande que celle du flux en éthanol $J_{\text{éthanol}}$ comme le montre la Figure 3.11, et que le flux total est essentiellement constitué d'eau.

Tableau 3.4 : Valeurs du volume molaire et du diamètre de collision pour l'éthanol et l'eau.

	Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Diamètre de collision (nm)
Ethanol	167,1	0,45
Eau	55,1	0,26

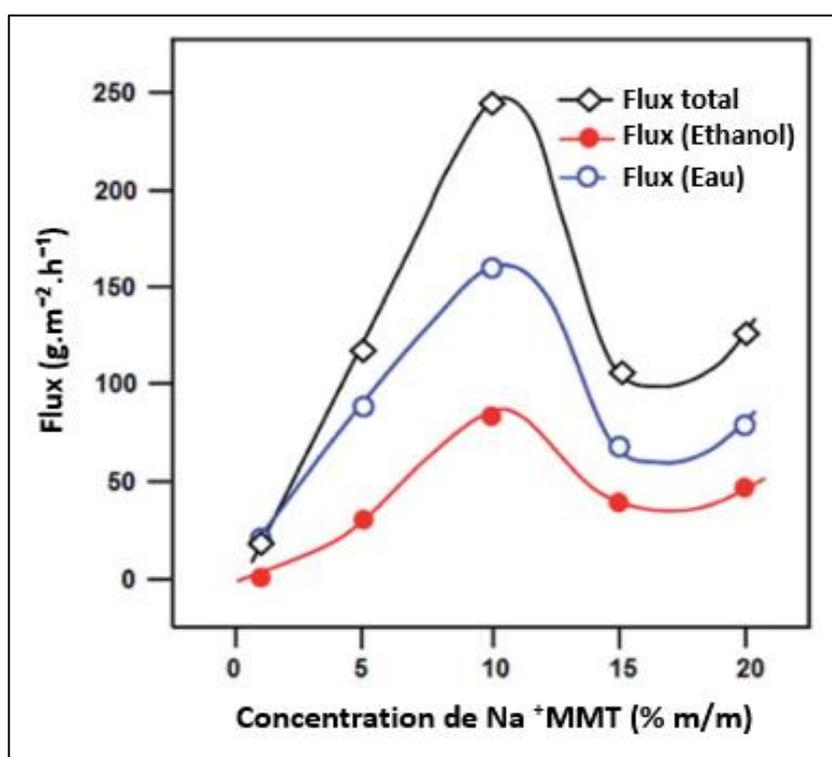


Figure 3.11 : Variation des flux de composants en fonction de la concentration de Na-MMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange eau/éthanol à 30°C.

En ce qui concerne la sélectivité, on remarque qu'elle diminue considérablement avec l'augmentation de la teneur en argile. L'ajout de bentonite

hydrophile induit un accroissement du gonflement de ces membranes, ce qui entraîne un phénomène de couplage de flux par plastification qui a lieu lorsque le polymère présente une très forte affinité pour un seul constituant du mélange à traiter, comme c'est le cas ici entre le PVA et l'eau. Dans ce cas, l'eau s'introduit facilement dans la membrane où sa présence peut plastifier le polymère et donc accélérer les mouvements de déformation des chaînes, ce qui a pour conséquence un accroissement du volume libre et facilite ainsi la pénétration du second constituant qui l'éthanol. Cet effet de couplage engendre des sélectivités moyennes. Ainsi, une diminution de la quantité d'argile a permis d'obtenir une meilleure sélectivité.

Dans le mécanisme solution-diffusion décrivant le transfert pervaporatif, l'étape succédant à la sorption sélective est la diffusivité, cette étape intervient également pour modifier la composition du mélange transféré, elle est d'ordre cinétique et est liée à la différence de vitesses de diffusion des espèces à travers la membrane.

La loi de Fick est souvent utilisée pour modéliser le transport de matière par diffusion. En négligeant le flux de convection, cette loi permet de représenter le flux molaire transmembranaire à travers la couche active d'une membrane dense organique comme présenté par l'équation de Fick (Eq 3.1) [155]

$$D_i = \frac{J_i \times \delta}{C_i} \quad (3.1)$$

Où D_i représente le coefficient de diffusion du constituant i dans la membrane, J_i est le flux, C_i est la concentration du composant i dans le perméat, et δ est l'épaisseur de la membrane. Dans le cas de mélanges de liquides, les coefficients de diffusion dépendent souvent de la composition du mélange.

Les valeurs calculées de D_i pour les différentes PVA-R/Na-MMT membranes nanocomposites sont indiquées dans le Tableau 3.5. Il est déterminé que les valeurs du coefficient de diffusion de l'eau à travers les membranes PVA-R/Na-MMT étaient généralement plus élevées que celles de l'éthanol. Ces résultats confirment l'observation d'une sorption plus importante de l'eau par rapport à celle de l'éthanol, cette facilité de diffusion de l'eau est une conséquence de son

volume molaire et son diamètre de collision qui sont inférieurs à ceux de l'éthanol, comme le montre les données ci-dessus dans le Tableau 3.4

Tableau 3.5 : Coefficient de diffusion d'eau et d'éthanol à 30°C pour PVA-R/Na-MMT membranes nanocomposites.

Membrane	Coefficient de diffusion apparent $D_i \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	Eau	Ethanol
PVA-R/Na-MMT 1	1,82	0,13
PVA-R/Na-MMT 5	8,82	0,67
PVA-R/Na-MMT 10	21,6	1,38
PVA-R/Na-MMT 15	9,03	0,61
PVA-R/Na-MMT 20	10,8	0,72

Les performances des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT à différentes charges en Na-MMT, utilisées en pervaporation pour la séparation du mélange azéotropique eau/éthanol, sont exprimées par l'indice de séparation pervaporatif (PSI). Généralement, plus cet indice est grand, plus la membrane est plus performante. Il est observé qu'il y a une augmentation considérable des valeurs PSI avec une augmentation de la teneur en Na-MMT de 1 à 10% (m/m) (Figure 3.12). Selon les valeurs de PSI montrées dans le Tableau 3.6, la membrane nanocomposite PVA-R/Na-MMT avec une teneur en argile de 10% (m/m) présente une bonne séparation du mélange azéotropique eau/éthanol avec la valeur la plus élevée de PSI de 2710.66.

Le Tableau 3.7 montre également une comparaison de nos résultats de pervaporation avec celles obtenus dans d'autres travaux [112, 156–163].

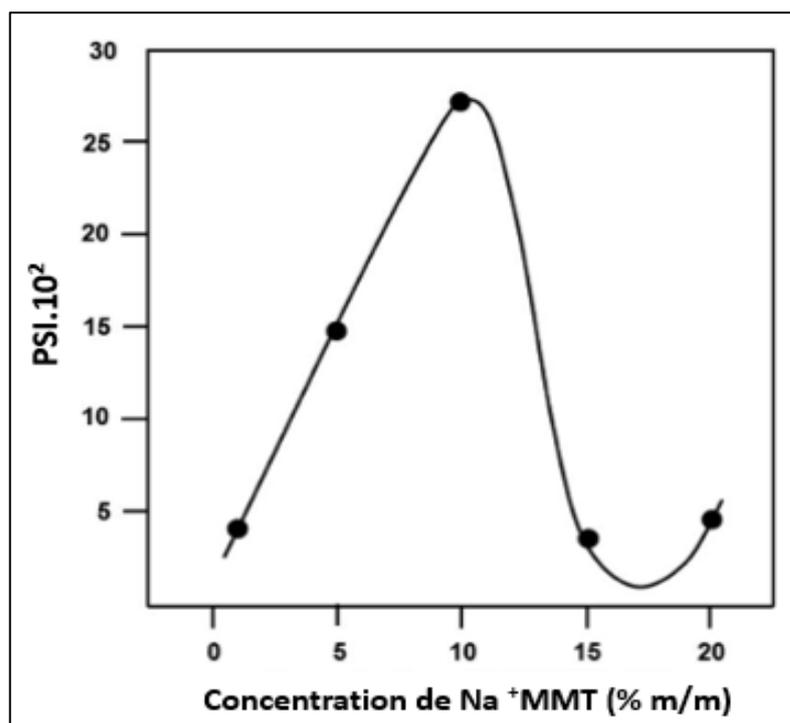


Figure 3.12 : Variation de PSI en fonction de la concentration de Na-MMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange eau/éthanol à 30°C.

Tableau 3.6 : Performances de pervaporation des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT dans la séparation du mélange eau/éthanol.

Membrane	J (g.m ⁻² .h ⁻¹)	α	PSI (g.m ⁻² .h ⁻¹)
PVA-R/Na-MMT 1	23,21	18,42	404,38
PVA-R/Na-MMT 5	118,24	13,37	1463,17
PVA-R/Na-MMT 10	242,4	12,18	2710,66
PVA-R/Na-MMT 15	107,48	4,19	343,46
PVA-R/Na-MMT 20	126,4	4,53	447,38

Tableau 3.7 : Comparaison des performances de pervaporation, flux et facteur de séparation, dans la séparation des mélanges eau/éthanol à travers différentes membranes.

Membrane ^a	(% m/m) d'eau dans la charge	T (°C)	J (g.m ⁻² .h ⁻¹)	α	PSI (g.m ⁻² .h ⁻¹)	Référence
PVA-R/Na-MMT10	4 (composition azéotropique)	30	242,4	12,18	2710,66	Le présent travail
PVA pur	5	24	190	10,01	1711,9	[112]
MAC/PVA	5	50	60	93	5520	[156]
PVA/APTEOS	5	50	36	537	19296	[157]
Hybride PVA/TEOS ^y	15	40	4	893	3568	[158]
Hybride PVA/TEOS ^z	15	40	40	893	35680	[158]
PVA/MA	20	30	201	22	4221	[159]
PVA/FA	20	60	217	779	168826	[160]
PVA/PAN	20	60	≈900	≈ 148	132300	[161]
CS–PVA/PAN	20	60	≈1500	≈ 40	58500	[161]
PVA/ FA	20	100	1511	211	317310	[160]
PVA/GA	10–50	40	-	>200 0	-	[162]
PVA/PAA	50	75	2800	60	165200	[163]

MAC/PVA : PVA réticulé avec l'acide maléique; PVA/APTEOS : PVA/ γ -aminopropyl-triéthoxysilane, ^y PVA/TEOS : PVA contenant 25wt% d'orthosilicate de tétraéthyle recuit à 160 °C, 8 h; ^z PVA/TEOS : PVA contenant 25wt% d'orthosilicate de tétraéthyle recuit à 130 °C, 24 h; PVA/MA : PVA réticulé avec l'acide maléique; PVA/FA : PVA réticulé avec l'acide formique; PVA/PAN : PVA/polyacrylonitrile; CS–PVA/PAN : Chitosane-PVA/polyacrylonitrile; PVA/GA : PVA réticulé avec le glutaraldéhyde; PVA/PAA : PVA/acide polyacrylique.

3.2 PARTIE 2 : Membranes nanocomposites SBR-R/OMMT

3.2.1 Caractérisations des membranes

3.2.1.1 Spectrométrie infrarouge

La Figure 3.13 montre les spectres FTIR du SBR pur, SBR réticulé (SBR-R) et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT. Ces spectres montrent de fortes bandes d'absorption dans la gamme 2920-2850 cm^{-1} caractérisant la fréquence d'étirement asymétrique et symétrique des groupes C-H, CH_3 et CH_2 . Les bandes d'absorption situées à 1444 et 1301 cm^{-1} sont attribuées à la déformation plane de la liaison $-\text{CH}_2$ et à son mouvement d'agitation, respectivement, tandis que l'étirement des doubles liaisons C = C en trans est observé à 961 cm^{-1} [54]. Les vibrations d'étirement des doubles liaisons C = C du cycle benzénique sont observées à 1434, 1464 et 1696 cm^{-1} , tandis que les bandes d'absorption à 694 et 758 cm^{-1} sont attribuées au cycle benzénique substitué [164]. Le spectre du SBR-R présente les bandes d'absorption caractéristiques du SBR, ainsi que ceux dus à l'élongation et à la flexion des liaisons formées par les réactions de réticulation. La comparaison de ce spectre avec celui du film SBR pur révèle l'apparition d'une bande à $\sim 777 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'étirement des liaisons monosulfures C-S (réticulation totale) et une faible bande d'absorption à $\sim 538 \text{ cm}^{-1}$ due à l'étirement des liaisons polysulfure S-S [48, 100].

Le spectre du matériau hybride qui contient 3 pce d'OMMT ne présente pas de pics supplémentaires. Aucun signal caractéristique significatif ou un déplacement de pic appartenant à l'argile ou à son interaction avec le polymère n'apparaît, en raison de la très faible charge d'argile comme cela a été rapporté dans d'autres études similaires [165].

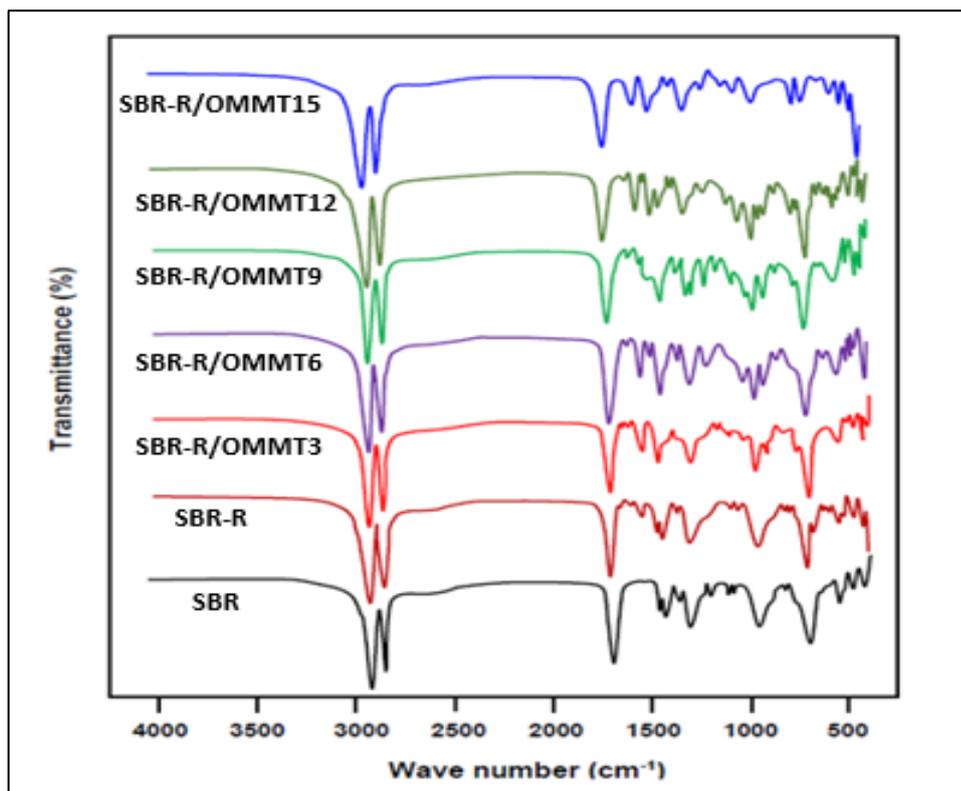


Figure 3.13 : Spectres infrarouge du: SBR pur, SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

3.2.1.2 Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des nanocomposite SBR-R/OMMT contenant 3, 6, 9, 12 et 15 pce d'OMMT sont présentés dans la Figure 3.14. Le diagramme de diffraction des rayons X d'OMMT présente un pic important à $2\theta = 4,231^\circ$, qui correspond à un espacement d_{001} de $24,227\text{\AA}$ calculé à l'aide de l'équation de Bragg (Eq 2.1) [123].

Ces valeurs indiquent que les couches OMMT sont largement séparées par des ions cétyltriméthylammonium [166]. Les profils des matériaux hybrides SBR-R/OMMT présentent un comportement typique d'un polymère amorphe, avec des pics qui apparaissent à $2,63^\circ$, $5,17^\circ$, $7,75^\circ$, $14,46^\circ$ et un grand pic à environ $22,61^\circ$, avec un d -spacing (distance interchaînes) de $38,83\text{\AA}$, $19,82\text{\AA}$, $13,22\text{\AA}$, $7,10\text{\AA}$ et $4,55\text{\AA}$, respectivement. On remarque également la disparition des pics de diffraction caractéristiques de l'OMMT, ce qui suggère que cette argile a été exfoliée et dispersée dans la matrice polymère pour former une structure

nanocomposite, ce qui est probablement dû à des interactions de type Van der Waals entre les longues chaînes de carbone présentes sur l'argile modifiée et les chaînes de caoutchouc apolaires [47].

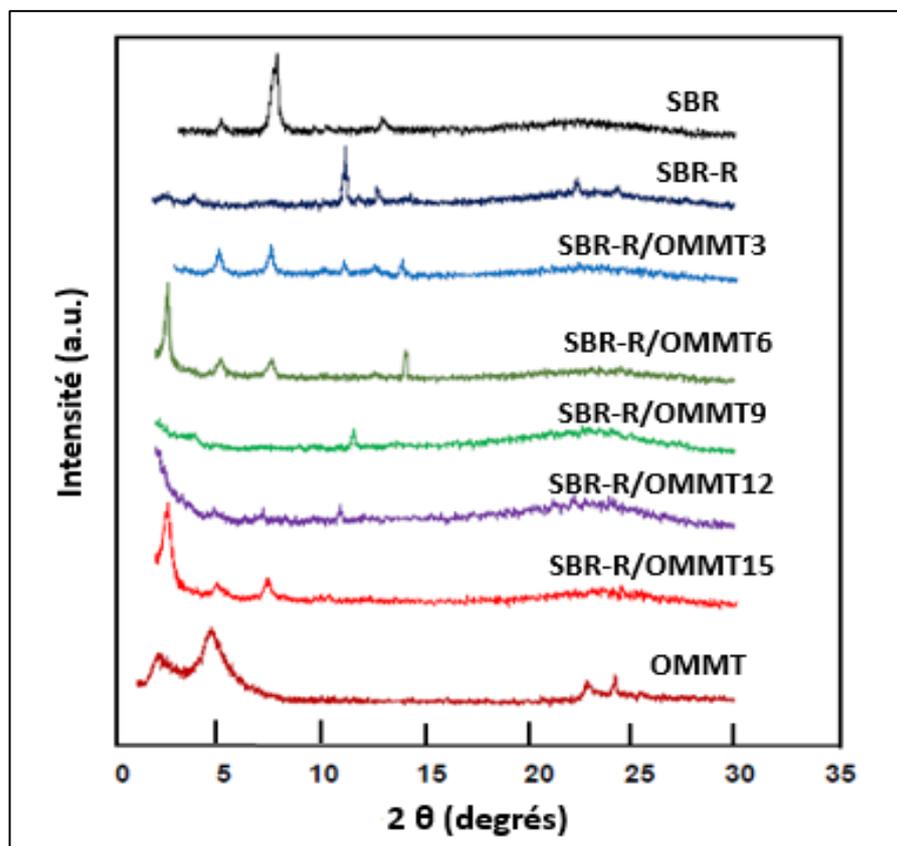
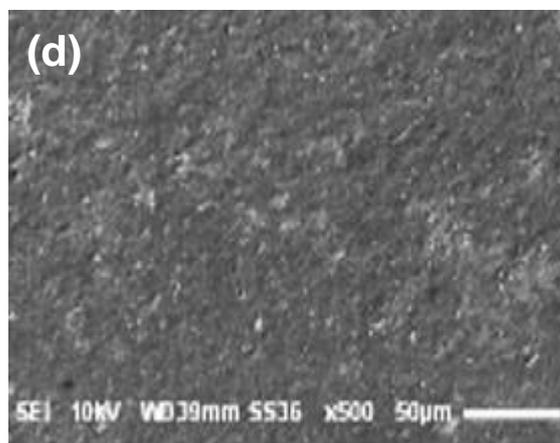
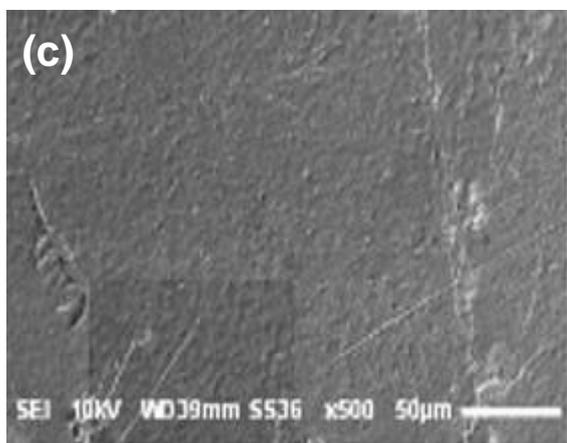
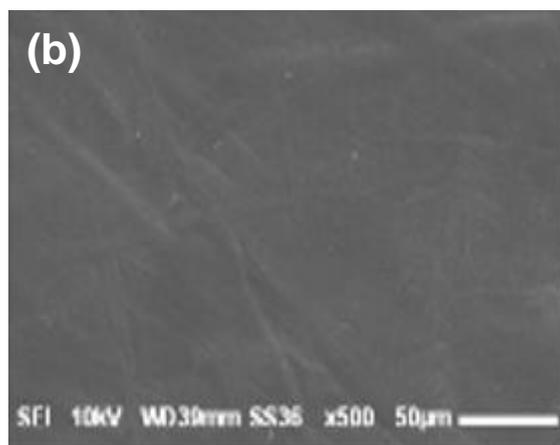
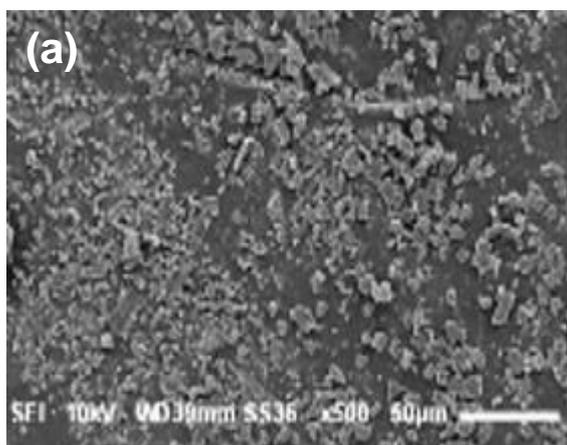


Figure 3.14 : Spectres DRX de: OMMT, SBR pur, SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

3.2.1.3 Microscopie électronique à balayage

Les images MEB du SBR-R/OMMT ont été faites pour consolider les informations obtenues par DRX en ce qui concerne la dispersion de l'argile dans le polymère. La Figure 3.15 montre les micrographies MEB des nanoparticules d'OMMT pures, des morphologies de surface des échantillons de film SBR-R et SBR-R/OMMT. Dans le cas de l'OMMT, l'image montre des microparticules agrégées sous différentes formes, leur taille comme le montre l'échelle de cette micrographie, est comprise entre 0,52 et 76 μm . L'image de SBR-R montre une morphologie de surface lisse. Les images du matériau hybride SBR-R/OMMT montrent pour toutes les compositions une dispersion homogène de nanoparticules

d'organoargile qui sont légèrement en retrait et recouvertes d'un mince film de caoutchouc. Le regroupement des charges sont distribués plus ou moins uniformément dans la matrice de la membrane en caoutchouc sans aucune agglomération significative, ce qui indique une bonne compatibilité entre la charge et le caoutchouc [100]. Des micrographies similaires ont également été obtenues avec des membranes SBR [50], NR [50] et EPDM [167] remplies de noir de carbone N330, dont la morphologie devient plus "grossière" à mesure que la charge de remplissage augmente.



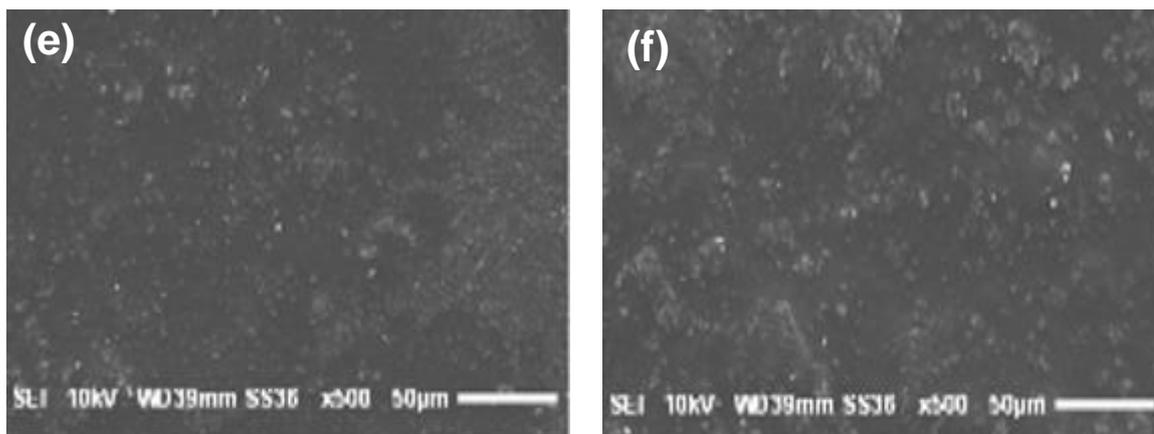


Figure 3.15 : Images MEB du : (a) OMMT, (b) SBR-R, (c) SBR-R/OMMT6, (d) SBR-R/OMMT9, (e) SBR-R/OMMT12, (f) SBR-R/OMMT15.

3.2.1.4 Analyse thermique différentielle

Les thermogrammes DSC du SBR pur, SBR-R et des matériaux hybrides SBR-R/OMMT contenant différentes teneurs en OMMT sont représentés dans la Figure 3.16 et les valeurs des températures de transition vitreuse (T_g) déduites de ces courbes sont rassemblées dans le Tableau 3.8. La valeur de la T_g du SBR pur est localisée à $-27,8^\circ\text{C}$, ce qui correspond à celle de l'élastomère SBR contenant 45% en styrène [168], alors que lorsque ce copolymère a été réticulé, sa T_g s'est déplacée de manière significative vers les températures les plus élevées de $-27,8$ à $-21,5^\circ\text{C}$. Ceci est dû à la limitation du glissement des chaînes causée par la réticulation du polymère [169]. Pour les nanocomposites SBR-R/OMMT, on constate que l'incorporation de 3 pce d'OMMT a augmenté la T_g d'environ 2°C . Des observations similaires ont également été rapportées par différents auteurs utilisant d'autres systèmes hybrides [170, 171].

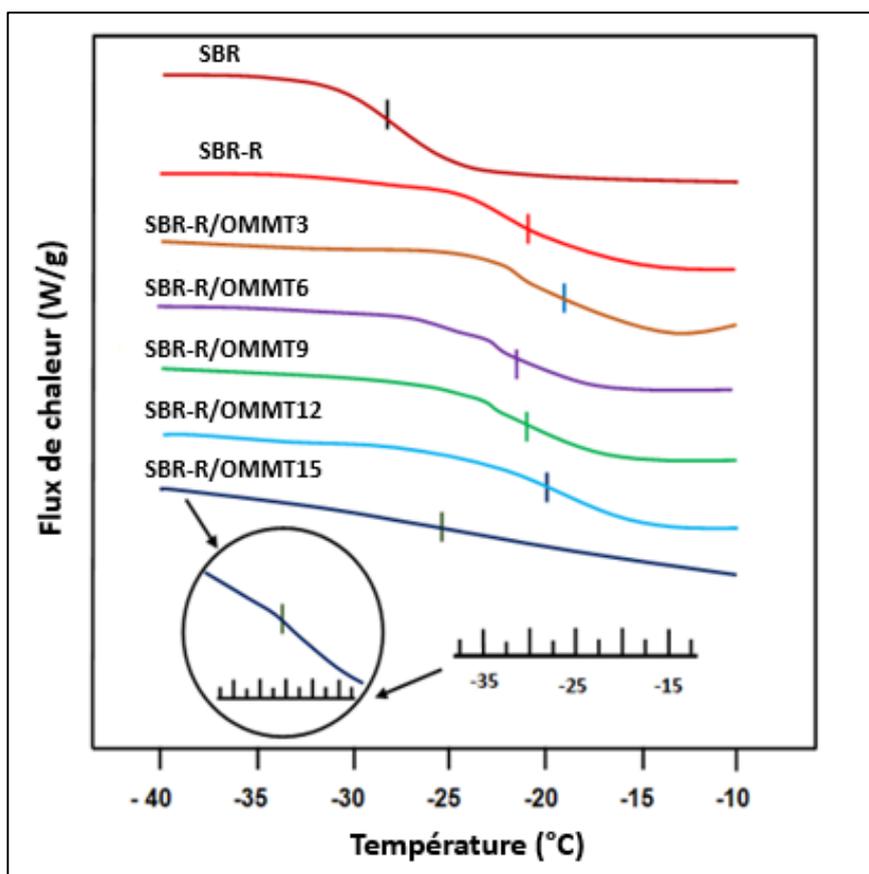


Figure 3.16 : Thermogrammes DSC du SBR pur, du SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

En revanche, lorsque la charge OMMT est supérieure à 3 pce, la valeur de T_g se stabilise puis diminue pour atteindre $-20,0\text{ °C}$ lorsque la nanocharge dans la matrice copolymère est maximale (15 pce). La diminution progressive de la valeur de T_g lorsque la charge OMMT dans le nanocomposite a dépassé 3 pce peut être due à la formation d'agrégats formés par un excès de nanocharges incrustées entre les chaînes du copolymère, ce qui a participé à l'augmentation du volume libre et a joué le rôle de rouleaux, favorisant le glissement des chaînes. Ce phénomène a également déjà été observé par Roberstson et al. [172] en utilisant différents systèmes de nanocomposites impliquant le SBR et des nanoparticules de noir de carbone.

Tableau 3.8 : Les températures de transition vitreuse (T_g) du SBR pur, SBR-R des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

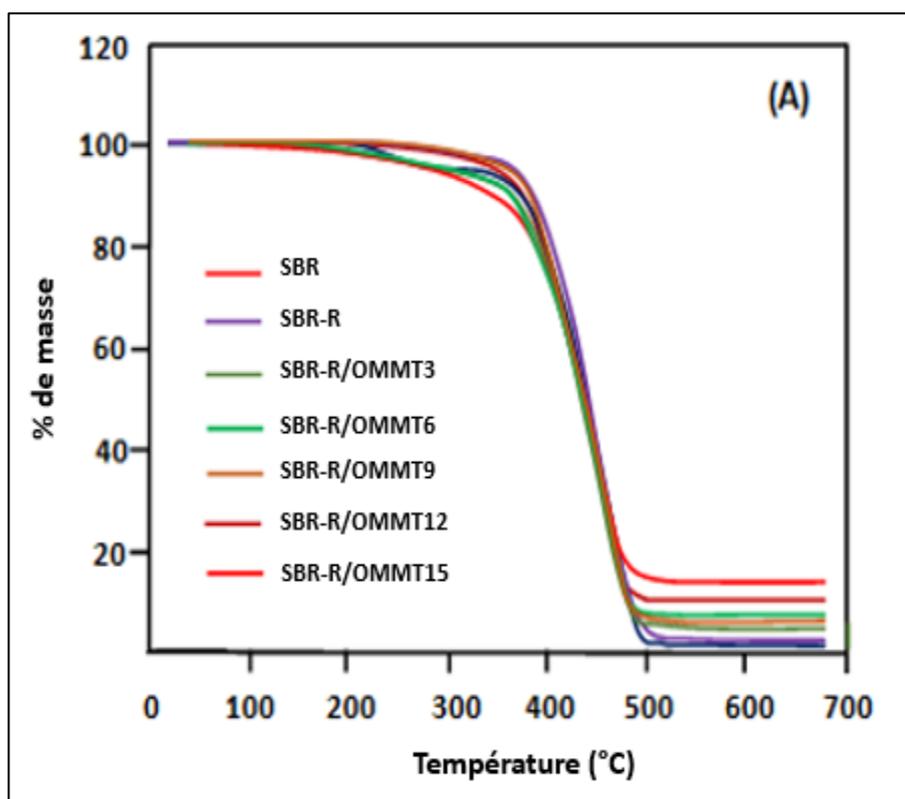
Membrane	Température de transition vitreuse (T_g , °C)
SBR pur	-27,8
SBR-R	-21,5
SBR-R /OMMT3	-20,0
SBR-R /OMMT6	-22,0
SBR-R /OMMT9	-22,5
SBR-R /OMMT12	-21,5
SBR-R /OMMT15	-25,5

3.2.1.5 Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes ATG et DTG du SBR pur, SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT sont rassemblés dans les Figures 3.17 (A-B), respectivement. Comme on peut l'observer sur ces courbes, tous les échantillons présentent deux températures de décomposition. La première température de décomposition du SBR pur commence à 350 °C avec une perte de masse de 6,4%, et la seconde est à environ 400 °C avec une perte de masse de 10%. Le thermogramme du SBR réticulé montre une diminution de sa stabilité thermique de 5 °C dans laquelle 4,1 % de sa masse a été libérée. L'incorporation d'OMMT dans la matrice de caoutchouc n'a pas affecté de manière significative la stabilité thermique de ce copolymère, cependant elle a accéléré leur processus de décomposition comme le montrent les thermogrammes DTG de la Figure 3.17-B.

En atteignant la température de 350 °C, le SBR-R perd 4,1 % en poids de sa masse initiale, tandis que ceux des nanocomposites contenant 3, 6, 9, 12 et 15 pce perdent 6, 8, 8, 3, 5 et 10 % en masse, respectivement. La deuxième température de décomposition commence pratiquement pour tous les échantillons à environ 400 °C dans laquelle entre 9,8 et 11,0 % en masse du SBR ont été libérés. D'autre part, comme le montrent les courbes DTG (Figure 3.17-B), la vitesse de décomposition maximale fluctue de manière aléatoire entre 19 et 19,6 mg.min⁻¹ pour

tous les nanocomposites, à l'exception de celui contenant 15 pce d'OMMT qui était de $17 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$. Le ralentissement de la vitesse maximale de décomposition, observé pour le matériau hybride contenant 15 pce d'OMMT, est probablement dû à une absorption supplémentaire d'énergie causée par un glissement plus important des chaînes favorisées par un grand espacement entre les chaînes causées par l'excès de nanocharge agrégée, incrustée entre les chaînes de polymère. Ce phénomène a également été observé précédemment à travers les résultats de la DSC par le déplacement soudain de la (T_g) vers les basses températures.



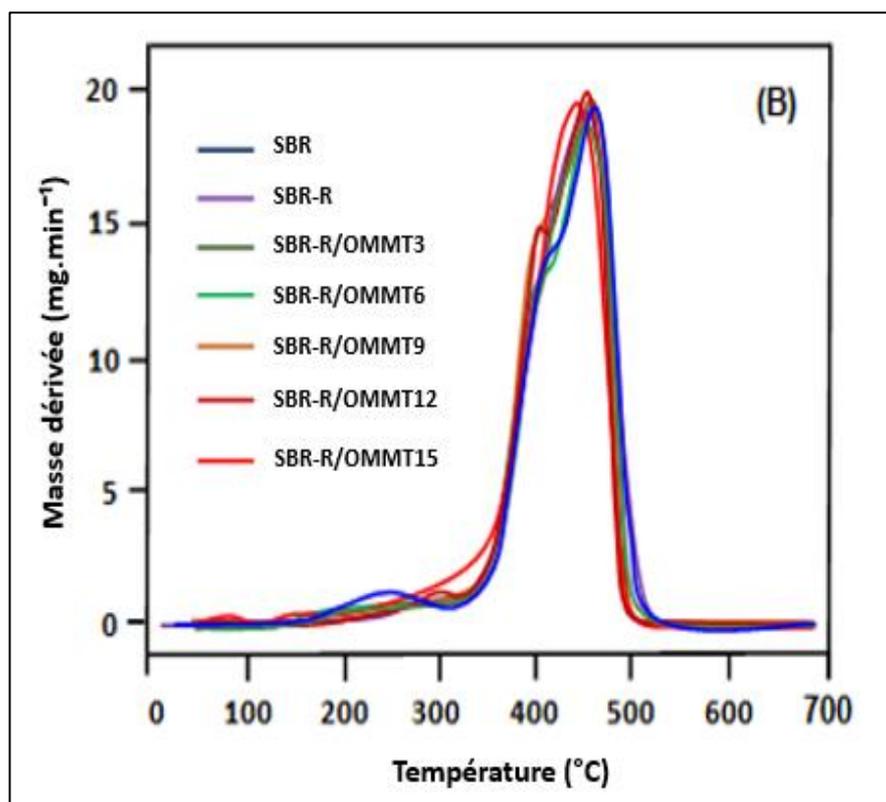


Figure 3.17 : Thermogrammes d'ATG (A) et DTG (B) du SBR pur, SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

3.2.1.6 Propriétés mécaniques

Les courbes de contrainte/déformation du matériau SBR-R et des matériaux nanocomposites SBR-R/OMMT sont tracées dans la Figure 3.18 et les propriétés mécaniques déduites, telles que la résistance à la traction, l'élongation à la rupture et le module à 100% d'élongation sont présentées dans le Tableau 3.9. Les résultats ont révélé que les nanocomposites ont montré une augmentation linéaire remarquable des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la charge en OMMT dans la matrice de caoutchouc. Des résultats comparables ont également été obtenus par El-Sabbagh et al. [173] et Noriman et al. [174] en utilisant des mélanges de caoutchouc styrène-butadiène/ argile modifiée et de caoutchouc styrène-butadiène/ caoutchouc acrylonitrile-butadiène recyclé (SBR/NBRr), respectivement. La résistance à la traction du nanocomposite chargé de 15 pce d'OMMT était environ deux fois plus élevée que celle du SBR-R réticulé, et l'allongement à la rupture augmentait avec la charge d'OMMT. En particulier, une augmentation de 210 % a été obtenue pour les nanocomposites contenant 15 pce

d'OMMT. Cela peut s'expliquer par la structure intercalée ou exfoliée des membranes nanocomposites, qui permet aux couches d'OMMT de s'orienter dans la direction de la contrainte et contribue à augmenter la résistance à la traction et l'allongement à la rupture. L'augmentation du degré de réticulation chimique et physique, le glissement des molécules de polymère sur la surface et entre les couches de silicate peuvent également provoquer une augmentation de l'allongement. Un tel phénomène a également été rapporté séparément par Diez et al. [175] et Choi et al. [176]. L'effet du renforcement SBR-R est estimé en fonction des valeurs du module à 100% d'élongation, qui est également considéré comme un indicateur de la rigidité des caoutchoucs.

L'augmentation de ce module est obtenue par la dispersion des couches d'OMMT, ce qui assure une interaction intense par la création de liaisons hydrogène entre les couches de silicate et la matrice polymère. Selon El-Sabbagh et al. [173] et Helaly et al. [177] la mobilité des chaînes de caoutchouc est retardée près de la surface de l'organobentonite. Il a été révélé que le module à 100% d'élongation était légèrement augmenté avec une charge d'argile organique et l'amélioration maximale a été démontrée à une charge de 15 pce d'OMMT.

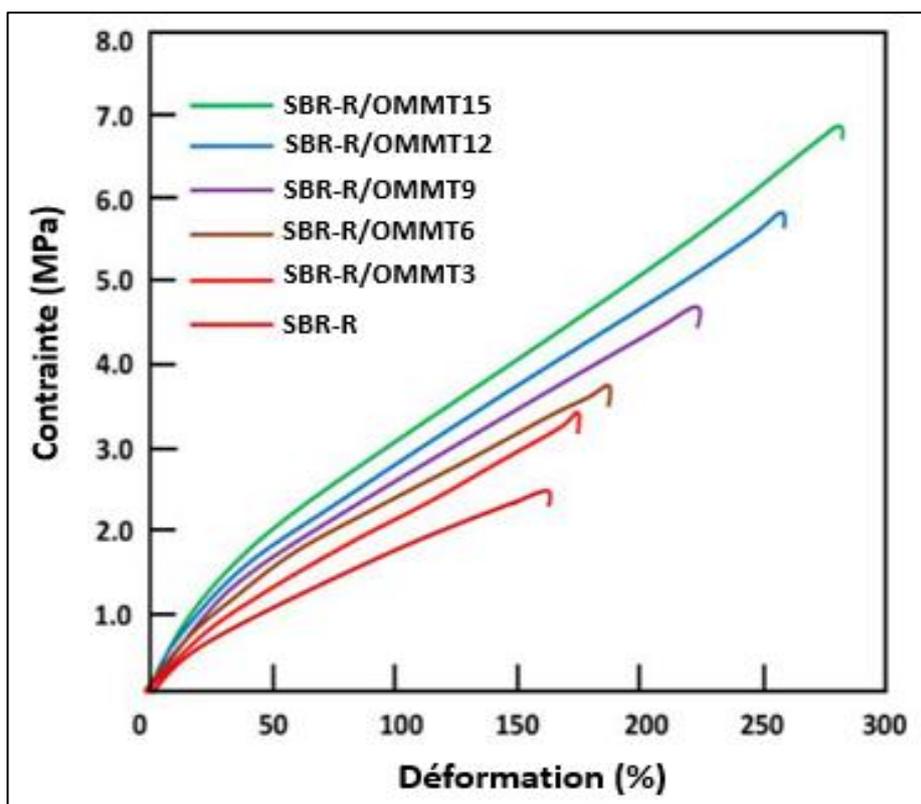


Figure 3.18 : Courbes de contrainte-déformation du SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

Tableau 3.9 : Propriétés mécaniques du SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

Membrane	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module à 100% d'allongement (MPa)
SBR-R	3,45 ± 0,14	162,17 ± 13	1,75 ± 0,02
SBR-R /OMMT3	3,54 ± 0,27	176,48 ± 03	2,08 ± 0,38
SBR-R /OMMT6	3,63 ± 1,17	188,21 ± 27	2,37 ± 0,09
SBR-R /OMMT9	4,02 ± 0,32	223,30 ± 17	2,47 ± 0,11
SBR-R /OMMT12	4,89 ± 0,37	257,59 ± 09	2,71 ± 0,14
SBR-R /OMMT15	6,25 ± 0,29	280,20 ± 26	3,00 ± 0,15

3.2.1.7 Estimation de la densité de réticulation

Étant donné que les polymères réticulés sont insolubles dans les solvants organiques, ils donnent lieu à des équilibres de gonflement. Cette caractéristique peut être mise à profit pour l'estimation de la densité de réticulation à partir des mesures de ces équilibres de gonflement. La densité de réticulation a été calculée en utilisant l'équation de Flory-Rehner, qui relie la densité de réticulation à la fraction de volume du polymère mesurée à l'équilibre de gonflement :

La variation des densités de réticulation des matériaux SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT est présentée dans la Figure 3.19. Comme on peut le voir sur le profil de cette courbe, la densité de réticulation du copolymère augmente avec la teneur en OMMT dans le matériau hybride pour atteindre un pseudo plateau à $1,05 \pm 0,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-1}$ entre 3 et 9 pce puis continue à augmenter au-delà de cette valeur.

L'augmentation de la valeur de densité de réticulation semble être due au fait qu'une partie de l'espace entre les chaînes du SBR est remplie par les particules d'OMMT incorporées, ce qui limite la quantité de toluène absorbée. La pseudo-stabilité observée entre 3 et 9 pce de teneur en OMMT semble être due principalement à un équilibre établi entre l'affinité du toluène vis-à-vis du SBR-R. L'incorporation de plus de nanocharges favorise l'augmentation de l'espace entre les chaînes polymères, réduisant ainsi le volume occupé par les molécules de solvant. De plus, l'augmentation des interactions charge-solvant n'est pas toujours favorable à une augmentation de la capacité de gonflement du matériau résultant.

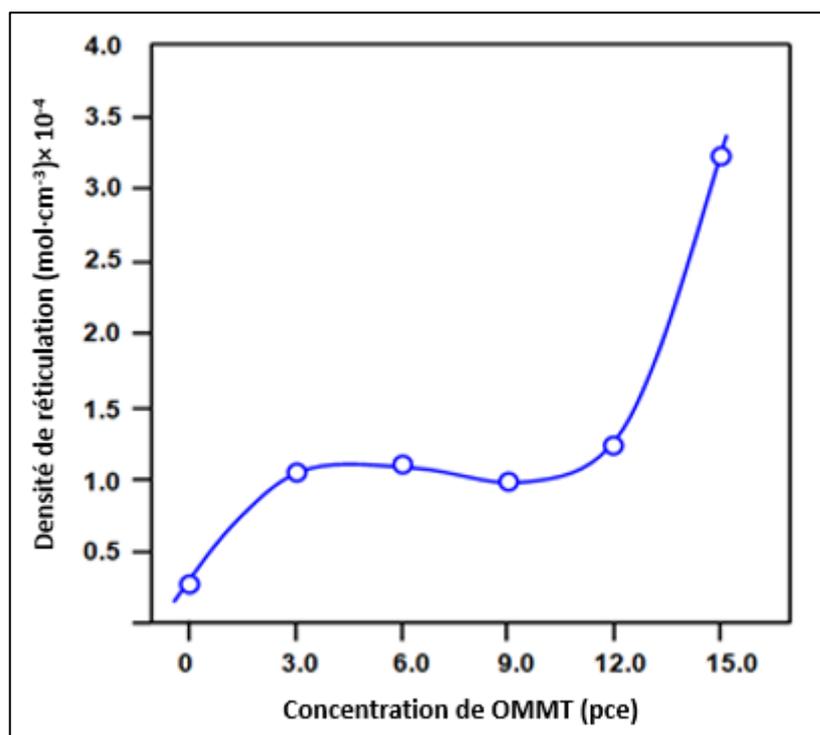


Figure 3.19 : Variation de la densité de réticulation de membrane SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

3.2.1.8 Mesure de sorption

La sorption est le phénomène de pénétration d'un soluté liquide dans un matériau solide. Ce phénomène représente une étape importante dans le mécanisme de pervaporation, plus la sorption d'un solvant est importante, plus son flux est élevé. Les courbes représentant le taux de gonflement du SBR réticulé ainsi que les membranes nanocomposites SBR-R/OMMT, dans le méthanol, le toluène et leur mélange azéotrope en fonction du temps et à 30 °C, sont illustrés dans les Figures (3.20 - 3.22).

Le taux de gonflement du SBR-R (Figure 3.20) dans le toluène a atteint 242 % au bout de 20 min de gonflement, par contre son taux de gonflement dans le méthanol était de 9 % (Figure 3.21), cela semble évident si l'on se réfère à la grande différence d'affinité qui existe entre le SBR et ces deux solutés. En effet, la différence entre les paramètres de solubilité de Hensan du système SBR-toluène [$\delta_{SBR} - \delta_{Toluene} = 1,7 \text{ J/cm}^3)^{0,5}$] est bien moindre que celle du système SBR-Méthanol [$\delta_{SBR} - \delta_{Méthanol} = 13,10 \text{ J/cm}^3)^{0,5}$] et selon Hildebrand et Scott (Eq 3.2)

[178], plus cette différence est faible, plus l'affinité est grande induisant un gonflement important.

$$\Delta H_M = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (3.2)$$

D'où δ_1 et δ_2 sont les paramètres de solubilité de Hansen du solvant et du polymère, respectivement. φ_1 et φ_2 sont la fraction volumique du solvant et du polymère, respectivement, et V est le volume total du mélange.

En revanche, la variation du taux de gonflement des membranes SBR-R/OMMT dans les composants purs du mélange azéotropique en fonction de la teneur en OMMT est aléatoire. Ceci peut être dû à deux principaux facteurs compétitifs agissant simultanément, qui sont interactionnels comme l'affinité entre les différents composants tels que solvant-SBR, solvant-OMMT et SBR-OMMT, et morphologiques comme le volume de l'espace existant entre les chaînes polymères. En effet, pour le système toluène-membrane SBR-R/OMMT (Figure 3.20), bien que l'incorporation de quantité plus élevée de nanoparticules OMMT dans la matrice SBR-R augmente l'espace entre les chaînes polymères permettant l'insertion de plus de molécules de toluène dans la membrane, la présence d'un excès de charge entre les chaînes polymères réduit également la surface de contact entre le toluène et les chaînes polymères. Ce phénomène est plus marqué lorsqu'on passe d'une composition d'OMMT dans la membrane de 12 à 15 pce dans laquelle le taux de gonflement passe de 390 à 280%.

Dans le cas du système membrane-méthanol (Figure 3.21), l'augmentation de la nanocharge OMMT dans la matrice SBR-R conduit à une augmentation de l'affinité OMMT/méthanol au détriment de celle SBR-R/méthanol. Ceci favorise davantage le développement de liaisons hydrogène entre ces deux entités chimiques conduisant à l'absorption de plus de molécules de méthanol par la membrane. En effet, l'incorporation de 9 pce et plus de quantité d'OMMT dans la matrice SBR-R a augmenté de manière significative le degré de gonflement par rapport à ceux de 3 et 6 pce.

Dans le cas du mélange azéotropique toluène/méthanol, comme le montre la Figure 3.22, la situation semble plus complexe. Car, en plus des deux facteurs

mentionnés ci-dessus, d'autres dus aux interactions entre le toluène et le méthanol dans le mélange interviennent, préservant ainsi les meilleures performances pour la membrane SBR-R/OMMT12 et conduisant à la convergence de toutes les autres membranes vers des degrés de gonflement voisins (47-60% m/m). Différentes études rapportées dans la littérature ont montré des tendances similaires pour les nanocomposites impliquant le NR avec le noir de carbone [100], l'argile bentonite [100] et la zéolite [100], et les nanocomposites SBR/noir de carbone [50] et les mélanges toluène/méthanol.

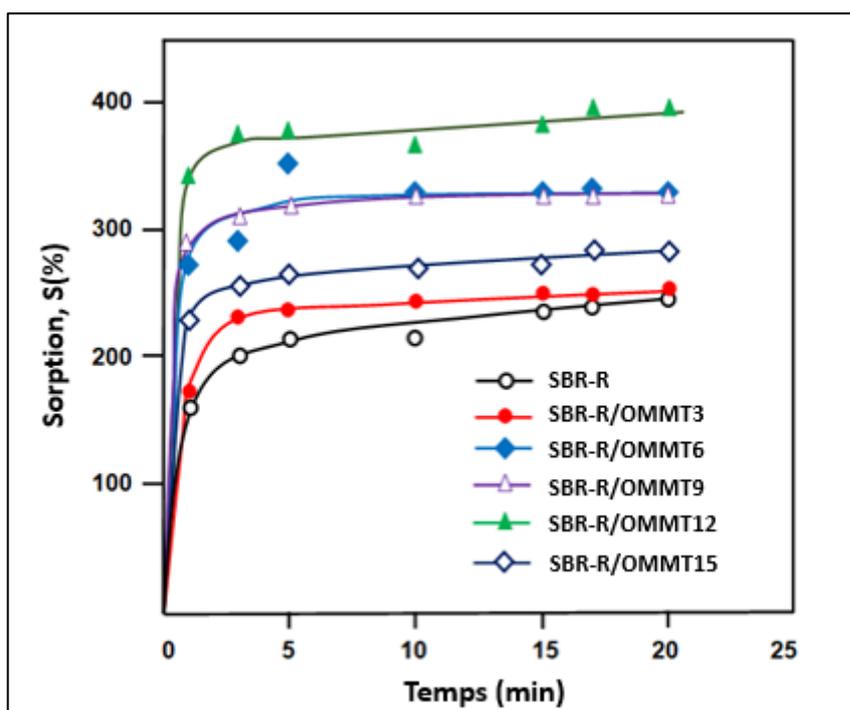


Figure 3.20 : Variations des taux de gonflement de SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT dans le toluène en fonction du temps.

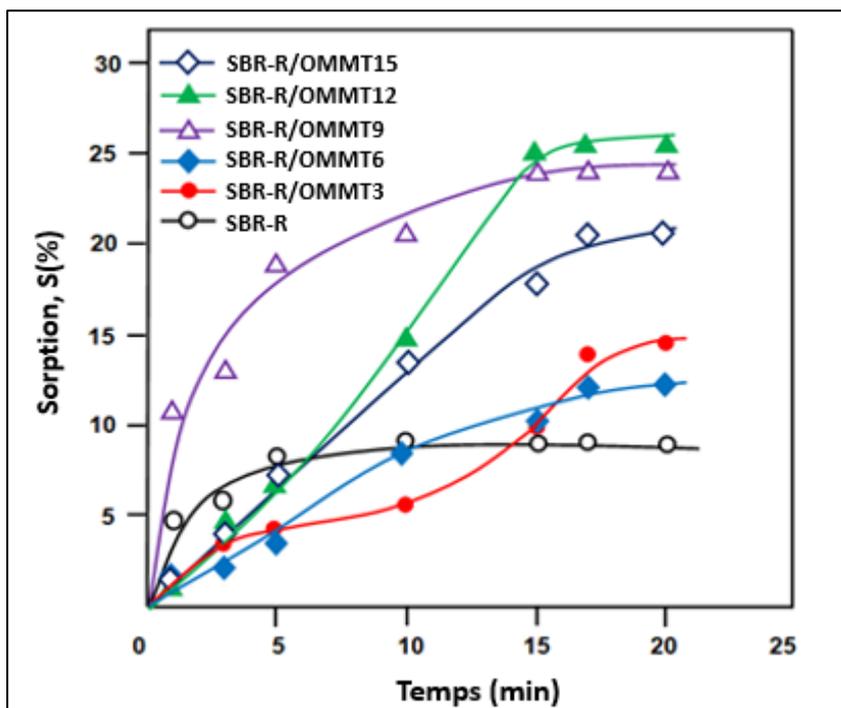


Figure 3.21 : Variations des taux de gonflement de SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT dans le méthanol en fonction du temps.

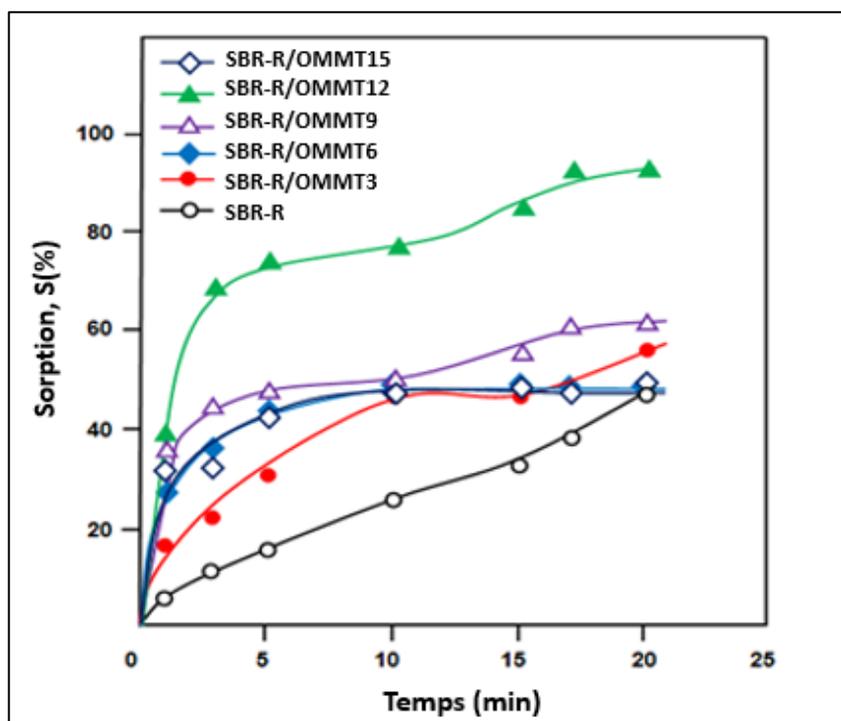


Figure 3.22 : Variations des taux de gonflement de SBR-R et des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différents teneurs en OMMT dans le mélange azéotropique toluène/méthanol en fonction du temps.

3.2.1.9 Diffusion

En pervaporation, en raison de l'établissement d'une distribution d'équilibre rapide entre l'alimentation et la surface amont d'une membrane, l'étape de diffusion contrôle la migration du pénétrant. Par conséquent, il est important d'estimer le coefficient de diffusion des molécules pénétrantes pour comprendre le mécanisme du transport moléculaire. Le coefficient de diffusion est alors un paramètre cinétique important pour estimer la diffusion des pénétrants à travers une membrane. Les valeurs de D_i pour les différentes membranes nanocomposites SBR-R/OMMT sont calculées à partir de l'équation (Eq 3.1) et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Coefficient de diffusion apparent des nanocomposites SBR-R/OMMT avec différents teneurs en OMMT.

Membrane	Coefficient de diffusion apparent $D_i \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
	Méthanol	Toluène
SBR-R /OMMT3	0,11	0,30
SBR-R /OMMT6	0,57	1,53
SBR-R /OMMT9	1,30	3,58
SBR-R /OMMT12	0,56	1,55
SBR-R /OMMT15	0,81	1,93

Comme on peut le voir sur les données obtenues, les valeurs de D_i pour le toluène sont pratiquement trois fois plus élevées que celles du méthanol pour toutes les membranes. Ces résultats confirment l'observation d'une sorption plus importante du toluène par rapport à celle du méthanol. Ce fait explique clairement la plus grande sélectivité vis-à-vis du toluène.

3.2.2 Résultats de pervaporation

L'impact de l'incorporation de nanoparticules d'OMMT dans la membrane SBR vulcanisée sur ses performances en termes de flux et de sélectivité dans la séparation du mélange azéotopique méthanol/toluène par pervaporation a été étudié. La Figure 3.23 montre l'effet de la composition des membranes SBR-R/OMMT sur le flux total et le facteur de séparation. Comme on peut le voir sur ces courbes, le flux total augmente avec la teneur en OMMT et atteint son maximum lorsque la composition SBR-R/OMMT est de 12 pce. En revanche, lorsque la teneur en argile de la membrane SBR-R/OMMT a atteint 12 pce, le flux total de perméation a diminué de manière significative. Ces résultats vont dans le même sens que leur comportement de gonflement dans le mélange azéotopique.

La variation du facteur de séparation en fonction de la charge OMMT suit pratiquement la même tendance que celle du flux total avec un maximum de 1,4 pour une composition SBR-R/OMMT de 12 pce. Ce résultat était prévisible, si on se base sur les essais de sorption, qui ont mis en évidence une nette affinité des membranes SBR-R/OMMT envers le toluène par rapport à l'éthanol ; et également les valeurs des coefficients de diffusion, estimées précédemment, qui justifient le transit plus rapide du toluène à travers la membrane nanocomposite.

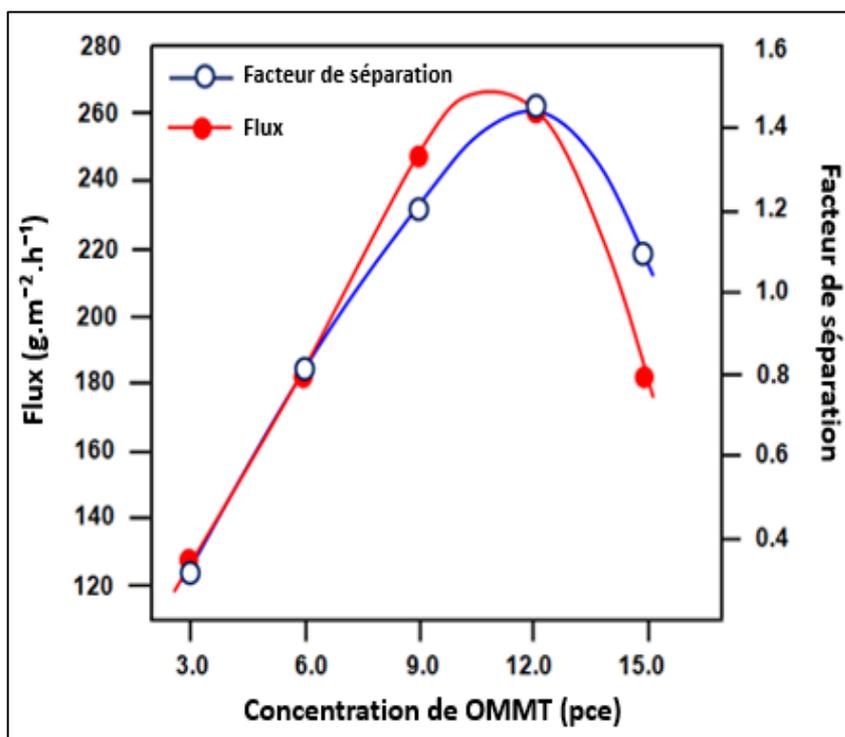


Figure 3.23 : Variation du flux de pervaporation et du facteur de séparation en fonction de la concentration de OMMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange toluène/méthanol à 30°C.

La Figure 3.24 présente une comparaison de la variation du flux total avec ceux du toluène et du méthanol en fonction de la teneur en OMMT. Le flux de toluène dans le perméat est beaucoup plus important que celui de l'éthanol pour toute la gamme de concentration en OMMT dans la membrane. D'après cette figure, il est évident que le flux des composants augmente avec l'ajout d'OMMT. Le flux total est composé principalement de toluène en raison de sa grande affinité avec les membranes nanocomposites confirmée par l'étude de gonflement.

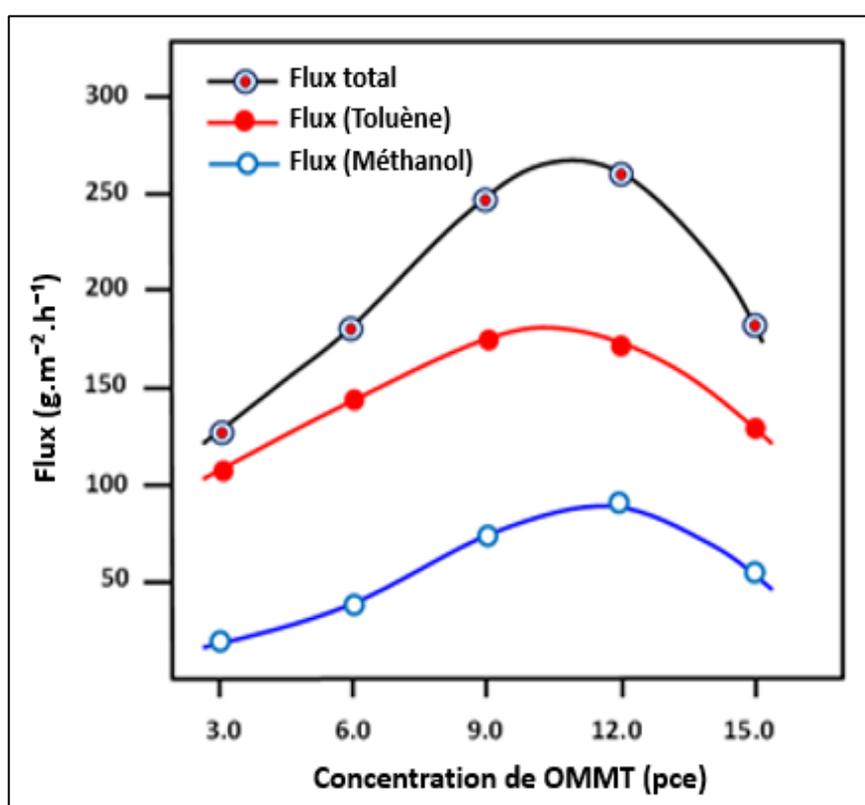


Figure 3.24 : Variation des flux partiels et du flux total en fonction de la teneur en OMMT dans la membrane pour la séparation du mélange azéotrope toluène/méthanol.

L'indice de séparation par pervaporation (PSI) donne un aperçu des performances de la membrane en matière de séparation ; plus le PSI est élevé, plus la membrane est efficace. La Figure 3.25 montre la variation du PSI en fonction de

la teneur en OMMT dans la membrane et le Tableau 3.12 regroupe les valeurs du PSI calculé. La meilleure performance est obtenue avec la membrane contenant 12 pce d'OMMT, pour laquelle la valeur du PSI a atteint $113,81 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Ces résultats indiquent que le matériau hybride SBR-R/OMMT12 est la plus approprié pour être utilisé comme membrane dans la séparation du mélange azéotrope toluène/méthanol par la technique de pervaporation.

Le Tableau 3.13 montre la comparaison des données obtenues dans ce travail avec celles rapportées dans la littérature en utilisant d'autres membranes caoutchouteuses pour séparer le mélange toluène/méthanol [48, 50, 100, 123, 124]. La comparaison de ces données en termes de flux total avec celle de la membrane SBR-R/OMMT12 utilisée dans ce travail semble être compétitive avec celles utilisées par ces différents auteurs. En effet, les performances de cette membrane estimée à partir de la valeur du PSI se situent entre celles du NR-3 ($55,2 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) et celles du mélange PDMS ($159,25 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

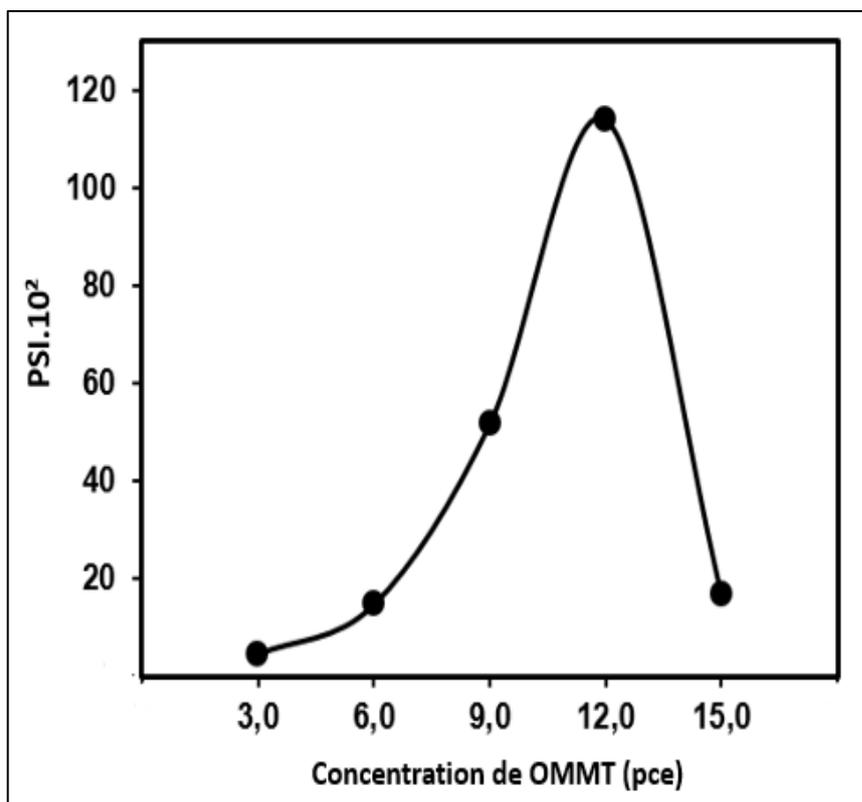


Figure 3.24 : Variation de PSI en fonction de la concentration d'OMMT pour la séparation de la composition azéotrope du mélange toluène/méthanol à 30°C.

Tableau 3.11 : Performances de pervaporation des membranes nanocomposites SBR-R/OMMT avec différentes teneurs en OMMT.

Membrane	J (g.m⁻².h⁻¹)	α	PSI (g.m⁻².h⁻¹)
SBR-R /OMMT3	126,31	1,03	4,67
SBR-R /OMMT6	182,56	1,08	14,78
SBR-R /OMMT9	247,92	1,20	51,62
SBR-R /OMMT12	260,67	1,43	113,81
SBR-R /OMMT15	182,2	1,09	16,66

Tableau 3.12 : Résultats comparatifs de la séparation du mélange toluène/méthanol par pervaporation en utilisant différentes membranes caoutchouteuses tirées de la littérature

Membrane ^a	(% m/m) de toluène dans la charge	T (°C)	J (gm ⁻² h ⁻¹)	α	PSI (g.m ⁻² h ⁻¹)	Référence
SBR-R /OMMT12	32 (composition azéotropique)	30	260,67	1,43	113,81	Le présent travail
SBR-1	0,55	30	12	162	1932	[48]
T5IL1	27,2	24	75	128	9525	[123]
NR-3	10,5	30	2,3	25	55,2	[48]
NR-20	0,55	30	10	286	2850	[50]
NRZ	32	30	286,87	45,9	12880,46	[100]
NRC	32	30	279,37	44,7	12208,46	[100]
NRCB	32	30	256,87	41,1	10300,48	[100]
NRZ	10,5	30	66,25	113,7	7466,37	[100]
NRC	10,5	30	73,75	105,9	7736,37	[100]
NRCB	10,5	30	78,12	102,7	7944,80	[100]
PDMS	32	25	95,36	2,67	159,25	[124]
PU-PDMS	32	25	113,14	3,66	300,95	[124]

^a SBR1 : SBR avec vulcanisation conventionnelle; T5IL1 : SBR à base de MWCNT modifié par un liquide ionique; NR-3 : Caoutchouc naturel efficacement vulcanisé; NR-20 : Caoutchouc naturel contenant 20 % en poids de charge de noir de carbone N330; NRZ : caoutchouc naturel contenant 10 % en poids de zéolite; NRC : caoutchouc naturel contenant 10 % en poids de charge de cloisite; NRCB : Caoutchouc naturel contenant 10 % en poids de noir de carbone; PDMS : Caoutchouc polydiméthylsiloxane; PU-PDMS : Mélange de polydiméthylsiloxane et de polyuréthane.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le principal objectif de ce travail était de synthétiser et caractériser des membranes nanocomposites à base de polymères organiques en vue de leur utilisation, pour le fractionnement de mélanges azéotropiques, par un procédé à membranes denses, qui est la pervaporation. Cette dernière est l'une des techniques membranaires les plus prometteuses en raison de sa facilité de conception, sa faible consommation d'énergie, sa propreté environnementale ainsi que sa rentabilité.

Notre travail peut être scindé en deux grandes parties portant chacune sur un matériau différent. La première partie est consacrée à l'étude des membranes nanocomposites réticulées à base d'alcool polyvinylique (PVA) renforcées par la monmorillonite sodique (Na-MMT), alors que la deuxième partie étudie des membranes nanocomposites à base de poly(styrène-co-butadiène) (SBR) réticulées au soufre et renforcées par une monmorillonite organophiles (OMMT). Ces deux types de membranes ont été également utilisées en pervaporation pour la séparation de deux mélanges différents.

Les membranes nanocomposites constituées de composantes hybrides organiques et inorganiques sont employées dans diverses applications, et les nanoargiles ont été utilisés comme agent de renforcement pour améliorer les propriétés électriques et thermiques de diverses matrices polymériques.

Dans le premier volet de cette étude, une série de membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT ont été mises au point, en dispersant la Na-MMT dans la matrice PVA, un polymère de nature hydrophile est un matériau de choix pour la déshydratation des solvants organiques par pervaporation, l'un des atouts intéressants de ce polymère est son bon gonflement dans l'eau, pour réduire ce gonflement excessif, due à l'hydrophilie induite par incorporation de l'argile nous avons procédé à une réticulation in-situ avec l'acide maléique.

Les membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT ont été caractérisées par analyses (IR, DRX et MEB) qui ont permis de mettre en évidence l'intercalation et l'exfoliation d'argile dans la matrice polymère. La stabilité thermique a été améliorée par l'ajout de Na-MMT, ces derniers peuvent agir comme des barrières de transport de chaleur et de masse et retarder la décomposition thermique des composites.

L'incorporation de Na-MMT a considérablement amélioré les propriétés mécaniques des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT. Les propriétés mécaniques des membranes nanocomposites, tel que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et le module à 100 % ont considérablement augmenté par rapport à ceux des systèmes non chargés.

L'estimation des performances en pervaporation des membranes nanocomposites PVA-R/Na-MMT, dans la séparation du mélange azéotrope eau/éthanol de 4% m/m d'eau, exprimées par l'indice de performances PSI, montre que la membrane à 10 % en masse de Na-MMT présente le meilleur indice qui est de 2710,66 g.m⁻².h⁻¹. On peut conclure que l'incorporation d'une quantité de Na-MMT inférieure à 10%, a permis de séparer efficacement le mélange azéotrope eau/éthanol.

Dans la seconde partie de ce travail des membranes nanocomposites à base de SBR avec différentes doses de charges d'OMMT, ont été mises au point. Le SBR est un polymère hydrophobe, avec un excellent caractère filmogène, et surtout une forte affinité avec le toluène, qui est une composante du mélange à traiter, caractérisée par les faibles écarts observés entre le paramètre de solubilité de ce polymère et celui du toluène, à motiver notre choix de ce matériau. Cependant, cette forte affinité, engendre un gonflement important, qui pourrait réduire la sélectivité de ces membranes, ce qui rend nécessaire leur réticulation qui dans notre cas a été faite par le soufre en présence d'un accélérateur qui est le ZDC.

Les structures des membranes nanocomposites SBR-R/OMMT ont été confirmées par des analyses (IR, DRX et MEB). L'analyse thermique du matériau hybride obtenu, effectuée par DSC, a révélé que le SBR ne perd pas sa flexibilité, quelle que soit la quantité d'OMMT incorporée dans la matrice SBR, la valeur maximale de la T_g du nanocomposite SBR-R/OMMT chargé de 3 pce atteint un maximum de -20°C. L'analyse thermique réalisée par la méthode ATG/DTG ne révèle pratiquement aucun changement dans la stabilité thermique des membranes préparées quelle que soit sa composition. Les propriétés mécaniques des membranes en termes de résistance à la traction, l'allongement à la rupture et le module à 100 % d'élongation ont montré une augmentation remarquable lorsque la teneur en OMMT dans la membrane augmente.

Les membranes ainsi obtenues ont été utilisées dans le fractionnement par pervaporation du mélange azéotrope toluène/méthanol de 68% m/m de toluène, le flux total de ces membranes a suivi la même tendance que les flux partiels pour le toluène et le méthanol. Le flux et le facteur de séparation augmentent avec la teneur en OMMT incorporée dans la matrice SBR-R pour atteindre un maximum lorsque la composition SBR-R/OMMT contenant 12 pce d'OMMT.

L'estimation de performance de pervaporation des membranes SBR est exprimée par l'indice de performance PSI qui montre que la membrane SBR-R/OMMT contenant 12 pce d'OMMT conviendra mieux pour cette séparation avec une valeur de PSI de $113,81 \text{ g.m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Ces membranes en caoutchouc seront extrêmement efficaces pour la séparation de tout composant organique ayant un paramètre de solubilité similaire avec le caoutchouc.

Les travaux rapportés dans cette thèse ont abouti à plusieurs résultats prometteurs. Néanmoins, de nombreux points doivent être étudiés dans le futur :

- Les membranes nanocomposites pourraient être utilisées comme membranes sélectives pour la séparation d'autres compositions azéotropiques de mélanges hydro-alcooliques. Par exemple, dans le déplacement de l'équilibre de polycondensation par l'extraction de l'eau résultant lors de réactions d'estérification afin d'améliorer le rendement et d'obtenir des polymères de poids moléculaire plus élevé.
- Réaliser une étude technico-économique afin d'envisager l'application à l'échelle industrielle de ce type de membranes.
- Dans ce projet, nous nous sommes axés sur des études expérimentales, de ce fait, des études théoriques peuvent être développées et validées en se basant sur les résultats obtenus.

APPENDICES**A. Liste des symboles et abréviations**

AM	Acide maléique
ATG	Analyse thermogravimétrique
CEC	Capacité d'échange cationique
Co	Cobalt
COV	Composé organique volatil
CS	Sulfate de cellulose
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
DCM	Dichlorométhane
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTG	Dérivé thermogravimétrique
GFT	Gesellschaft für Trenntechnik
HCl	Acide chlorhydrique
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
MEB	Microscope électronique à balayage
MgO	Oxyde de magnésium
MMM	Membranes à matrice mixte
MOF	Cadre métallo-organique
MPa	Mégapascal
NaAlg	Alginate de sodium NaAlg
Na-MMT	Montmorillonite sodique
NR	Caoutchouc naturel

ODTMA	Octadécyl triméthyl ammonium
OMMT	Montmorillonite organophile
PAA	Acide polyacrylique
PAN	Polyacrylonitrile
PBI	Polybenzimidazole
pce	Partie pour cent d'élastomère
PE	Polyéthylène
PEI	Polyéthylèneimine
phr	Parts per hundred of rubber
PI	Polyimide
PMMA	Poly(méthacrylates de méthyle)
POSS	Oligosilsesquioxane polyédrique
PP	Polypropylène
PSI	Indice de séparation pervaporatif
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVA	Poly (alcool vinylique)
SBR	Poly(styrène-co-butadiène)
TCE	Trichloréthylène
ZDC	Diéthylthiocarbamate de zinc

C_i	Concentration du composant i	mole.L ⁻¹
d	Espacement des couches cristallines	
D_i	Coefficient de diffusion de matière du constituant i	m ² .s ⁻¹
J	Flux total normalisé	g.m ⁻² .h ⁻¹
J_i	Flux de l'espèce i	g.m ⁻² .h ⁻¹
J_j	Flux de l'espèce j	g.m ⁻² .h ⁻¹
n	Ordre de diffraction (nombre entier positif).	
m	Masse totale du perméat	g
m_0	Masse du polymère sec	g
m_t	Masse du polymère gonflé au temps t	g
S	Gonflement massique(g de solvant /100g de membrane sec)	
s	Surface de la membrane	m ²
T_g	Température de transition vitreuse	°C
t	Temps entre deux prélèvement du perméat	h
V	Volume total du mélange	cm ³ .mol ⁻¹
v_s	Volume molaire du solvant	cm ³ .mol ⁻¹
v_r	Fraction volumique du polymère gonflé à l'équilibre	
v	Densité de réticulation	mol.cm ⁻³
ρ_1	Densités du caoutchouc	mol.cm ⁻³
ρ_2	Densités du solvant	mol.cm ⁻³
$x_{c,i}$	Fraction molaire du composé préférentiellement transféré i dans la charge	
$x_{c,j}$	Fraction molaire du composé secondaire j dans la charge	
$x_{p,i}$	Fraction molaire du composé préférentiellement transféré i dans le perméat	

$x_{p,j}$	Fraction molaire du composé secondaire j dans le perméat	
α_{pV}	Sélectivité de pervaporation	
X_i	Composition du perméat de l'espèce i	
X_j	Composition du perméat de l'espèce j	
χ	Paramètre d'interaction polymère/solvant	
δ	Épaisseur de la membrane	m
δ_1	Paramètres de solubilité de Hansen du solvant	$(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{0,5}$
δ_2	Paramètres de solubilité de Hansen du polymère	$(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{0,5}$
φ_1	Fraction volumique du solvant	
φ_2	Fraction volumique du polymère	
λ	Longueur d'onde caractéristiques des rayons X	Å
θ	Angle d'incidence du rayon X.	

B. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau distillée, en proportions (0,4 % p/p), que nous soumettons à une bonne agitation mécanique pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Les échantillons de bentonites sont rendus homoioniques sodiques (bentonites- Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à $2 \mu\text{m}$ est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation Enfin pour éliminer

les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse (cellophane), plongés dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na.

REFERENCES

1. Nagy E. Basic equations of the mass transport through a membrane layer. *Elsevier Inc.*; 2012.
2. Rynkowska E. Innovative polymer-based membrane materials containing reactive (RILs) and polymerizable (PIL) ionic liquids. *Thèse de doctorat, Normandie Université, Uniwersytet Mikołaja Kopernika (Toruń, Pologne)*; 2019.
3. Sapalidis AA, Katsaros FK, Kanellopoulos NK. PVA/montmorillonite nanocomposites: Development and properties. *Nanocomposites Polym with Anal Methods*. 2011;:29–50.
4. Hilal N, Khayet M, Wright C. Membrane modification: technology and applications. In: *CRC Press*. 2012.
5. Acharya N, Kulshrestha V, Awasthi K, Jain A, Singh M, Vijay Y. Hydrogen separation in doped and blend polymer membranes. *Int J Hydrog Energy*. 2008;**33**:327–31.
6. Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *J Membr Sci*. 2004;**241**:1–21.
7. Inc I. Membrane technology benefits the food processing industry. *Filtr Sep*. 2004;**41**:32–3.
8. Hoek EM V., Tarabara V V. Encyclopedia of membrane science and technology. *John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ*. 1999.
9. Baker R.W. Membrane technology and applications. 2nd Ed, *John Wiley & Sons, Ltd*. 2004.
10. Strathmann H, Giorno L, Drioli E. Introduction to membrane science and technology. *Wiley-VCH*. 2011.
11. Berger E. Etude de l'intégration des séparations membranaires dans les procédés de gazéification de la biomasse. *Thèse de doctorat, Université de Lorraine*. 2016.
12. De meis D. Overview on porous inorganic membranes for gas separation. 2017.
13. Heran M. Introduction aux procédés membranaires. *Workshop Blida*. 2018.

14. Sirkar KK. Other new membrane processes. In: *Membrane Handbook*. Springer, Boston, MA; 1992. p. 885–912.
15. Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model : a review. *J Memb Sci*. 1995;**107**:1–21.
16. Everett D. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl Chem*. 1972;**31**:578–638.
17. Audinos R. Membranes semi-perméables: Membranes de microfiltration tangentielle. *Tech l'ingénieur, Technol l'eau*. 2000;**1**.K365.
18. Zenasni MA. Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution , polymérisation in situ et par voie fondue). *Thèse de doctorat. Université de Lorraine*. 2018.
19. Jouault N. Nanocomposites Silice/polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes et évolution sous déformation. *Thèse de doctorat. Université de Bretagne Sud*. 2009.
20. Stephen R, Ranganathaiah C, Varghese S, Joseph K, Thomas S. Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes. *Polym J*. 2006;**47**:858–70.
21. Wang ZF, Wang B, Qi N, Zhang HF, Zhang LQ. Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons. *Polym J*. 2005;**46**:719–24.
22. Takahashi S, Paul DR. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 2: With chemical coupling to matrix. *Polym J*. 2006;**47**:7535–47.
23. Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res*. 1993;**8**:1179.
24. Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res*. 1993;**8**:1185–9.
25. Lagaly G. Layer charge determination by alkyl ammonium ions, In: A.R. Mermut

- (Ed.), Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals. 1994.
26. Ouellet-Plamondon CM, Stasiak J, Al-Tabbaa A. The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2014;**444**:330–7.
27. Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ, Andrades MS, Sánchez-Camazano M. Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils. *J Hazard Mater.* 2007;**139**:363–72.
28. Xidas PI, Triantafyllidis KS. Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy-clay nanocomposites. *Eur Polym J.* 2010;**46**:404–17.
29. Livi S. Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polyéthylène et de montmorillonite modifiée par des liquides ioniques. *Thèse de Doctorat, Université de Caen France.* 2007.
30. Bergaya F, Detellier C, Lambert JF, Lagaly G. Introduction to clay-polymer nanocomposites (CPN). *Dev Clay Sci.* 2013;**5**:655–77.
31. Ray S, Easteal AJ. Advances in polymer-filler composites: Macro to nano. *Mater Manuf Process.* 2007;**22**:741–9.
32. Vaia RA, Giannelis EP. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. *Macromolecules.* 1997;**30**:8000–9.
33. Ennajih H. Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits. *Thèse de doctorat. Université Mohamed V Rabat.* 2014.
34. Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. *Chem Mater.* 1993;**5**:1694–6.
35. Ogihara T. Poly (vinyl alcohol)- clay and poly (ethylene oxide)- clay blends prepared using water as solvent. *Artic J Appl Polym Sci.* 1997;**66**:573–81.
36. Vaia RA, Sauer BB, Tse OK, Giannelis EP. Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: Glass transition properties of poly(ethylene oxide)

- intercalated in montmorillonite. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 1997;**35**:59–67.
37. Bourbigot S, Fontaine G, Bellayer S. Processing and nanodispersion: A quantitative approach for polylactide nanocomposite. *Test Polym*. 2008;**27**:2–10.
38. Fornes TD, Yoon PJ, Hunter DL, Keskkula H, Paul DR. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polym J*. 2002;**43**:5915–33.
39. Jose T, George SC, Thomas S. Tunable physicochemical properties of PVA nanocomposite membranes for enhanced pervaporation performance. *Polym Eng Sci*. 2018;**58**:21–5.
40. Bahramian AR, Kokabi M. Ablation mechanism of polymer layered silicate nanocomposite heat shield. *J Hazard Mater J*. 2009;166:445–54.
41. Yang G, Xie Z, Cran M, Ng D, Gray S. Enhanced desalination performance of poly (vinyl alcohol)/carbon nanotube composite pervaporation membranes via interfacial engineering. *J Memb Sci*. 2019;**579**:40–51.
42. Kuila SB, Ray SK. Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blend membranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate. *Carbohydr Polym*. 2014;**101**:1154–65.
43. Chang JH, Jang TG, Ihn KJ, Lee WK, Sur GS. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: pristine clays and organoclays. *J Appl Polym Sci*. 2003;**90**:3208–14.
44. Allel A, Naceur MW, Benguergoura H, Aouak T. Preparation and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites. *Adv Sci Eng Med*. 2019;**11**:444–7.
45. Pingrui M, Cuixian C, Lixin Y, Jiding L WJ. Crosslinking of PVA pervaporation membrane by maleic acid. *Tsinghua Sci Technol*. 2000;**5**:172–5.
46. Chakraborty S, Kar S, Dasgupta S, Mukhopadhyay R, Bandyopadhyay S, Joshi M, et al. Study of the properties of in-situ sodium activated and organomodified bentonite clay – SBR rubber nanocomposites – part II: Physical property. *Polym Test*. 2010;**29**:679–84.
47. Sadek EM, El-Nashar DE, Ahmed SM. Effect of organoclay reinforcement on

the curing characteristics and technological properties of styrene–butadiene rubber. *Polym Compos.* 2015;**36**:1293–302.

48. Ray S, Ray SK. Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked rubber membranes. *J Memb Sci.* 2006;**270**:132–45.

49. N. R. Singha, Ray SK. Removal of pyridine from water by pervaporation using crosslinked and filled natural rubber membranes. *J Appl Polym Sci.* 2012;**124**:99–107.

50. Ray S, Ray SK. Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked and filled rubber membranes. *J Memb Sci.* 2006;**285**:108–19.

51. Gu Z, Song G, Liu W, Li P, Gao L, Li H, et al. Preparation and properties of styrene butadiene rubber/natural rubber/organo-bentonite nanocomposites prepared from latex dispersions. *Appl Clay Sci.* 2009;**46**:241–4.

52. Vishvanathperumal S, Gopalakannan S. Effects of the nanoclay and crosslinking systems on the mechanical properties of ethylene-propylene-diene monomer/styrene butadiene rubber blends nanocomposite. *Silicon J.* 2018;**11**:117–135.

53. Benguergoura H, Moulay S. Styrene–butadiene rubber membranes for the pervaporative separation of benzene/cyclohexane mixtures. *J Appl Polym Sci.* 2010;**123**:2658–67.

54. Jovanović S, Samaržija-Jovanović S, Marković G, Jovanović V, Adamović T, Marinović-Cincović M. Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black. *Compos Part B Eng.* 2016;**98**:126–33.

55. Boukerma K, Piquemal J, Chehimi MM, Mravc M, Beaunier P. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite / polypyrrole nanocomposites. *Polym J.* 2006;**47**:569–76.

56. Zheng PY, Zhang P, Sun ZW, Zhu CH, An QF. Nanostructured polyelectrolyte-surfactant complex pervaporation membranes for ethanol recovery: the relationship between the membrane structure and separation performance. *Chinese J Polym Sci.* 2018;**36**:25–33.

57. Ahmad MB, Hoidy WH, Abbas E, Almulla J. Modification of montmorillonite by

new surfactants. *J Eng Appl.* 2009;**3**:184–8.

58. Bouakaz BS. Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables. *Thèse de doctorat. Université de Béjaia.* 2017.

59. Kober PA. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *J Am Chem Soc.* 1917;**39**:944–8.

60. Binning RC, Lee RJ, Jennings JF, Martin EC. Separation of liquid mixtures by permeation. *Ind Eng Chem Res.* 1961;**53**:45–50.

61. Neel J, Nguyen QT, Clement R, Blanc L Le. Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation. *J Memb Sci.* 1983;**15**:43.

62. Aptel P, Challard N, Cuny J, Neel J. Application of the Pervaporation process to separate azeotropic mixtures. *J Memb Sci.* 1976;**1**:271–87.

63. Brüscke HE. State of art of pervaporation. In: *Proceedings of Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry.* 1988. p. 2–11.

64. Pedro J, Villaluenga G, Garcia Villaluenga JP, Tabe-Mohammadi A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation process. *J Memb Sci.* 2000;**169**:159–174.

65. Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model: a review. *J Memb Sci.* 1995;**107**:1–21.

66. Jose T, George SC, G MM, Maria HJ, Wilson R, Thomas S. Effect of bentonite clay on the mechanical , thermal , and pervaporation performance of the poly (vinyl alcohol) nanocomposite membranes. *Ind Eng Chem Res.* 2014;**43**:16820–31.

67. Jose T, George SC. Induced hydrophilicity of the nanoclay on the pervaporation performance of crosslinked poly (Vinyl Alcohol) nanocomposite membranes. *Polym Plast Technol Eng.* 2016;**55**:1266–81.

68. Ong YK, Widjojo N, Chung TS. Fundamentals of semi-crystalline poly(vinylidene fluoride) membrane formation and its prospects for biofuel (ethanol and acetone) separation via pervaporation. *J Memb Sci.* 2011;**378**:149–62.

69. Kanti P, Srigowri K, Madhuri J, Smitha B, Sridhar S. Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation. *Sep*

Purif Technol. 2004;**40**:259–66.

70. Van Baelen D, Reyniers A, Van Der Bruggen B, Vandecasteele C, Degreve J. Pervaporation of binary and ternary mixtures of water with methanol and/or ethanol. *Sep Sci Technol.* 2005;**39**:563–80.

71. Yang L, Kang Y, Wang Y, Xu L, Kita H, Okamoto KI. Synthesis of crown ether-containing copolyimides and their pervaporation properties to benzene/cyclohexane mixtures. *J Memb Sci.* 2005;**249**:33–9.

72. Wang L, Han X, Li J, Zhan X, Chen J. Separation of azeotropic dimethylcarbonate/methanol mixtures by pervaporation: Sorption and diffusion behaviors in the pure and nano silica filled pdms membranes. *Sep Sci Technol.* 2011;**46**:1396–405.

73. Kung G, Jiang LY, Wang Y, Chung TS. Asymmetric hollow fibers by polyimide and polybenzimidazole blends for toluene/iso-octane separation. *J Memb Sci.* 2010;**360**:303–14.

74. Van Veen HM, Van Delft YC, Engelen CWR, Pex PPAC, Alderliesten PT. Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes. *Sep Purif Technol.* 2001;**22**:361–6.

75. Thomas S, George SC, Jose T. Polymer nanocomposite membranes for pervaporation: An introduction. *Polymer nanocomposite membranes for pervaporation.* 2020.

76. Bowen TC, Noble RD, Falconer JL. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J Memb Sci.* 2004;**245**:1–33.

77. Jiang LY, Chung T-S, Rajagopalan R. Matrimid®/MgO mixed matrix membranes for pervaporation. *AIChE J.* 2007;**53**:1745–57.

78. Zhao Q, Qian J, Zhu C, An Q, Xu T, Zheng Q, et al. A novel method for fabricating polyelectrolyte complex/inorganic nanohybrid membranes with high isopropanol dehydration performance. *J Memb Sci.* 2009;**345**:233–41.

79. Adoor SG, Manjeshwar LS, Bhat SD, Aminabhavi TM. Aluminum-rich zeolite beta incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for pervaporation dehydration and esterification of ethanol and acetic acid. *J Memb Sci.* 2008;**318**:233–46.

80. Zhan X, Lu J, Tan T, Li J. Mixed matrix membranes with HF acid etched ZSM-5 for ethanol/water separation: Preparation and pervaporation performance. *Appl Surf Sci.* 2012;**259**:547–56.
81. Zhang QG, Liu QL, Zhu AM, Xiong Y, Zhang XH. Characterization and permeation performance of novel organic-inorganic hybrid membranes of poly(vinyl alcohol)/1,2-bis (triethoxysilyl)ethane. *J Phys Chem B.* 2008;**112**:16559–65.
82. Le NL, Tang YP, Chung TS. The development of high-performance 6FDA-NDA/DABA/POSS/Ultem® dual-layer hollow fibers for ethanol dehydration via pervaporation. *J Memb Sci.* 2013;**447**:163–76.
83. Hua D, Ong YK, Wang Y, Yang T, Chung TS. ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *J Memb Sci.* 2014;**453**:155–67.
84. Shi GM, Yang T, Chung TS. Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols. *J Memb Sci.* 2012;**415**:577–86.
85. Liu X, Jin H, Li Y, Bux H, Hu Z, Ban Y, et al. Metal-organic framework ZIF-8 nanocomposite membrane for efficient recovery of furfural via pervaporation and vapor permeation. *J Memb Sci.* 2013;**428**:498–506.
86. Rao PS, Sridhar S, Wey MY, Krishnaiah A. Pervaporative separation of ethylene glycol/water mixtures by using cross-linked chitosan membranes. *ACS Publ.* 2007;**46**:2155–63.
87. Yadav A, Lind ML, Ma X, Lin YS. Nanocomposite silicalite-1/polydimethylsiloxane membranes for pervaporation of ethanol from dilute aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res.* 2013;**52**:5207–12.
88. Kalyani S, Smitha B, Sridhar S, Krishnaiah A. Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation using sodium alginate/poly(vinyl pyrrolidone) blend membrane crosslinked with phosphoric acid. *Ind Eng Chem Res.* 2006;**45**:9088–95.
89. Liu G, Wei W, Jin W. Pervaporation membranes for biobutanol production. *ACS Sustain Chem Eng.* 2014;**2**:546–60.
90. Huang HJ, Ramaswamy S, Liu Y. Separation and purification of biobutanol

- during bioconversion of biomass. *Sep Purif Technol.* 2014;**132**:513–40.
91. Patil MB, Aminabhavi TM. Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes. *Sep Purif Technol.* 2008;**62**:128–36.
92. Biduru S, Sridhar S, Suryanarayana Murthy G, Mayor S. Pervaporation of tertiary butanol/water mixtures through chitosan membranes cross-linked with toluylene diisocyanate. *J Chem Technol Biotechnol.* 2005;**80**:1416–24.
93. Zhang QG, Hu WW, Zhu AM, Liu QL. UV-crosslinked chitosan/polyvinylpyrrolidone blended membranes for pervaporation. *RSC Adv.* 2013;**3**:1855–61.
94. Magalad VT, Supale AR, Maradur SP, Gokavi GS, Aminabhavi TM. Preyssler type heteropolyacid-incorporated highly water-selective sodium alginate-based inorganic-organic hybrid membranes for pervaporation dehydration of ethanol. *Chem Eng J.* 2010;**159**:75–83.
95. Adoor SG, Prathab B, Manjeshwar LS, Aminabhavi TM. Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures. *Polym J.* 2007;**48**:5417–30.
96. Wu T, Wang N, Li J, Wang L, Zhang W, Zhang G, et al. Tubular thermal crosslinked-PEBA/ceramic membrane for aromatic/aliphatic pervaporation. *J Memb Sci.* 2015;**486**:1–9.
97. Raeisi Z, Moheb A, Sadeghi M, Abdolmaleki A, Alibouri M. Titanate nanotubes–incorporated poly(vinyl alcohol) mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures. *Chem Eng Res Des.* 2019;**145**:99–111.
98. Ye H, Li J, Lin Y, Chen J, Chen C. Preparation and pervaporation performances of PEA-based polyurethaneurea and polyurethaneimide membranes to benzene/cyclohexane mixture. *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem.* 2008;**45**:563–71.
99. Chen B, Li G, Wang L, Chen R, Yin F. Proton conductivity and fuel cell performance of organic-inorganic hybrid membrane based on poly(methyl methacrylate)/silica. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;**38**:7913–23.
100. Paramita Das SKR. Separation of toluene–methanol mixtures by pervaporation

- using filled elastomeric membranes. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016;**64**:89–105.
101. Zhou H, Su Y, Chen X, Luo J, Tan S, Wan Y. Plasma modification of substrate with poly(methylhydrosiloxane) for enhancing the interfacial stability of PDMS/PAN composite membrane. *J Memb Sci.* 2016;**520**:779–89.
102. Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review. *J Memb Sci.* 2004;**241**:1–21.
103. Tripathi BP, Kumar M, Saxena A, Shahi VK. Bifunctionalized organic-inorganic charged nanocomposite membrane for pervaporation dehydration of ethanol. *J Colloid Interface Sci.* 2010;**346**:54–60.
104. Aouak T, Moulay S, Hadj-Ziane A. Microemulsion breakdown by pervaporation technique: the cyclohexane/water/n-butanol/sodium dodecylsulfate system. *J Memb Sci.* 2000;**173**:149–57.
105. Caro J, Noack M, Kölsch P, Schäfer R. Zeolite membranes—state of their development and perspective. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000;**38**:3.24.
106. Mulder MH V, Krutz F, Smolders CA. Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester membranes. *J Memb Sci.* 1982;**11**:349–63.
107. Chapman PD, Oliveira T, Livingston AG, Li K. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *J Memb Sci.* 2008;**318**:5–37.
108. Van der Bruggen B, Luis P. Pervaporation. In Progress in filtration and separation. *Academic Press.* 2015;101–54.
109. Sagle A, Ju H, Freeman B. PEG-based hydrogel membrane coatings. *Polym J.* 2009;**50**:756–66.
110. Wytcherley R, Science FM. The separation of meta- and para-xylene by pervaporation in the presence of CBr₄, a selective feed-complexing agent. *J Memb Sci.* 1992;**67**:67–74.
111. Kalyani S, Smitha B, Sridhar S, Krishnaiah A. Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation using sodium alginate / poly (vinyl pyrrolidone) blend membrane crosslinked with phosphoric acid. *Ind Eng Chem Res.* 2006;**26**:9088–95.
112. Dubey V, Pandey LK, Saxena C. Pervaporative separation of ethanol/water azeotrope using a novel chitosan-impregnated bacterial cellulose membrane and

- chitosan-poly(vinyl alcohol) blends. *J Memb Sci.* 2005;**251**:131–6.
113. Toutianoush A, Krasemann L, Tieke B. Polyelectrolyte multilayer membranes for pervaporation separation of alcohol/water mixtures. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2002;**198**:881–9.
114. Yeom CK, Jegal JG, Lee KH. Characterization of relaxation phenomena and permeation behaviors in sodium alginate membrane during pervaporation separation of ethanol-water mixture. *J Appl Polym Sci.* 1996;**62**:1561–76.
115. Shah D, Kissick K, Ghorpade A, Hannah R, Bhattacharyya D. Pervaporation of alcohol – water and dimethylformamide – water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results. *J Memb Sci.* 2000;**179**:185–205.
116. Uragami T, Saito M, Takigawa K. Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes, 69. Comparison of permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by pervaporation and new evaporation methods through chitosan membranes. *Die Makromol Chemie, Rapid Commun.* 1988;**9**:361–5.
117. Heisler HG, Hunter AS, Siciliano J, Treadway RH. Solute and temperature effects in the pervaporation of aqueous alcoholic solutions. *Science.* 1956;**124**:77–9.
118. Peng M, Vane LM, Liu SX. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. *J Hazard Mater.* 2003;**98**:69–90.
119. Figoli A, Santoro S, Galiano F, Basile A. Pervaporation membranes: preparation, characterization, and application. *Pervaporation, Vap Permeat Membr Distill.* 2015;19–63.
120. Lipnizki F, Olsson J, Trägårdh G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: Simulation and performance. *J Food Eng.* 2002;**54**:183–95.
121. Brazinha C, Barbosa DS, Crespo JG. Sustainable recovery of pure natural vanillin from fermentation media in a single pervaporation step. *Green Chem.* 2011;**13**:2197–203.
122. Clément R, Bendjama Z, Nguyen Q, Néel J. Extraction of organics from

aqueous solutions by pervaporation. A novel method for membrane characterization and process design in ethyl acetate separation. *J Memb Sci.* 1992;**66**:193–203.

123. Kalarikkal N, Thomas S, Moni G, Jose T, George SC, Abraham J. Ionic liquid modified multiwalled carbon nanotube embedded styrene butadiene rubber membranes for the selective removal of toluene from toluene/methanol mixture via pervaporation. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2018;**95**:594–601.

124. Lue SJ, Ou JS, Kuo CH, Chen HY, Yang T. Pervaporative separation of azeotropic methanol / toluene mixtures in polyurethane – poly (dimethylsiloxane) (PU – PDMS) blend membranes : Correlation with sorption and diffusion behaviors in a binary solution system. *J Memb Sci.* 2010;**347**:108–15.

125. Bhat AA, Pangarkar VG. Methanol-selective membranes for the pervaporative separation of methanol – toluene mixtures. *J Memb Sci.* 2000;**167**:187–201.

126. Polotskaya, G.A.; Meleshko, T.K.; Sushchenko, I.G.; Yakimansky, A.V.; Pulyalina, A.Yu.; Toikka, A.M.; Pientka Z. Membranes based on polyimide– polyaniline nanocomposites for pervaporation of organic mixtures. *J Appl Polym Sci.* 2010;**117**:2175–2182.

127. Avagimova N, Polotskaya G, Saprykina N, Toikka A, Pientka Z. Mixed matrix membranes based on polyamide / montmorillonite for pervaporation of methanol – toluene mixture. *Sep Sci Technol.* 2013;**48**:2513–2523.

128. Khayet M, Nasef MM, Mengual JI. Radiation grafted poly (ethylene terephthalate) - graft -polystyrene pervaporation membranes for organic / organic separation. *J Memb Sci.* 2005;**263**:77–95.

129. Garg P, Singh RP, Choudhary V. Selective polydimethylsiloxane / polyimide blended IPN pervaporation membrane for methanol / toluene azeotrope separation. *Sep Purif Technol.* 2011;**76**:407–18.

130. Garg P, Singh RP, Choudhary V. Pervaporation separation of organic azeotrope using poly (dimethyl siloxane) / clay nanocomposite membranes. *Sep Purif Technol.* 2011;**80**:435–44.

131. Serval C. Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation. *Thèse de doctorat. Université de Lorraine.* 2014.

132. Bouras O. Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de

- bentonites algériennes. *Mémoire de magister. Université de Blida*. 1992.
133. Khalaf H, Bouras O, Perrichon V. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Mater.* 1997;**8**:141–50.
134. Bhattacharya SS, Aadhar M. Studies on preparation and analysis of organoclay nano particles. *Res J Eng Sci.* 2014;**3**:10–6.
135. Flory PJ. Statistical mechanics of swelling of network structures. *J Chem Phys.* 1950;**18**:6–10.
136. Marzocca AJ. Evaluation of the polymer – solvent interaction parameter for the system cured styrene butadiene rubber and toluene. *Eur Polym J.* 2007;**43**:2682–9.
137. Karimi A, Wan Daud WMA. Materials, preparation, and characterization of nanocomposite hydrogels: A review. *Polym Compos.* 2017;**38**:1086–102.
138. Huang RYM, Rhim JW. Modification of Poly (vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique. *Polym Int.* 1993;**30**:129–35.
139. Abou El-Reash YG, Abdelghany AM, Elrazak AA. Removal and separation of Cu(II) from aqueous solutions using nano-silver chitosan/polyacrylamide membranes. *Int J Biol Macromol.* 2016;**86**:789–98.
140. Sapalidis AA, Katsaros FK, Steriotis TA, Kanellopoulos NK. Properties of poly(vinyl alcohol)—bentonite clay nanocomposite films in relation to polymer–clay interactions. *J Appl Polym Sci.* 2011;**123**:1812–1821.
141. Gaume J, Taviot-Gueho C, Cros S, Rivaton A, Thérias S, Gardette JL. Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2012;**99**:240–9.
142. Ricciardi R, Auriemma F, Gaillet C, De Rosa C, Lauprêtre F. Investigation of the crystallinity of freeze/thaw poly(vinyl alcohol) hydrogels by different techniques. *Macromolecules.* 2004;**37**:9510–6.
143. Herman S, Mansur AAPM. Small angle X-Ray scattering, FTIR and SEM characterization of nanostructured PVA/TEOS hybrids by chemical crosslinking. *Mater Res Soc.* 2005;**873**:1–6.

1. Nagy E. Basic equations of the mass transport through a membrane layer. *Elsevier Inc*; 2012.
2. Rynkowska E. Innovative polymer-based membrane materials containing reactive (RILs) and polymerizable (PIL) ionic liquids. *Thèse de doctorat, Normandie Université, Uniwersytet Mikołaja Kopernika (Toruń, Pologne)*; 2019.
3. Sapalidis AA, Katsaros FK, Kanellopoulos NK. PVA/montmorillonite nanocomposites: Development and properties. *Nanocomposites Polym with Anal Methods*. 2011;29–50.
4. Hilal N, Khayet M, Wright C. Membrane modification: technology and applications. In: *CRC Press*. 2012.
5. Acharya N, Kulshrestha V, Awasthi K, Jain A, Singh M, Vijay Y. Hydrogen separation in doped and blend polymer membranes. *Int J Hydrog Energy*. 2008;**33**:327–31.
6. Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *J Membr Sci*. 2004;**241**:1–21.
7. Inc I. Membrane technology benefits the food processing industry. *Filtr Sep*. 2004;**41**:32–3.
8. Hoek EM V., Tarabara V V. Encyclopedia of membrane science and technology. *John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ*. 1999.
9. Baker R.W. Membrane technology and applications. 2nd Ed, *John Wiley & Sons, Ltd*. 2004.
10. Strathmann H, Giorno L, Drioli E. Introduction to membrane science and technology. *Wiley-VCH*. 2011.
11. Berger E. Etude de l'intégration des séparations membranaires dans les procédés de gazéification de la biomasse. *Thèse de doctorat, Université de Lorraine*. 2016.
12. De meis D. Overview on porous inorganic membranes for gas separation. 2017.
13. Heran M. Introduction aux procédés membranaires. *Workshop Blida*. 2018.
14. Sirkar KK. Other new membrane processes. In: *Membrane Handbook*. Springer, Boston, MA; 1992. p. 885–912.

15. Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model : a review. *J Memb Sci.* 1995;**107**:1–21.
16. Everett D. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl Chem.* 1972;**31**:578–638.
17. Audinos R. Membranes semi-perméables: Membranes de microfiltration tangentielle. *Tech l'ingénieur, Technol l'eau.* 2000;**1**.K365.
18. Zenasni MA. Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution , polymérisation in situ et par voie fondue). *Thèse de doctorat. Université de Lorraine.* 2018.
19. Jouault N. Nanocomposites Silice/polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes et évolution sous déformation. *Thèse de doctorat. Université de Bretagne Sud.* 2009.
20. Stephen R, Ranganathaiah C, Varghese S, Joseph K, Thomas S. Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes. *Polym J.* 2006;**47**:858–70.
21. Wang ZF, Wang B, Qi N, Zhang HF, Zhang LQ. Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons. *Polym J.* 2005;**46**:719–24.
22. Takahashi S, Paul DR. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 2: With chemical coupling to matrix. *Polym J.* 2006;**47**:7535–47.
23. Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res.* 1993;**8**:1179.
24. Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res.* 1993;**8**:1185–9.
25. Lagaly G. Layer charge determination by alkyl ammonium ions, In: A.R. Mermut (Ed.), *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals.* 1994.
26. Ouellet-Plamondon CM, Stasiak J, Al-Tabbaa A. The effect of cationic, non-ionic

and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2014;**444**:330–7.

27. Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ, Andrades MS, Sánchez-Camazano M. Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils. *J Hazard Mater.* 2007;**139**:363–72.

28. Xidas PI, Triantafyllidis KS. Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy-clay nanocomposites. *Eur Polym J.* 2010;**46**:404–17.

29. Livi S. Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polyéthylène et de montmorillonite modifiée par des liquides ioniques. *Thèse de Doctorat, Université de Caen France.* 2007.

30. Ray S, Eastal AJ. Advances in polymer-filler composites: Macro to nano. *Mater Manuf Process.* 2007;**22**:741–9.

31. Vaia RA, Giannelis EP. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. *Macromolecules.* 1997;**30**:8000–9.

32. Ennajih H. Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits. *Thèse de doctorat. Université Mohamed V Rabat.* 2014.

33. Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. *Chem Mater.* 1993;**5**:1694–6.

34. Ogihara T. Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent. *Artic J Appl Polym Sci.* 1997;**66**:573–81.

35. Vaia RA, Sauer BB, Tse OK, Giannelis EP. Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: Glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 1997;**35**:59–67.

36. Bourbigot S, Fontaine G, Bellayer S. Processing and nanodispersion: A quantitative approach for polylactide nanocomposite. *Test Polym.* 2008;**27**:2–10.

37. Fornes TD, Yoon PJ, Hunter DL, Keskkula H, Paul DR. Effect of organoclay

structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polym J.* 2002;**43**:5915–33.

38. Jose T, George SC, Thomas S. Tunable physicochemical properties of PVA nanocomposite membranes for enhanced pervaporation performance. *Polym Eng Sci.* 2018;**58**:21–5.

39. Bahramian AR, Kokabi M. Ablation mechanism of polymer layered silicate nanocomposite heat shield. *J Hazard Mater J.* 2009;**166**:445–54.

40. Yang G, Xie Z, Cran M, Ng D, Gray S. Enhanced desalination performance of poly (vinyl alcohol)/carbon nanotube composite pervaporation membranes via interfacial engineering. *J Memb Sci.* 2019;**579**:40–51.

41. Kuila SB, Ray SK. Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blend membranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate. *Carbohydr Polym.* 2014;**101**:1154–65.

42. Chang JH, Jang TG, Ihn KJ, Lee WK, Sur GS. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: pristine clays and organoclays. *J Appl Polym Sci.* 2003;**90**:3208–14.

43. Allel A, Naceur MW, Benguergoura H, Aouak T. Preparation and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites. *Adv Sci Eng Med.* 2019;**11**:444–7.

44. Pingrui M, Cuixian C, Lixin Y, Jiding L WJ. Crosslinking of PVA pervaporation membrane by maleic acid. *Tsinghua Sci Technol.* 2000;**5**:172–5.

45. Chakraborty S, Kar S, Dasgupta S, Mukhopadhyay R, Bandyopadhyay S, Joshi M, et al. Study of the properties of in-situ sodium activated and organomodified bentonite clay – SBR rubber nanocomposites – part II: Physical property. *Polym Test.* 2010;**29**:679–84.

46. Sadek EM, El-Nashar DE, Ahmed SM. Effect of organoclay reinforcement on the curing characteristics and technological properties of styrene–butadiene rubber. *Polym Compos.* 2015;**36**:1293–302.

47. Ray S, Ray SK. Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked rubber membranes. *J Memb Sci.* 2006;**270**:132–45.

48. N. R. Singha, Ray SK. Removal of pyridine from water by pervaporation using crosslinked and filled natural rubber membranes. *J Appl Polym Sci.* 2012;**124**:99–107.
49. Ray S, Ray SK. Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked and filled rubber membranes. *J Memb Sci.* 2006;**285**:108–19.
50. Gu Z, Song G, Liu W, Li P, Gao L, Li H, et al. Preparation and properties of styrene butadiene rubber/natural rubber/organo-bentonite nanocomposites prepared from latex dispersions. *Appl Clay Sci.* 2009;**46**:241–4.
51. Vishvanathperumal S, Gopalakannan S. Effects of the nanoclay and crosslinking systems on the mechanical properties of ethylene-propylene-diene monomer/styrene butadiene rubber blends nanocomposite. *Silicon J.* 2018;**11**:117–135.
52. Kober PA. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *J Am Chem Soc.* 1917;**39**:944–8.
53. Binning RC, Lee RJ, Jennings JF, Martin EC. Separation of liquid mixtures by permeation. *Ind Eng Chem Res.* 1961;**53**:45–50.
54. Neel J, Nguyen QT, Clement R, Blanc L Le. Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation. *J Memb Sci.* 1983;**15**:43.
55. Aptel P, Challard N, Cuny J, Neel J. Application of the Pervaporation process to separate azeotropic mixtures. *J Memb Sci.* 1976;**1**:271–87.
56. Brüscke HE. State of art of pervaporation. In: *Proceedings of Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry.* 1988. p. 2–11.
57. Pedro J, Villaluenga G, Garcia Villaluenga JP, Tabe-Mohammadi A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation process. *J Memb Sci.* 2000;**169**:159–174.
58. Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model: a review. *J Memb Sci.* 1995;**107**:1–21.
59. Jose T, George SC, G MM, Maria HJ, Wilson R, Thomas S. Effect of bentonite clay on the mechanical , thermal , and pervaporation performance of the poly (vinyl alcohol) nanocomposite membranes. *Ind Eng Chem Res.* 2014;**43**:16820–31.

60. Jose T, George SC. Induced hydrophilicity of the nanoclay on the pervaporation performance of crosslinked poly (Vinyl Alcohol) nanocomposite membranes. *Polym Plast Technol Eng.* 2016;**55**:1266–81.
61. Ong YK, Widjojo N, Chung TS. Fundamentals of semi-crystalline poly(vinylidene fluoride) membrane formation and its prospects for biofuel (ethanol and acetone) separation via pervaporation. *J Memb Sci.* 2011;**378**:149–62.
62. Kanti P, Srigowri K, Madhuri J, Smitha B, Sridhar S. Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation. *Sep Purif Technol.* 2004;**40**:259–66.
63. Van Baelen D, Reyniers A, Van Der Bruggen B, Vandecasteele C, Degreve J. Pervaporation of binary and ternary mixtures of water with methanol and/or ethanol. *Sep Sci Technol.* 2005;**39**:563–80.
64. Yang L, Kang Y, Wang Y, Xu L, Kita H, Okamoto KI. Synthesis of crown ether-containing copolyimides and their pervaporation properties to benzene/cyclohexane mixtures. *J Memb Sci.* 2005;**249**:33–9.
65. Wang L, Han X, Li J, Zhan X, Chen J. Separation of azeotropic dimethylcarbonate/methanol mixtures by pervaporation: Sorption and diffusion behaviors in the pure and nano silica filled pdms membranes. *Sep Sci Technol.* 2011;**46**:1396–405.
66. Kung G, Jiang LY, Wang Y, Chung TS. Asymmetric hollow fibers by polyimide and polybenzimidazole blends for toluene/iso-octane separation. *J Memb Sci.* 2010;**360**:303–14.
67. Van Veen HM, Van Delft YC, Engelen CWR, Pex PPAC, Alderliesten PT. Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes. *Sep Purif Technol.* 2001;**22**:361–6.
68. Thomas S, George SC, Jose T. Polymer nanocomposite membranes for pervaporation: An introduction. *Polymer nanocomposite membranes for pervaporation.* 2020.
69. Bowen TC, Noble RD, Falconer JL. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J Memb Sci.* 2004;**245**:1–33.
70. Jiang LY, Chung T-S, Rajagopalan R. Matrimid®/MgO mixed matrix membranes

for pervaporation. *AIChE J.* 2007;**53**:1745–57.

71. Zhao Q, Qian J, Zhu C, An Q, Xu T, Zheng Q, et al. A novel method for fabricating polyelectrolyte complex/inorganic nanohybrid membranes with high isopropanol dehydration performance. *J Memb Sci.* 2009;**345**:233–41.

72. Adoor SG, Manjeshwar LS, Bhat SD, Aminabhavi TM. Aluminum-rich zeolite beta incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for pervaporation dehydration and esterification of ethanol and acetic acid. *J Memb Sci.* 2008;**318**:233–46.

73. Zhan X, Lu J, Tan T, Li J. Mixed matrix membranes with HF acid etched ZSM-5 for ethanol/water separation: Preparation and pervaporation performance. *Appl Surf Sci.* 2012;**259**:547–56.

74. Zhang QG, Liu QL, Zhu AM, Xiong Y, Zhang XH. Characterization and permeation performance of novel organic-inorganic hybrid membranes of poly(vinyl alcohol)/1,2-bis (triethoxysilyl)ethane. *J Phys Chem B.* 2008;**112**:16559–65.

75. Le NL, Tang YP, Chung TS. The development of high-performance 6FDA-NDA/DABA/POSS/Ultem® dual-layer hollow fibers for ethanol dehydration via pervaporation. *J Memb Sci.* 2013;**447**:163–76.

76. Hua D, Ong YK, Wang Y, Yang T, Chung TS. ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *J Memb Sci.* 2014;**453**:155–67.

77. Shi GM, Yang T, Chung TS. Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols. *J Memb Sci.* 2012;**415**:577–86.

78. Liu X, Jin H, Li Y, Bux H, Hu Z, Ban Y, et al. Metal-organic framework ZIF-8 nanocomposite membrane for efficient recovery of furfural via pervaporation and vapor permeation. *J Memb Sci.* 2013;**428**:498–506.

79. Rao PS, Sridhar S, Wey MY, Krishnaiah A. Pervaporative separation of ethylene glycol/water mixtures by using cross-linked chitosan membranes. *ACS Publ.* 2007;**46**:2155–63.

80. Yadav A, Lind ML, Ma X, Lin YS. Nanocomposite silicalite-

1/polydimethylsiloxane membranes for pervaporation of ethanol from dilute aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res.* 2013;**52**:5207–12.

81. Kalyani S, Smitha B, Sridhar S, Krishnaiah A. Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation using sodium alginate/poly(vinyl pyrrolidone) blend membrane crosslinked with phosphoric acid. *Ind Eng Chem Res.* 2006;**45**:9088–95.

82. Liu G, Wei W, Jin W. Pervaporation membranes for biobutanol production. *ACS Sustain Chem Eng.* 2014;**2**:546–60.

83. Huang HJ, Ramaswamy S, Liu Y. Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass. *Sep Purif Technol.* 2014;**132**:513–40.

84. Patil MB, Aminabhavi TM. Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes. *Sep Purif Technol.* 2008;**62**:128–36.

85. Biduru S, Sridhar S, Suryanarayana Murthy G, Mayor S. Pervaporation of tertiary butanol/water mixtures through chitosan membranes cross-linked with toluylene diisocyanate. *J Chem Technol Biotechnol.* 2005;**80**:1416–24.

86. Zhang QG, Hu WW, Zhu AM, Liu QL. UV-crosslinked chitosan/polyvinylpyrrolidone blended membranes for pervaporation. *RSC Adv.* 2013;**3**:1855–61.

87. Magalad VT, Supale AR, Maradur SP, Gokavi GS, Aminabhavi TM. Preyssler type heteropolyacid-incorporated highly water-selective sodium alginate-based inorganic-organic hybrid membranes for pervaporation dehydration of ethanol. *Chem Eng J.* 2010;**159**:75–83.

88. Adoor SG, Prathab B, Manjeshwar LS, Aminabhavi TM. Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures. *Polym J.* 2007;**48**:5417–30.

89. Wu T, Wang N, Li J, Wang L, Zhang W, Zhang G, et al. Tubular thermal crosslinked-PEBA/ceramic membrane for aromatic/aliphatic pervaporation. *J Memb Sci.* 2015;**486**:1–9.

90. Raeisi Z, Moheb A, Sadeghi M, Abdolmaleki A, Alibouri M. Titanate nanotubes–incorporated poly(vinyl alcohol) mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures. *Chem Eng Res Des.* 2019;**145**:99–111.

91. Ye H, Li J, Lin Y, Chen J, Chen C. Preparation and pervaporation performances of PEA-based polyurethaneurea and polyurethaneimide membranes to benzene/cyclohexane mixture. *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem.* 2008;**45**:563–71.
92. Chen B, Li G, Wang L, Chen R, Yin F. Proton conductivity and fuel cell performance of organic-inorganic hybrid membrane based on poly(methyl methacrylate)/silica. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;**38**:7913–23.
93. Paramita Das SKR. Separation of toluene–methanol mixtures by pervaporation using filled elastomeric membranes. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016;**64**:89–105.
94. Zhou H, Su Y, Chen X, Luo J, Tan S, Wan Y. Plasma modification of substrate with poly(methylhydrosiloxane) for enhancing the interfacial stability of PDMS/PAN composite membrane. *J Memb Sci.* 2016;**520**:779–89.
95. Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review. *J Memb Sci.* 2004;**241**:1–21.
96. Tripathi BP, Kumar M, Saxena A, Shahi VK. Bifunctionalized organic-inorganic charged nanocomposite membrane for pervaporation dehydration of ethanol. *J Colloid Interface Sci.* 2010;**346**:54–60.
97. Aouak T, Moulay S, Hadj-Ziane A. Microemulsion breakdown by pervaporation technique: the cyclohexane/water/n-butanol/sodium dodecylsulfate system. *J Memb Sci.* 2000;**173**:149–57.
98. Caro J, Noack M, Kölsch P, Schäfer R. Zeolite membranes–state of their development and perspective. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000;**38**:3.24.
99. Mulder MH V, Kruit F, Smolders CA. Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester membranes. *J Memb Sci.* 1982;**11**:349–63.
100. Chapman PD, Oliveira T, Livingston AG, Li K. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *J Memb Sci.* 2008;**318**:5–37.
101. Van der Bruggen B, Luis P. Pervaporation. In *Progress in filtration and separation.* Academic Press. 2015;101–54.
102. Sagle A, Ju H, Freeman B. PEG-based hydrogel membrane coatings. *Polym J.* 2009;**50**:756–66.

103. Wytcherley R, Science FM. The separation of meta-and para-xylene by pervaporation in the presence of CBr₄, a selective feed-complexing agent. *J Memb Sci*. 1992;**67**:67–74.
104. Kalyani S, Smitha B, Sridhar S, Krishnaiah A. Separation of ethanol- water mixtures by pervaporation using sodium alginate / poly (vinyl pyrrolidone) blend membrane crosslinked with phosphoric acid. *Ind Eng Chem Res*. 2006;**26**:9088–95.
105. Dubey V, Pandey LK, Saxena C. Pervaporative separation of ethanol/water azeotrope using a novel chitosan-impregnated bacterial cellulose membrane and chitosan-poly(vinyl alcohol) blends. *J Memb Sci*. 2005;**251**:131–6.
106. Toutianoush A, Krasemann L, Tieke B. Polyelectrolyte multilayer membranes for pervaporation separation of alcohol/water mixtures. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2002;**198**:881–9.
107. Yeom CK, Jegal JG, Lee KH. Characterization of relaxation phenomena and permeation behaviors in sodium alginate membrane during pervaporation separation of ethanol-water mixture. *J Appl Polym Sci*. 1996;**62**:1561–76.
108. Shah D, Kissick K, Ghorpade A, Hannah R, Bhattacharyya D. Pervaporation of alcohol – water and dimethylformamide – water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results. *J Memb Sci*. 2000;**179**:185–205.
109. Uragami T, Saito M, Takigawa K. Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes, 69. Comparison of permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by pervaporation and new evapomeation methods through chitosan membranes. *Die Makromol Chemie, Rapid Commun*. 1988;**9**:361–5.
110. Heisler HG, Hunter AS, Siciliano J, Treadway RH. Solute and temperature effects in the pervaporation of aqueous alcoholic solutions. *Science*. 1956;**124**:77–9.
111. Peng M, Vane LM, Liu SX. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. *J Hazard Mater*. 2003;**98**:69–90.
112. Figoli A, Santoro S, Galiano F, Basile A. Pervaporation membranes: preparation, characterization, and application. *Pervaporation, Vap Permeat Membr*

Distill. 2015;19–63.

113. Lipnizki F, Olsson J, Trägårdh G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: Simulation and performance. *J Food Eng.* 2002;**54**:183–95.

114. Brazinha C, Barbosa DS, Crespo JG. Sustainable recovery of pure natural vanillin from fermentation media in a single pervaporation step. *Green Chem.* 2011;**13**:2197–203.

115. Clément R, Bendjama Z, Nguyen Q, Néel J. Extraction of organics from aqueous solutions by pervaporation. A novel method for membrane characterization and process design in ethyl acetate separation. *J Memb Sci.* 1992;**66**:193–203.

116. Kalarikkal N, Thomas S, Moni G, Jose T, George SC, Abraham J. Ionic liquid modified multiwalled carbon nanotube embedded styrene butadiene rubber membranes for the selective removal of toluene from toluene/methanol mixture via pervaporation. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2018;**95**:594–601.

117. Lue SJ, Ou JS, Kuo CH, Chen HY, Yang T. Pervaporative separation of azeotropic methanol / toluene mixtures in polyurethane – poly (dimethylsiloxane) (PU – PDMS) blend membranes : Correlation with sorption and diffusion behaviors in a binary solution system. *J Memb Sci.* 2010;**347**:108–15.

118. Bhat AA, Pangarkar VG. Methanol-selective membranes for the pervaporative separation of methanol – toluene mixtures. *J Memb Sci.* 2000;**167**:187–201.

119. Polotskaya, G.A.; Meleshko, T.K.; Sushchenko, I.G.; Yakimansky, A.V.; Pulyalina, A.Yu.; Toikka, A.M.; Pientka Z. Membranes based on polyimide–polyaniline nanocomposites for pervaporation of organic mixtures. *J Appl Polym Sci.* 2010;**117**:2175–2182.

120. Avagimova N, Polotskaya G, Saprykina N, Toikka A, Pientka Z. Mixed matrix membranes based on polyamide / montmorillonite for pervaporation of methanol – toluene mixture. *Sep Sci Technol.* 2013;**48**:2513–2523.

121. Khayet M, Nasef MM, Mengual JI. Radiation grafted poly (ethylene terephthalate) - graft -polystyrene pervaporation membranes for organic / organic separation. *J Memb Sci.* 2005;**263**:77–95.

122. Garg P, Singh RP, Choudhary V. Selective polydimethylsiloxane / polyimide

blended IPN pervaporation membrane for methanol / toluene azeotrope separation. *Sep Purif Technol.* 2011;**76**:407–18.

123. Garg P, Singh RP, Choudhary V. Pervaporation separation of organic azeotrope using poly (dimethyl siloxane)/ clay nanocomposite membranes. *Sep Purif Technol.* 2011;**80**:435–44.

124. Serval C. Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation. *Thèse de doctorat. Université de Lorraine.* 2014.

125. Bouras O. Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes. *Mémoire de magister. Université de Blida.* 1992.

126. Khalaf H, Bouras O, Perrichon V. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Mater.* 1997;**8**:141–50.

127. Benguergoura H, Moulay S. Styrene–butadiene rubber membranes for the pervaporative separation of benzene/cyclohexane mixtures. *J Appl Polym Sci.* 2010;**123**:2658–67.

128. Jovanović S, Samaržija-Jovanović S, Marković G, Jovanović V, Adamović T, Marinović-Cincović M. Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black. *Compos Part B Eng.* 2016;**98**:126–33.

129. Boukerma K, Piquemal J, Chehimi MM, Mravc M, Beaunier P. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite / polypyrrole nanocomposites. *Polym J.* 2006;**47**:569–76.

130. Zheng PY, Zhang P, Sun ZW, Zhu CH, An QF. Nanostructured polyelectrolyte-surfactant complex pervaporation membranes for ethanol recovery: the relationship between the membrane structure and separation performance. *Chinese J Polym Sci.* 2018;**36**:25–33.

131. Ahmad MB, Hoidy WH, Abbas E, Almulla J. Modification of montmorillonite by new surfactants. *J Eng Appl.* 2009;**3**:184–8.

132. Bouakaz BS. Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables. *Thèse de doctorat. Université de Bretagne Sud.* 2017.

133. Bhattacharya SS, Aadhar M. Studies on preparation and analysis of organoclay nano particles. *Res J Eng Sci.* 2014;**3**:10–6.
134. Flory PJ. Statistical mechanics of swelling of network structures. *J Chem Phys.* 1950;**18**:6–10.
135. Marzocca AJ. Evaluation of the polymer – solvent interaction parameter for the system cured styrene butadiene rubber and toluene. *Eur Polym J.* 2007;**43**:2682–9.
136. Karimi A, Wan Daud WMA. Materials, preparation, and characterization of nanocomposite hydrogels: A review. *Polym Compos.* 2017;**38**:1086–102.
137. Huang RYM, Rhim JW. Modification of Poly (vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique. *Polym Int.* 1993;**30**:129–35.
138. Abou El-Reash YG, Abdelghany AM, Elrazak AA. Removal and separation of Cu(II) from aqueous solutions using nano-silver chitosan/polyacrylamide membranes. *Int J Biol Macromol.* 2016;**86**:789–98.
139. Sapalidis AA, Katsaros FK, Steriotis TA, Kanellopoulos NK. Properties of poly(vinyl alcohol)—bentonite clay nanocomposite films in relation to polymer–clay interactions. *J Appl Polym Sci.* 2011;**123**:1812–1821.
140. Gaume J, Taviot-Gueho C, Cros S, Rivaton A, Thérias S, Gardette JL. Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2012;**99**:240–9.
141. Ricciardi R, Auriemma F, Gaillet C, De Rosa C, Lauprêtre F. Investigation of the crystallinity of freeze/thaw poly(vinyl alcohol) hydrogels by different techniques. *Macromolecules.* 2004;**37**:9510–6.
142. H. Khalaf OB and VP. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Mater.* 1997;**8**:141–50.
143. Herman S. Mansur AAPM. Small angle X-Ray scattering, FTIR and SEM characterization of nanostructured PVA/TEOS hybrids by chemical crosslinking. *Mater Res Soc.* 2005;**873**:1–6.
144. Amara M, El-Hashash, Mekewi G, Ramadan, Hassanien. Polyvinyl alcohol-

cellulose acetate composite reverse osmosis membranes: I. Synthesis and characterization. *Hydrol Curr Res*. 2012;**3**:1–7.

145. Fathi E, Atyabi N, Imani M, Alinejad Z. Physically crosslinked polyvinyl alcohol-dextran blend xerogels: Morphology and thermal behavior. *Carbohydr Polym*. 2011;**84**:145–52.

146. Li L, Hsieh Y, Lo. Ultra-fine polyelectrolyte hydrogel fibres from poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol). *Nanotechnology*. 2005;**16**:2852–60.

147. Choi J-H, Jegal J, Kim W-N, Choi H-S. Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into poly(vinyl alcohol) membranes for use in the pervaporation of water/ethanol mixtures. *J Appl Polym Sci*. 2009;**111**:2186–93.

148. Kittur AA, Kariduraganavar MY, Toti US, Ramesh K, Aminabhavi TM. Pervaporation separation of water-isopropanol mixtures using ZSM-5 zeolite incorporated poly(vinyl alcohol) membranes. *J Appl Polym Sci*. 2003;**90**:2441–8.

149. Savin DA, Pyun J, Patterson GD, Kowalewski T, Matyjaszewski K. Synthesis and characterization of silica-graft-polystyrene hybrid nanoparticles: effect of constraint on the glass transition temperature of spherical polymer brushes. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2002;**40**:2667–76.

150. Sonker AK, Rathore K, Nagarale RK, Verma V. Crosslinking of polyvinyl alcohol (PVA) and effect of crosslinker shape (aliphatic and aromatic) Thereof. *J Polym Environ*. 2018;**26**:1782–94.

151. Asrofi M, Dwilaksana D, Abral H, Fajrul R. Tensile, thermal and moisture absorption properties of polyvinyl alcohol (PVA) / bengkuang (*Pachyrhizus erosus*) starch blend films. *Mater Sci Res India*. 2019;**16**:70–5.

152. Furuta I, Kimura S, Iwama M. Physical constants of rubbery polymers. *Wiley Database Polym Prop*. 1999.

153. Aptel P, Cuny J, Jozefowicz J, Morel G, Neel J. Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetrafluoroethylene) films. I. Some fractionations of liquid mixtures by pervaporation. *J Appl Polym Sci*. 1972;**16**:1061–76.

154. Ravindra S, Rajinikanth V, Mulaba-Bafubiandi AF, Vallabhapurapu VS. Performance enhancement of the poly (vinyl alcohol) (PVA) by activated natural clay

clinoptilolite for pervaporation separation of aqueous–organic mixtures. *Desalin Water Treat.* 2015;**57**:4920–34.

155. Choudhari SK, Kariduraganavar MY. Development of novel composite membranes using quaternized chitosan and Na⁺-MMT clay for the pervaporation dehydration of isopropanol. *J Colloid Interface Sci.* 2009;**338**:111–20.

156. Wei Y, Xu Z, Qusay FA, Wu K. Polyvinyl alcohol / polysulfone (PVA / PSF) hollow fiber composite membranes for pervaporation separation of ethanol / water solution. *J Appl Polym Sci.* 2005;**98**:247–254.

157. Zhang QG, Liu QL, Jiang ZY, Chen Y. Anti-trade-off in dehydration of ethanol by novel PVA/APTEOS hybrid membranes. *J Memb Sci.* 2007;**287**:237–45.

158. Urugami T, Okazaki K, Matsugi H, Miyata T. Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic - Inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and tetraethoxysilane. *Macromolecules.* 2002;**35**:9156–63.

159. Villagra B, Carlo D, Claudio A. Plasma-treated polyethersulfone coated with crosslinked poly (vinyl alcohol): composite membranes for pervaporation dehydration of ethanol. *J Mater Sci.* 2013;**48**:1457–64.

160. Huang Z, Guan HM, Tan WL, Qiao XY, Kulprathipanja S. Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite-incorporated multilayer poly(vinyl alcohol) membranes: Effect of zeolites. *J Memb Sci.* 2006;**276**:260–71.

161. Li BB, Xu ZL, Alsahy Qusay F, Li R. Chitosan-poly (vinyl alcohol)/poly (acrylonitrile) (CS-PVA/PAN) composite pervaporation membranes for the separation of ethanol-water solutions. *Desalination.* 2006;**193**:171–81.

162. Binning RC, Lee RJ, Jennings JF, Martin EC. Separation of liquid mixtures by permeation. *Ind Eng Chem.* 1961;**53**:45–50.

163. Lee K -H, Kim H -K, Rhim J -W. Pervaporation separation of binary organic–aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. III. Ethanol–water mixtures. *J Appl Polym Sci.* 1995;**58**:1707–12.

164. Samanta HS, Ray SK. Separation of ethanol from water by pervaporation using mixed matrix copolymer membranes. *Sep Purif Technol.* 2015;**146**:176–86.

165. Sadhu S, Bhowmick AK. Preparation and properties of nanocomposites based on acrylonitrile – butadiene rubber , styrene – butadiene rubber , and polybutadiene rubber. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2004;**42**:1573–85.
166. Santiago F, Mucientes AE. Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly (sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour. *Eur Polym J*. 2007;**43**:1–9.
167. Singha NR, Das P, Ray SK. Recovery of pyridine from water by pervaporation using filled and crosslinked EPDM membranes. *J Ind Eng Chem*. 2013;**19**:2034–45.
168. Long L, Yu X, Wu L, Li J, Li X. Nano-CdS confined within titanate nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination. *Nanotechnology*. 2014;**25**:035603.
169. Radhakrishnan CK, Sujith A, Unnikrishnan G. Thermal behaviour of styrene butadiene rubber/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends : TG and DSC analysis. *J Therm Anal Calorim*. 2007;**90**:191–9.
170. Iqbal SS, Iqbal N, Jamil T, Bashir A, Shahid M. Experimental thermal transport evolution of silane activated nano-clay reinforced styrene butadiene elastomeric nanocomposites. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. p. 012039.
171. Zhang Z, Zhang L, Li Y, Xu H. New fabricate of styrene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization. *Polym J*. 2005;**46**:129–36.
172. Robertson CG, Roland CM. Glass transition and interfacial segmental dynamics in polymer-particle composites. *Rubber Chem Technol*. 2008;**81**:506–22.
173. El-Sabbagh SH, Mahmoud DS, Ahmed NM, Ward AA, Sabaa MW. Composites of styrene butadiene rubber/modified clay: mechanical, dielectric and morphological properties. *Pigment Resin Technol*. 2017;**46**:161–71.
174. Noriman NZ, Ismail H, Rashid AA. Characterization of styrene butadiene rubber / recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR / NBRr) blends : The effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer. *Polym Test*. 2010;**29**:200–8.
175. Diez J, Bellas R, Ramirez C, Rodriguez A. Effect of organoclay reinforcement

on the curing characteristics and technological properties of SBR sulphur vulcanizates. *J Appl Polym Sci.* 2010;**118**:566–73.

176. Choi SS, Park BH, Song H. Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica. *Polym Adv Technol.* 2004;**15**:122–7.

177. Helaly FM, El Sabbagh SH, El Kinawy OS, El Sawy SM. Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers. *Mater Des.* 2011;**32**:2835–43.

178. Patil MB, Aminabhavi TM. Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes. *Sep Purif Technol.* 2008;**62**:128–36.