Fractionnement par pervaporation de mélanges liquides hydro-organiques partiellement miscibles : mise en évidence du rôle de la structure cristalline des membranes denses sur leurs propriétés de transport

Ruxandra Gref

▶ **To cite this version:**

Ruxandra Gref. Fractionnement par pervaporation de mélanges liquides hydro-organiques partiellement miscibles : mise en évidence du rôle de la structure cristalline des membranes denses sur leurs propriétés de transport. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL115N . tel-01751033

HAL Id: tel-01751033
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751033

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

91 INPL 115 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

[M] 1991 GREF, R.

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des procédés

par

Ruxandra GREF

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

FRACTIONNEMENT PAR PERVAPORATION DE MELANGES LIQUIDES HYDRO-ORGANIQUES PARTIELLEMENT MISCIBLES

Mise en évidence du rôle de la structure cristalline des membranes denses sur leurs propriétés de transport

Soutenue publiquement le 6 Décembre1991

MEMBRES DU JURY :

Président	**J. NEEL**
Rapporteurs	**P. LOCHON**
	J. RAULT
Examinateurs	**Q.T. NGUYEN**
	B. SEBILLE

Cette étude a été réalisée sous la direction de Monsieur le Professeur Jean NEEL, au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'ENSIC et, en partie, au Laboratoire de Physique du Solide (Paris XI).

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Jean NEEL de la confiance qu'il m'a témoigné en me proposant ce sujet, en m'offrant ainsi une expérience de recherche enrichissante.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur QuangTrong NGUYEN, chargé de recherche au CNRS, qui a suivi avec beaucoup d'intérêt mon travail, qui a su lui donner un caractère formateur et qui m'a constamment prodigué encouragements et conseils, y compris lors de la rédaction de cette thèse.

Que Monsieur Jacques RAULT, directeur de recherche, qui m'a chaleureusement accueilli dans son laboratoire de Physique du Solide en m'initiant aux techniques modernes d'étude de la structure cristalline des polymères, et qui a accepté d'être rapporteur de ce mémoire, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je voudrais aussi remercier Messieurs les Professeurs Pierre LOCHON et Bernard SEBILLE d'avoir aimablement accepté d'être membres de mon jury et de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur Robert CLEMENT, Maitre de Conférences, pour son aide précieuse concernant le traitement informatique des données expérimentales ainsi que lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Pierre SCHAETZEL, Maitre de Conférences, pour ses conseils judicieux et pour l'intérêt qu'il a apporté à l'examen de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Henry LENDA pour son indispensable et patiente aide dans la réalisation de certaines expériences.

J'associe à ces remerciements, Monsieur Lorrain pour la realisation de la cellule de pervaporation, et Madame Dany Mangeot qui m'a gentillement aidée pour la frappe de ce manuscrit.

Enfin, je ne peux que souligner l'agrément de travailler dans des équipes aussi sympathiques et décontractées que celles des deux laboratoires dans lesquels se sont déroulées ces études.

ABSTRACT

We have studied the pervaporation properties of different liquid mixtures presenting a miscibility gap. Depending on inner polymer interactions, we defined an 'ideal" and a particular behaviour, and we chose to focus on one membrane of each category : Cellulose Acetate (AC) and Poly(vinyl Alcohol) (PVA), among those widely used in industry. We show that AC swells the same way in both phases in thermodynamic equilibrium, whereas PVA does not. Concentration polarization is the only mean to specifically modify one of the partial fluxes. PVA is a typical semicrystalline polymer, whose structure governs the proportions of the three possible states of soaked water. After a review of the properties ruled by the amount of crystallites in the polymer, we have build a qualitative model devoted to the permeation and swelling properties in two phases in a steady thermodynamic state. We then came to a quantitative model of the pervaporation process using PVA membranes. The result of this study is the fact that soaked water of an absorbent polymer defines its behaviour when used as a membrane to pervaporate a hydro-organic mixture.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La pervaporation est une technique de séparation à base de membranes qui consiste à vaporiser préférentiellement un composé à travers un film dense en polymère. Depuis quelques décennies, cette technique connait un véritable essor, illustré par de nombreuses applications industrielles (séparation de mélanges azéotropiques, déplacement de l'équilibre d'une réaction par extraction sélective d'un des produits, etc...).

Une des applications futures de la pervaporation pourrait être la séparation de mélanges liquides biphasiques. De plus, il se peut que dans certaines conditions expérimentales une démixtion apparaisse dans module traditionnel de pervaporation, pendant le traitement d'un mélange homogène.

Le but de ce travail est justement d'apporter des précisions sur les principaux paramètres gouvernant la pervaporation de mélanges présentant un phénomène de séparation de phase. Jusqu' à présent aucune recherche systèmatique n'a été entreprise en ce sens : seuls des aspects concernant des mélanges homogènes ont été approfondis en pervaporation.

L'intéret n'est pas seulement applicatif : on attend de cette étude qu'elle apporte des précisions sur le mécanisme intime de la pervaporation, technique relativement récente qui ressent un besoin d'appuis fondamentaux. En effet, aucun modèle général n'a pu être établi à ce jour pour prévoir les flux et la sélectivité d'une membrane lors de la pervaporation d'un mélange liquide binaire.

En ce sens, la pervaporation de deux phases liquides conjuguées pourrait apporter des éléments nouveaux concernant la force motrice en pervaporation.

La particularité de ces mélanges est de se séparer en deux phases de compositions généralement très différentes, mais d'activités égales pour chaque constituant. La force motrice du procédé étant le gradient d'activité entre les deux faces de la membrane, les flux devraient donc être identiques. Cette question fondamentale impose de faire le bilan sur les théories actuelles en pervaporation (chapitre I).

Le chapitre II vérifie la validité de cette hypothèse (cas "idéal") sur un ensemble de membranes industrielles ou fabriquées au laboratoire. Nous discutons les principaux paramètres qui gouvernent la pervaporation et l'absorption d'une membrane successivement mise en contact avec deux phases conjuguées en équilibre thermodynamique .

Le chapitre III s'attache à une membrane représentative du cas idéal (acétate de cellulose). Nous montrons que pour ce type de membrane, un éventuel écart au cas idéal ne peut provenir que du phénomène de polarisation de concentration.

Puis, dans le chapitre IV, nous abordons le cas d'un polymère semicristallin (PVA), pour lequel une déviation au cas "idéal" se produit même en l'absence de polarisation de concentration, à cause de différences de gonflement dans chacune des phases. Nous étudions donc l'influence de la structure cristalline sur le gonflement, par différentes techniques (analyse thermique différentielle, diffraction aux rayons X, spectroscopie Infra-Rouge et analyse différentielle mécanique et thermique).

Le chapitre V est consacré à la pervaporation au travers de membranes semicristallines en PVA. Nous y montrons qu'un effet de réticulation multichaine dû à la présence des cristallites aboutit à rejoindre le cas idéal pour de fortes valeurs de la cristallinité.

Des précisions concernant l'appareillage utilisé lors de ce travail et des détails sur les techniques d'étude de la structure cristalline sont rassemblés dans le chapitre VI.

Dans l'annexe I on peut trouver plus de précisions sur l'absorption de divers polymères dans deux phases conjuguées. Le lecteur désirant avoir plus d'informations sur le transport à travers des membranes en acétate de cellulose et sur le phénomène de polarisation de concentration en pervaporation pourra se reporter aux annexes II et III.

A la fin de ce rapport, nous présentons les principales conclusions auxquelles nous avons abouti et les perspectives futures pour continuer l'étude.

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION

I. LE TRANSFERT DE MATIERE EN PERVAPORATION

I.1 Procédés de séparation utilisant une membrane I.1
I.2 Le transfert de matière à travers des membranes I.4
I.3 La pervaporation I.7
I.3.1 Le mécanisme de la pervaporation I.10
I.3.1.1 Considérations générales sur le transport I.10
I.3.1.2 Cas du transport simultané en pervaporation I.13
I.3.2 Le modèle d'"absorption-diffusion" I.15
I.3.2.1 L'étape d'absorption I.16
I.3.2.2 L'étape de diffusion I.18
I.4 Pervaporation de mélanges à miscibilité partielle I.19
I.5 Conclusion I.21

II. PERVAPORATION DE MELANGES PARTIELLEMENT MISCIBLES

II.1 La pervaporation de mélanges imparfaitement miscibles II.1
II.1.1 Mélanges liquides binaires à séparation de phase II.1
II.1.2 Relations thermodynamiques exprimant l'équilibre entre deux phases liquides II.3
II.1.3 Pervaporation de mélanges incomplètement miscibles II.4
II.1.3.1 Cas général II.4
II.1.3.2 Cas particuliers II.6
II.1.4 Travaux antérieurs relatifs à la pervaporation de mélanges incomplètement miscibles II.7
II.1.5 Choix des systèmes à étudier II.8
II.2 Etude expérimentale de la pervaporation de mélanges à séparation de phase II.9
II.2.1 Membranes industrielles II.9
II.2.1.1 Membrane hydrophile (GFT) II.10
II.2.1.2 Membrane hydrophobe en silicone II.11
II.2.1.3 Mise en évidence d'un "cas particulier" II.13
II.2.2 Membranes fabriquées au laboratoire II.14
II.2.3 Conclusion sur la pervaporation de mélanges à miscibilité partielle II.15

II.3 Caractérisation du gonflement des films II.16
II.3.1 Films en acétate de cellulose II.16
II.3.2 Films en alcool polyvinylique II.18
II.3.3 Conclusion sur le gonflement d'un polymère dans de mélanges à miscibilité partielle II.19
II.4 Conclusion II.21

III. PERVAPORATION A TRAVERS DES MEMBRANES EN ACETATE DE CELLULOSE

III.1 La polarisation de concentration III.1
III.1.1 Conséquences sur le transfert de matière III.1
III.1.2 Le modèle des résistances-en-séries. III.4
III.2 Fabrication des membranes en acétate de cellulose III.6
III.3 Pervaporation à travers des films en acétate de cellulose III.7
III.3.1 Pervaporation du mélange eau/1-butanol III.7
III.3.2 Pervaporation du mélange eau/1-octanol III.8
III.3.2.1 Mise en évidence du phénomène de polarisation de concentration III.8
III.3.2.2 Vérification de validité de la première loi de Fick III.10
III.3.2.3 Calcul de la perméabilité intrinsèque des membrane en acétate de cellulose III.13
III.3.2.2.1 Variation de l'épaisseur de la membrane, à vitesse d'agitation constante III.13
III.3.2.2.2 Variation la vitesse d'agitation pour une membrane d'épaisseur donnée III.14
III.3.2.2.3 Variation de la vitesse d'agitation et de l'épaisseur des membranes III.16
III.3.2.4 Comparaison des flux dans deux phases conjuguées. III.17
III.4 Conclusion III.18

IV. PROPRIETES PHYSIQUES DES MEMBRANES SEMICRISTALLINES EN ALCOOL POLYVINYLIQUE

IV.1 L'alcool polyvinylique : polymère semicristallin IV.1
IV.2 Le concept de "cristallinité" d'un polymère IV.4
IV.3 Fabrication de membranes semicristallines en PVA IV.4
IV.3.1 Visualisation des films au microscope IV.6
IV.3.2 Mesure de la cristallinité des membranes en PVA IV.8
IV.3.2.1 Densimétrie IV.8

IV.3.2.2 Calcul de la cristallinité à partir des spectres Infra-Rouge IV.8
IV.4 Influence de l'absorption de l'eau sur la structure cristalline IV.12
IV.5 Interactions entre le liquide absorbé et le PVA semicristallin IV.14
IV.5.1 Interactions entre l'eau et l'alcool polyvinylique IV.14
IV.5.1.1 Les trois états de l'eau dans les polymères IV.15
IV.5.1.2 Effet de l'état de l'eau sur son transport à travers les polymères IV.15
IV.5.2 Gonflement dans l'eau IV.16
IV.5.2.1 Etude de films cristallins au cours du gonflement IV.17
IV.5.2.1.1 Résultats obtenus par analyse calorimétrique (DSC) IV.17
IV.5.2.1.2 Suivi de la cristallisation de l'eau par diffraction aux rayons X IV.21
IV.5.2.1.3 Calcul des quantités d'eau cristallisable (ou non) IV.23
IV.5.2.2 Etude du gonflement à l'équilibre IV.24
IV.5.2.3 Influence des cristallites sur le gonflement IV.26
IV.5.3 Gonflement dans des mélanges eau - éthanol IV.29
IV.5.3.1 Influence de la cristallinité sur le gonflement total IV.29
IV.5.3.2 Composition du liquide cristallisable IV.31
IV.5.4 Gonflement dans deux liquides en équilibre IV.33
IV.6 Mobilité des chaînes dans un film gonflé IV.37
IV.7 Conclusion IV.41

V. PERVAPORATION A TRAVERS DES FILMS SEMICRISTALLINS EN ALCOOL POLYVINYLIQUE

V.1 La pervaporation au travers de films semicristallins V.1
V.2 Modélisation du transport en pervaporation au travers des films cristallins en PVA V.2
V.2.1 L'absorption V.3
V.2.2 La diffusion V.3
V.2.3 Expression du flux de matière V.5
V.3 Résultats obtenus en pervaporation au travers des films cristallins en PVA V.6
V.3.1 Pervaporation du mélange eau-éthanol V.6
V.3.1.1 Validation du modèle de transport V.8
V.3.1.2 Quelques considérations sur le flux d'éthanol V.9
V.3.2. Le couplage de flux V.9
V.3.3 Pervaporation de mélanges eau/ / 1-butanol et eau / 1-octanol V.10
V.3.3.1 Flux partiels d'eau V.10
V.3.3.2 La sélectivité des membranes V.11

V.4 Pervaporation de deux phases conjuguées issues du système eau/1-octanol V.13
V.5 Comparaison des flux partiels d'eau V.16
V.6 Influence de la température sur la perméabilité de l'eau V.17
V.7 Conclusion V.19

VI. PARTIE EXPERIMENTALE

VI.1 Mesure de flux en pervaporation VI.1
VI.1.1 Description de la cellule de pervaporation VI.1
VI.1.2 Montage expérimental pour l'étude de la polarisation de concentration VI.2
VI.1.3 Le montage "classique" de pervaporation VI.3
VI.1.4 Description du montage automatisé de pervaporation VI.4
VI.2 Détermination du gonflement VI.6
VI.3 Appareillage pour l'étude des propriétés physiques des films cristallins en PVA VI.8
VI.3.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC) VI.8
VI.3.2 La diffraction aux rayons X aux grands angles VI.9
VI.3.3 Analyse mécanique et thermique différentielle (DMTA) VI.10
VI.3.4 Spectroscopie Infra-Rouge VI.11

CONCLUSION

ANNEXES

I. Gonflements des films en acétate de cellulose, alcool polyvinylique et silicone dans deux phases conjuguées issues d'un système à miscibilite partielle.

II. Mécanisme de transfert en pervaporation à travers des membranes en acétate de cellulose.

III. Etude de la polarisation de concentration lors de la pervaporation à travers de membranes en acétate de cellulose.

LISTE DE SYMBOLES

a_i	activité de l'espèce "i"
b	facteur de blocage induit par la présence des cristallites
c_i	concentration locale de l'espèce "i" dans le polymère
c_{m1}	concentration dans la membrane à la surface en contact avec le liquide
c_{m2}	concentration dans la membrane à la surface par où se fait le vide
c^m	concentration en phase liquide juste au voisinage de la face de la membrane
c_l	concentration dans le liquide (mol/l)
C_i^p	fraction massique de "i" dans le perméat
C_i^b	fraction massique de "i" au sein du liquide à séparer
C_i^{m1}	fraction massique de "i" au niveau de la face de la membrane en contact avec le liquide
C_i^{m2}	fraction massique de "i" au niveau de la face de la membrane par où se fait le vide
d	épaisseur d'une lamelle cristalline (Å)
D	coefficient de diffusion intrinsèque (cm^2/s)
Da	coefficient de diffusion dans la phase amorphe du polymère (cm^2/s)
D*	diffusivité extrapolée à concentration nulle (ou diffusivité à dilution infinie) (cm^2/s)
Ea	energie d'activation de la perméation
f_a	fraction volumique de la phase amorphe
F_i	force motrice responsable du transport de l'espèce "i"
$\mathcal{F}$	Faraday
G	gonflement total du polymère (% mass)
Gc	gonflement partiel en liquide cristallisable (par DSC)
Gnc	gonflement partiel en liquide non cristallisable (par DSC)
h_m	enthalpie de mélange (J / mole)
ΔH_f	chaleur de fusion de l'eau pure (J/g)
J_i	flux de "i" ($g / h\ m^2$)
J_i^{max}	flux maximal de "i" obtenu en absence de toute polarisation de concentration
K	coefficient de transfert global (cm/s)
k_m	coefficient de transfert de matière dans la membrane (cm/s)
k_f	coefficient de transfert de matière dans la couche limite de polarisation (cm/s)
L_{ij}	coefficients phénoménologiques de couplage entre "i" et "j"
M	masse moléculaire du polymère (non réticulé)
M_c	masse moléculaire moyenne entre deux centres de réticulation
$\mathcal{P}$	pression (Pascal)
P	perméabilité d'une membrane de pervaporation (cm^2/s)

$\mathfrak{R}$ constante des gaz parfaits (J/mol K)

R résistance totale au transfert (s/cm)

R_f résistance de la couche limite dans la charge (s/cm)

R_m résistance de la membrane (s/cm)

R'_f résistance de la couche limite dans le compartiment aval (s/cm)

S_i entropie molaire partielle de "i" (J / mole K)

S_m entropie molaire de mélange (J / mole K)

$\mathbb{S}_i$ coefficient de solubilité de l'espèce "i" dans la membrane

T température (degrés K)

T° température de réference (K)

Tg température de transition vitreuse (K)

T_g^p température de transition vitreuse du polymère sec (K)

T_g^e température de transition vitreuse de l'eau (K)

U potentiel électrique (J / V)

v_a volume spécifique de la phase amorphe du polymère (m^3 / kg)

v_c volume spécifique de la phase cristalline du polymère (m^3 / kg)

V_f volume libre (m^3 / mole)

V_i volume molaire de "i" (m^3 / mole)

x_i fraction molaire de "i"

xc taux de cristallinité (ou cristallinité)

z ordonnée (dans l'épaisseur de la membrane)

Z_i charge portée par l'espèce migrante "i"

Symboles grèques :

α coefficient de plastification

β sélectivité

χ_{ij} paramètre d'interaction binaire entre "i" et "j"

δ épaisseur de la membrane (μm)

δ_d le paramètre de solubilité caractérisant les interactions de type dispersif (cal/cm^3)

δ_p le paramètre de solubilité caractérisant les interactions de type dipôle (cal/cm^3)

δ_h le paramètre de solubilité caractérisant les interactions par liaisons hydrogène (cal/cm^3)

Δ la "distance" entre les paramètres δ_d, δ_p, δ_h caractérisant le solvant et le polymère $(cal/cm^3)^{1/2}$

ϕ_i fraction volumique du composé "i" dans le polymère

γ_i coefficient d'activité de "i"

λ longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å)

$\overline{\mu}_i$	potentiel chimique généralisé de l'espèce "i" (J / mole)
μ_i°	potentiel chimique de l'espèce "i" à l'état de référence (J / mole)
μ_i	potentiel chimique (J / mole)
2Θ	angle entre le faisceau de rayons X et le compteur linéaire proportionnel
ρ	masse volumique (kg/m^3)
σ	exposant exprimant la dépendence entre k_f et ω
τ	tortuosité
ω	vitesse d'agitation de la turbine à six pales inclinées (rpm)

Chapitre I

LE TRANSFERT DE MATIERE EN PERVAPORATION

Chapitre I

LE TRANSFERT DE MATIERE EN PERVAPORATION

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les procédés à base de membranes les plus connus, pour ensuite discuter plus en détail de la pervaporation, en étudiant les divers modèles de transport proposés dans la littérature.

Nous précisons ensuite quelques aspects concernant les mécanismes individuels d'absorption et de diffusion dans le polymère dense, conduisant à formuler les hypothèses simplificatrices de base en pervaporation. Enfin, nous discutons les aspects théoriques et pratiques reliés à la pervaporation de mélanges à séparation de phase, qui pourrait être l'une des applications potentielles de la pervaporation.

I.1 Procédés de séparation utilisant une membrane

Les techniques de séparation par membranes utilisent des "membranes artificielles". Sous cette dénomination, qui permet de les distinguer des membranes naturelles, se regroupent divers matériaux filmogènes de nature organique ou minérale, façonnés en feuilles souples et résistantes, poreuses ou denses et ayant une très faible épaisseur. La barrière semiperméable qu'ils constituent oppose une résistance inégale au passage de diverses molécules. Ceci est la base de tout procédé de séparation utilisant une membrane.

Sans avoir la remarquable spécificité des membranes biologiques, les films fabriqués "artificiellement" sont parfois dotés d'une sélectivité suffisante pour que l'on envisage leur utilisation dans la séparation de mélanges liquides ou gazeux.

La filtration classique, technique de fractionnement connue depuis longtemps et largement industrialisée, ne faisant pas partie des "techniques à base de membranes", consiste à retenir sur un écran poreux des particules contenues dans une dispersion hétérogène solide-liquide. La limite de rétention des filtres les plus fins ne dépasse généralement pas 10 µm, tandis que, grâce aux techniques à base de membranes, il est possible d'isoler des bactéries, virus, enzymes, molécules organiques... donc d'effectuer des séparations à l'echelle de résolution moléculaire.

Ces premières considérations permettent d'établir une frontière entre la filtration et les techniques de séparation à base de membranes, selon la taille des pores dans les films, permettant des séparations de plus en plus fines. Le tableau I.1 présente une classification de trois des procédés à membranes, la microfiltration, l'ultrafiltration et l'osmose inverse, en indiquant les domaines d'utilisation possibles.

Procédé	taille des pores	séparations possibles
filtration	10 µm ou plus	particules en suspension
microfiltration	0,3 - 10 µm	cellules (hématies, bactéries), microémulsions
ultrafiltration	0,003 - 0,3 µm	macrosolutés (macromolécules, enzymes, virus, protéines)
osmose inverse	moins de 30 Å	solutés ioniques ou moléculaires : hormones, molécules organiques, eau, sels

Tableau I.1 *Distinction entre les pouvoirs séparateurs de la filtration classique et des procédés de séparation à base de membranes (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse).*

Dans la dernière technique présentée dans le tableau I.1, l'osmose inverse, le diamètre des pores peut être de l'ordre de quelques Angström. Les molécules traversant ce type de barrière doivent cheminer par des interstices intrastructuraux fins au point que la notion de "pore" perde sa signification usuelle. Le transport ne peut alors plus être assimilé à un écoulement le long des parois des pores : il faut en effet tenir compte des interactions entre les molécules qui migrent et la membrane. Il est dans ce cas préférable d'assimiler le matériau membranaire à un film dense et homogène.

Les techniques de séparation à base de membranes apportent donc, en plus de la séparation par différences de taille, les avantages de la séparation par différences d'affinité et de vitesse de diffusion dans le matériau permsélectif.

Cet dernier aspect les rapproche des techniques traditionnelles de séparation (distillation, cristallisation, extraction à contre-courant), fondées cependant uniquement sur la répétition d'un équilibre physico-chimique.

La conséquence de ce double aspect séparatif élargit considérablement le domaine d'applications de ces procédés par rapport aux techniques de séparation traditionnelles. Le tableau I.2 expose les procédés à base de membranes les plus connus ainsi que leurs principales applications.

procédé à base de membranes	nature des phases : charge / perméat	type de membrane utilisée	origine de la sélectivité	force motrice appliquée	principales applications du procédé
microfiltration	Liquide / Liquide	microporeuse	dimension inégale des particules ou molécules à séparer	gradient de pression (≤ 5 bars)	filtration stérile, extraction de petites particules en suspension, casser des émulsions (huile dans eau)
ultrafiltration		microporeuse		gradient de pression (≤ 10 bars)	extraction de macrosolutés (protéines, virus, polymères), casser des émulsions stables
osmose inverse		"pores" de maximum 30 Å de diamètre (peut être considéré comme dense)	différences de solubilité et de diffusion des molécules à séparer	gradient de pression (≤ 100 bars)	dessalement de l'eau de mer, concentration de jus de fruits
thermo osmose				gradient de température	séparation de composés de faible poids moléculaire dans des liquides ou séparation des liquides
dialyse et hémodialyse		microporeuse	dimension inégale des molécules	gradient de concentration	extraction de composés macromoléculaires à partir de liquides, diverses applications médicales
électrodialyse		dense ionique (sites chargés électriquement)	les membranes ioniques sont sélectivement perméables aux anions ou aux cations	champ électrique	dessalement, déminéralisation, extraction du sel
piezodialyse				gradient de pression	extraction d'ions
distillation transmembranaire	Liquide / Vapeur	microporeuse (du gaz se trouve emprisonné dans les pores)	l'eau s'évapore préférentiellement à l'interface liquide chaud/ film puis se condense au niveau de l'interface liquide froid/ film	gradient de température	concentration des solutions aqueuses
pervaporation		dense	différences de solubilité et de diffusion des molécules à séparer	gradient d'activité	séparation de liquides
perméation gazeuse ou effusion gazeuse	Gaz / Gaz	microporeuse	masse inégale des molécules gazeuses	gradient de pression ≤ (80 bars)	séparation de gaz (récupération et recyclage d'hydrogène, obtention d'air suroxygéné)
perméation de vapeur	Vapeur / Vapeur	dense	différences de solubilité et de diffusion	gradient d'activité	séparation de mélanges de vapeurs ou extraction de vapeurs organiques dans l'air
membranes liquides	Liquide / Liquide ou Gaz / Gaz	liquide immobilisé dans les pores d'une membrane	les composés forment des complexes avec un "transporteur" présent dans la phase liquide de la membrane	gradient de concentration	extraction d'ions à partir de liquides ou séparation de gaz

Tableau I.2. Procédés à base de membranes.

Mise à part leur bonne qualité séparatrice (appelée aussi sélectivité), nous pouvons citer quelques autres des principaux **avantages** des techniques de séparation à base de membranes, par rapport aux techniques "classiques" maîtrisées depuis longtemps:

- elles sont facilement intégrables à d'autres techniques de séparation (exemple : pervaporation associée à la distillation) ;
- il est possible d'effectuer des séparations en continu ;
- la plupart des procédés de séparation à base de membranes peuvent s'effectuer à des températures relativement basses, ce qui est particulièrement intéressant si l'on veut séparer des composés thermiquement sensibles. D'autre part, le coût énergétique est modéré car généralement seule une faible proportion de la matière traitée change d'état ;
- il n'est pas nécessaire de rajouter des composés chimiques pour effectuer la séparation, ce qui élimine les opérations de purification supplémentaires et réduit les pollutions.

Cependant, les principales **limitations** de ces techniques sont :

- les flux de matière à travers les membranes sont relativement faibles ;
- la durée de vie des membranes est limitée et dépend des conditions de travail (température) ou de la réactivité chimique avec le mélange à séparer ;
- les performances de ces techniques dépendent du régime hydrodynamique que l'on impose à la charge traitée ;
- pour certaines techniques, un phénomène annexe de colmatage de pores peut aussi intervenir.

I.2 Le transfert de matière à travers des membranes

Nous pouvons différencier les diverses techniques de séparation présentées dans le tableau I.1 selon la force motrice régissant le transport de matière et le mécanisme de transport.

Le transfert d'un composé "i" à travers une membrane est réalisé grâce à une force motrice F_i appliquée entre les deux faces du film. F_i est égale, au signe près, au gradient de potentiel électrochimique général $\overline{\mu}_i$ qui s'établit dans l'épaisseur de la barrière sélective.

En effet, les procédés de séparation à base de membranes énumérés dans le tableau I.2 ne diffèrent entre eux que par l'importance relative des différents termes dans l'expression développée du potentiel électrochimique général $\overline{\mu}_i$:

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + \int_{P_0}^{P} V_i \, dP + Z_i \mathcal{F} U - \int_{T_0}^{T} S_i \, dT \qquad (I.1)$$

avec :

μ_i	:	potentiel chimique (J / mole)
V_i	:	volume molaire (m^3 / mole)
$\mathcal{P}$	:	pression (Pascal)
Z_i	:	charge portée par l'espèce migrante "i"
$\mathcal{F}$	:	Faraday
U	:	potentiel électrique (J / V)
T	:	température (degrés K)
S_i	:	entropie molaire partielle (J / mole K)

$\mathcal{P}_0$ et T_0 étant les pressions et température du corps "i", pris à l'état standard (1 atm et 25°C).

La force motrice F_i responsable du transport de l'espèce "i" est en fait la dérivée de $\overline{\mu}_i$ par rapport à l'ordonnée z (dans l'épaisseur du film) :

$$F_i = - \frac{d\,\overline{\mu}_i}{dz} = \frac{d\mu_i}{dz} - V_i \frac{d\mathcal{P}}{dz} - Z_i \mathcal{F} \frac{dU}{dz} - S_i \frac{dT}{dz} \qquad (I.2)$$

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

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \qquad (I.3)$$

avec μ_i° le potentiel chimique à l'état de référence et a_i l'activité de l'espèce "i". On obtient finalement :

$$F_i = - RT \frac{d \ln a_i}{dz} - V_i \frac{d\mathcal{P}}{dz} - Z_i \mathcal{F} \frac{dU}{dz} - S_i \frac{dT}{dz} \qquad (I.4)$$

Les divers termes de ce développement expriment les contributions des gradients respectifs d'activité (ou de concentration), de pression, de potentiel électrique et de température, établis selon l'épaisseur "z" de la barrière sélective. La caractéristique commune à tout transport étant la dissipation d'énergie, une première distinction entre les procédés de séparation à base de membranes devra donc être faite selon la **nature de l'énergie dissipée**.

Une deuxième distinction entre ces techniques concerne le **mécanisme du transport** qui, lui, est fonction de la structure chimique et physique de la membrane utilisée.

En ce qui concerne les barrières **microporeuses**, les propriétés séparatives sont dues essentiellement aux différences de taille, de forme et de masse moléculaire des composants à séparer (modèle d'écoulement convectif).

Au contraire, les paramètres liés à la structure chimique sont essentiels dans le cas des membranes dont la face en contact avec le mélange à traiter est considérée comme **dense**.

Au contraire, les paramètres liés à la structure chimique sont essentiels dans le cas des membranes dont la face en contact avec le mélange à traiter est considérée comme **dense**.

Dans ce cas, on admet le plus souvent que le passage a lieu selon trois étapes successives, à savoir :

- le **partage amont** entre le mélange à séparer et le film membranaire ;
- la **diffusion** à travers le matériau membranaire ;
- la **désorption** au niveau de l'interface aval.

Le modèle appelé couramment "absorption-diffusion", proposé initialement par Lonsdale en 1965 [1], conjugue les effets simultanés des deux premières étapes de passage, la dernière étape (désorption) étant considérée comme rapide (ayant peu d'influence sur la cinétique globale). Le partage amont fait intervenir les interactions entre la membrane et les espèces à séparer, ainsi que les interactions entre les composants du mélange à traiter.

Un cas intéressant de transport est celui qui a lieu dans les membranes liquides. Elles diffèrent totalement des films poreux ou denses ; en effet, il ne s'agit plus d'une barrière solide, mais d'un support poreux impregné de liquide. Le passage des molécules est réalisé par complexation grâce à un "transporteur" à l'état liquide, qui migre facilement entre les deux faces de la membrane. Ceci a donné le nom du mécanisme : "transport facilité". C'est ce type de membrane qui se rapproche le plus des membranes biologiques.

Enfin, en ce qui concerne les membranes échangeuses d'ions, la présence des sites électriquement chargés provoque une affinité pour les ions de signe opposé. La présence d'un champ électrique entre les deux côtés de la barrière assurera ensuite le mouvement de ces derniers.

I.3 La pervaporation

Technique relativement nouvelle parmi les procédés à base de membranes, la pervaporation est, mise à part la distillation transmembranaire, le seul procédé faisant intervenir un changement de phase du pénétrant entre les deux côtés du film sélectif (cf. Tableau I.2). Il convient de définir la charge comme le mélange liquide à séparer, et le pervaporat ou le perméat comme la fraction qui a traversé la membrane. La fig. I.1 schématise la manière dont s'effectue le passage sélectif à travers une membrane de pervaporation.

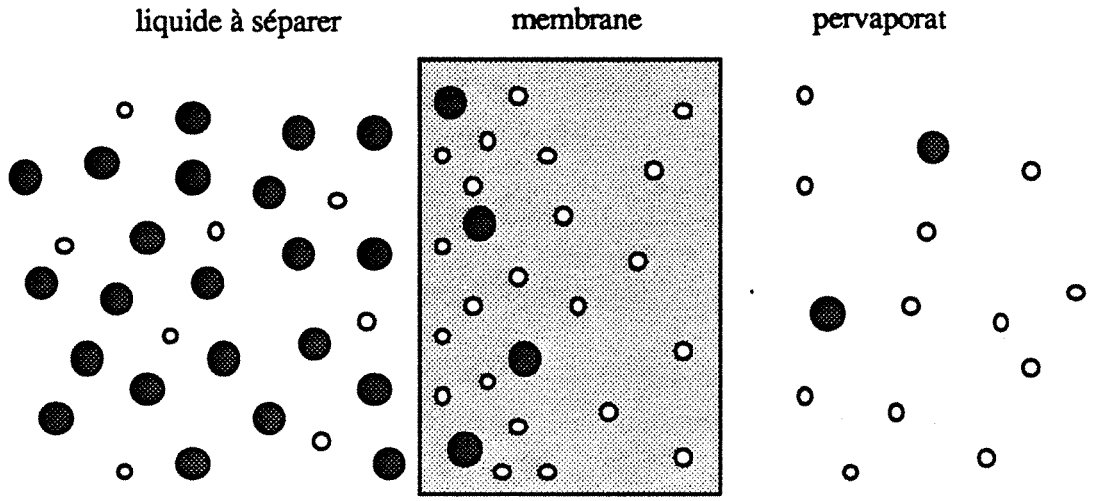


Fig.I.1 *Représentation schématique du fonctionnement d'une membrane de pervaporation.*

Les films permsélectifs (sélectifs à la perméation) denses utilisés comme barrières en pervaporation sont obtenus principalement à partir de polymères chimiquement inertes, polymères polaires et polymères ioniques.

Si "i" représente une des espèces migrantes, la membrane est caractérisée en pervaporation par son **flux** J_i (exprimé généralement en g/hm^2) et sa **sélectivité** β_i (paramètre adimensionnel).

Habituellement, la sélectivité est définie comme le rapport entre les fractions massiques de l'espèce "i" dans le pervaporat (C_i^p) et dans la charge (C_i^b) :

$$\beta_i = \frac{C_i^p}{C_i^b} \qquad (I.5)$$

Certains auteurs [2] préfèrent utiliser une autre expression (qui a l'avantage de présenter une analogie avec le facteur d'enrichissement en distillation) pour la sélectivité :

$$\beta'_i = \frac{C_i^p \left(1-C_i^b\right)}{C_i^b \left(1-C_i^p\right)} \qquad (I.6)$$

Cependant, ces deux définitions de la sélectivité sont inadaptées pour de faibles concentrations C_i^b ; elles prennent alors des valeurs trop élevées et par conséquent, il faut préciser, chaque fois qu'on utilise le terme de "sélectivité", la concentration à laquelle on a fait la mesure.

La pervaporation est une technique de fractionnement de mélanges liquides, basée sur des différences de solubilité et de diffusivité des constituants dans le matériau dense. La force motrice est le gradient d'activité (ou de potentiel chimique) de chaque composé entre les deux côtés de la barrière permsélective. Le flux de matière sera donc d'autant plus important que l'activité du composé considéré sera faible dans le compartiment aval du film.

Ceci est réalisé en pratique de plusieurs manières (cf. fig. I.2) :

a) pervaporation "classique" (compartiment aval sous pression réduite) :

La pression aval est rendue très faible (généralemnt inférieure à 0,5 mm Hg) grâce à une pompe à vide. Le perméat est condensé dans un piège maintenu à basse température (dans les modules de laboratoire) ou dans des condenseurs (à l'échelle industrielle).

b) pervaporation par balayage à l'aide d'un gaz inerte :

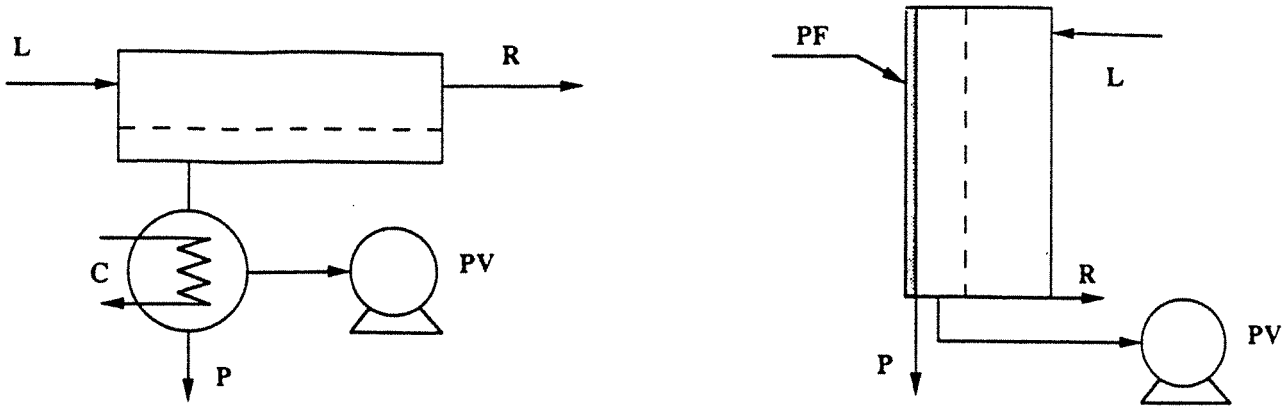
La pression aval des perméats est abaissée par l'intermédiaire d'un courant de gaz inerte qui "balaie" la surface aval, en évaporant le pénétrant qui est ensuite condensé, avant recyclage du gaz inerte.

c) thermopervaporation :

Une surface froide est placée près de la face aval de la membrane. Le perméat se condense sur celle-ci et est ensuite récupéré par effet gravitationnel.

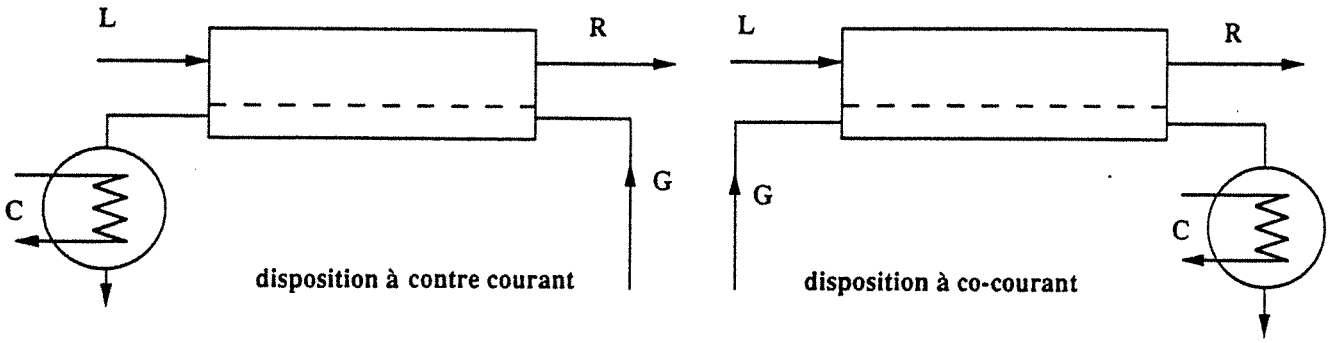
d) colonne de perméation :

Dans une cascade de cellules de pervaporation, le perméat balaie la surface aval des membranes (cf. fig.I.2). Il est partiellement recyclé après condensation. Cette manière d'opérer ressemble au fonctionnement d'une colonne à distiller, d'où le nom du procédé : "colonne de perméation"

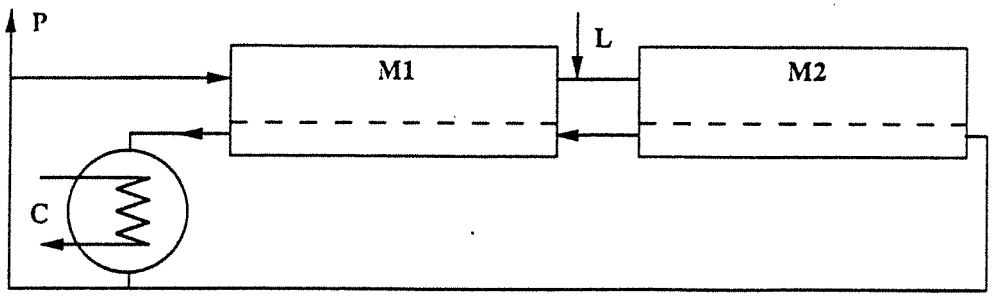


pervaporation "classique"
(compartiment aval sous pression réduite)

thermopervaporation



pervaporation par balayage avec un courant de gaz inerte



colonne de perméation

Figure I.2 : *Représentation schématique des diverses variantes de la pervaporation.*

L	:	*liquide à séparer (charge)*	*G*	:	*gaz inerte*
R	:	*rétentat*	*C*	:	*condenseur*
P	:	*perméat*	*PF*	:	*parois froides*
M	:	*module de pervaporation*	*PV*	:	*pompe à vide*

Comme la pervaporation fait subir un changement de phase au perméat, il est nécessaire de fournir une énergie au moins égale à la chaleur de vaporisation de celui-ci. Pour cette raison, la technique est parfois considérée comme relativement onéreuse par rapport aux autres procédés à base de membranes, pour lesquels il n'y a pas de changement de phase [3]. Pour minimiser le coût d'exploitation, il est préférable d'utiliser des films très sélectifs et d'extraire toujours les composés minoritaires du mélange à traiter.

Les domaines d'application de la pervaporation sont cependant très vastes. Il s'agit surtout de traiter des problèmes de séparations difficiles, qui ne peuvent pas être résolus facilement par les techniques conventionnelles. Dans la plupart des cas, il s'agit d'extraction de composés minoritaires, parfois à l'état de traces.

Citons, à titre d'exemple, quelques unes des applications importantes de la pervaporation :

- séparation de mélanges azéotropiques ou de composés ayant des températures d'ébullition très proches
- fractionnement de mélanges d'isomères
- extraction de traces d'eau présentes dans des mélanges organiques
- décontamination des eaux résiduelles par extraction de composés organiques
- récupération de composants à valeur ajoutée entraînés dans des effluents
- déplacement d'une réaction chimique équilibrée par extraction sélective d'un des produits de réaction.
- séparations de mélanges de composés organiques (application encore au stade d'étude de laboratoire)

En 1982, la première installation pilote de pervaporation a été implantée au Brésil, dans le but de déshydrater des mélanges eau-éthanol résultant de la fermentation d'une biomasse. La technique s'est avérée moins onéreuse que la méthode classique de séparation de ce mélange, la distillation par entraînement azéotropique au benzène. Cette première industrialisation a fortement promotionné la technique, et depuis, plus de vingt unités ont été implantées dans le monde.

I.3.1 Le mécanisme de la pervaporation

I.3.1.1 Considérations générales sur le transport

Comme nous l'avons précédemment défini, la pervaporation est un processus de transfert d'espèces neutres à travers des films considérés comme denses, la force motrice étant le gradient d'activité des molécules migrantes entre les faces amont et aval de la membrane.

Avec ces considérations, reprenons l'expression générale de la force motrice (I.4), valable pour tout procédé à base de membranes, pour l'appliquer au cas précis de la pervaporation.

Comme il s'agit d'un transport moléculaire (d'espèces neutres), le champ électrique n'intervient pas. De plus, le gradient de pression à travers le film solide disposé généralement sur un support poreux peut être négligé. C'est au niveau du support que la pression dans la membrane (égale à une atmosphère dans toute son épaisseur), chute brusquement, pour devenir égale à celle de la phase aval [4]. Il s'agit par conséquent d'un transport isobare, qui peut être aussi considéré, dans la majorité des cas, comme isotherme. En effet, le calcul des contributions relatives des termes représentant les variations des potentiels chimiques et des dissipations de chaleurs correspondantes (dans l'expression (I.4)), montre qu'on peut négliger la variation de température entre les deux faces de la membrane [3, 4].

L'expression (I.4) se réduit donc à :

$$F_i = - \frac{d \mu_i}{dz} = - \mathcal{R}T \frac{d \ln a_i}{dz} \qquad (I.7)$$

Le flux molaire local J_i de l'espèce "i" est le produit de la force motrice F_i, de la concentration molaire locale en espèce migrante, c_i et de la mobilité locale des molécules "i", u_i :

$$J_i = F_i c_i u_i \qquad (I.8)$$

Cette expression n'est valable que si la migration de l'espèce "i" a lieu indépendamment des autres espèces diffusantes. Si ce n'était pas le cas, il faudrait faire intervenir des coefficients d'interaction exprimant l'entraînement réciproque des diverses espèces (appelé "couplage de flux").

Si le milieu de diffusion est un fluide en mouvement, animé d'une vitesse locale "v", un terme convectif devra être ajouté à l'expression (I.8), qui s'écrira alors :

$$J_i = F_i c_i u_i + v c_i \qquad (I.9)$$

La vitesse "v"est généralement très faible et le terme convectif n'est pas pris en considération en pervaporation [3].

Dans ce qui suit, nous considérons le cas idéal correspondant à une agitation parfaite dans le liquide en contact avec la membrane (pas de polarisation de concentration). L'expression (I.8) devient alors :

$$J_i = F_i c_i u_i = - c_i u_i \mathcal{R}T \frac{d \ln a_i}{dz} \qquad (I.10)$$

En faisant intervenir le coefficient de diffusion (ou la diffusivité) D_i égal au produit u_i RT, et le fait que l'activité "a_i" soit le produit de la fraction molaire "x_i" par le coefficient d'activité "γ_i", l'expression (I.10) devient :

$$J_i = - D_i c_i \frac{d \ln (\gamma_i x_i)}{dz} = - \frac{D_i c_i}{\gamma_i x_i} \frac{d (\gamma_i x_i)}{dz} \qquad (I.11)$$

D'autre part :

$$\frac{1}{\gamma_i x_i} \frac{d (\gamma_i x_i)}{dz} = \frac{1}{\gamma_i x_i} \left(\gamma_i \frac{d x_i}{dz} + x_i \frac{d \gamma_i}{dz} \right) \qquad (I.12)$$

L'expression du flux J_i devient :

$$J_i = - \frac{D_i c_i}{x_i} \frac{dx_i}{dz} - \frac{D_i c_i}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dz} \qquad (I.13)$$

Pour une solution diluée, x_i est relié à la concentration interne c_i par la relation :

$$\frac{c_i}{x_i} \frac{dx_i}{dz} = \frac{dc_i}{dz} \qquad (I.14)$$

La relation (I.13) devient alors :

$$J_i = - D_i \frac{d c_i}{dz} - \frac{D_i c_i}{\gamma_i} \frac{d \gamma_i}{dz} \qquad (I.15)$$

Cette formulation permet de distinguer deux termes : le premier correspond à la première loi de Fick, le deuxième traduit les déviations par rapport au comportement "idéal" lors du transport.

Malheureusement, les coefficients d'activité "γ_i" sont difficilement mesurables et l'utilisation de l'expression (I.15) n'est pas aisée. Néanmoins, puisqu'il s'agit le plus souvent en pervaporation d'extraire des composés très dilués ou à l'état de trace, les solutions à séparer peuvent être considérées comme idéales : dans le liquide à traiter, l'activité de l'espèce préférentiellement perméée peut alors être assimilée à sa concentration. La force motrice du processus devient égale au gradient de concentration, et la première loi de Fick peut être utilisée.

Un cas plus général est analysé par Rautenbach [3] dans un ouvrage de synthèse récent. Il propose une expression du flux massique en pervaporation, j_i, dérivée de l'expression du flux volumique J_i (I.11) :

$$j_i = - \frac{\rho_i D_i}{1-C_i^m} \frac{d C_i^m}{dz} \qquad (I.16)$$

où "ρ_i" est la masse volumique de l'espèce "i", D_i son coefficient de diffusion dans le film à l'abscisse "z" et C_i^m, la fraction massique de "i" dans le polymère. Par la suite, Rautenbach

suppose qu'il y a équilibre thermodynamique à l'interface entre la membrane et la solution et que par conséquent, la fraction massique C_i^{m1} de "i" dans le polymère à cette même interface pourra s'écrire, selon la loi de Henry :

$$C_i^{m1} = \mathbf{S}\, a_i = \mathbf{S}\, \gamma_i\, x_i \qquad (I.17)$$

où a_i est l'activité de l'espèce "i" dans le mélange liquide à séparer. Le coefficient de proportionnalité **S** est appelé coefficient de solubilité.

En général, dans tous les cas que nous avons rencontré dans la littérature, les équations qui décrivent le transport en pervaporation se fondent sur le postulat d'équilibre thermodynamique membrane / solution et sur le fait que la force motrice du transport est le gradient d'activité.

Suivant les systèmes étudiés, le coefficient de diffusion est supposé dépendre de la fraction massique C_m, selon des lois empiriques linéaires ou exponentielles, les trois les plus utilisés [5] étant :

$$D = D^\circ\, C_m \qquad (I.18)$$

$$D = D^\circ\, (1 + A_1\, C_m) \qquad (I.19)$$

$$D = D^\circ \exp (A_2\, C_m) \qquad (I.20)$$

où Do est appelé diffusivité limite à dilution infinie (lorsque C_m tend vers zero), A_1 et A_2 sont des constantes à déterminer expérimentalement.

I.3.1.2 Cas du transport simultané en pervaporation

Nous avons analysé jusqu'à présent le cas où le transport d'une espèce a lieu indépendamment de celui des autres corps (absence de phénomène de "couplage de flux"). Le cas du transport simultané de plusieurs produits à travers une membrane est plus complexe, car la migration de chaque espèce est tributaire non seulement des interactions avec le film en polymère, mais aussi des interactions mutuelles entre les divers courants au sein du système.

La thermodynamique des processus irréversibles résout ce problème à l'aide des relations phénoménologiques linéaires reliant les flux J_i aux forces motrices F_j, par l'intermédiaire des coefficients phénoménologiques L_{ij} :

$$J_i = \sum_{i=1}^{n} L_{ij}\, F_j \qquad (I.21)$$

$$J_i = \sum_{i=1}^{n} L_{ij} F_j \qquad (I.21)$$

L'équation (I.21) décrit le transport simultané de "n" espèces. Les coefficients L_{ij} sont appelés aussi coefficients de couplage, car ils traduisent l'influence de la dissipation locale d'énergie sur les interactions réciproques entre les espèces "i" et "j" au cours de leur passage à travers la membrane. Les relations de réciprocité d'Onsager [6] démontrent l'égalité des coefficients symétriques L_{ij} et L_{ji}.

En pervaporation isotherme, les forces motrices F_j s'expriment par la relation (I.7). Donc le flux d'une espèce "i" dépendra uniquement des gradients de potentiel chimique de toutes les espèces migrantes, entre les deux côtés de la membrane [7].

Par souci de simplification, certains auteurs [8, 9] préfèrent modéliser le transport simultané avec la première loi de Fick, en l'adaptant à leurs systèmes à l'aide d'une relation empirique exprimant la dépendance de la diffusivité d'une espèce des concentrations locales des autres constituants dans la membrane. Parmi ces relations, celles proposées par Greenlaw [10] sont les plus connues :

$$\begin{aligned} D_i &= D_i^{\circ} \left(C_i^m + \mathfrak{B}_1 C_j^m\right) \\ D_j &= D_j^{\circ} \left(C_j^m + \mathfrak{B}_2 C_i^m\right) \end{aligned} \qquad (I.22)$$

Lorsque les coefficients de diffusion varient de façon très significative avec les concentrations w_i dans la membrane, des relations exponentielles [11] sont souvent utilisées :

$$\begin{aligned} D_i &= D_i^{\circ} \exp\left(C_i^m + \mathfrak{C}_1 C_j^m\right) \\ D_j &= D_j^{\circ} \exp\left(C_j^m + \mathfrak{C}_2 C_i^m\right) \end{aligned} \qquad (I.23)$$

Dans le cas de migration simultanée des espèces "i" et "j", les relations (I.22) et (I.23) expriment l'effet de couplage diffusionnel, directement relié aux concentrations locales des deux espèces. Les paramètres de couplage $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2$ et $\mathfrak{C}_1, \mathfrak{C}_2$ sont à déterminer expérimentalement.

D'une manière générale, les relations qui décrivent le transport de plusieurs constituants en pervaporation demeurent très empiriques. **Il n'existe pas de modèle universel capable de prédire les sélectivités et les flux obtenus en pervaporant un mélange liquide avec une membrane donnée.**

Cependant, le modèle d'"absorption-diffusion", qui étudie séparément les deux processus de gonflement et de diffusion couplée à travers le polymère, peut se révéler très utile pour la compréhension et la modélisation des cas complexes de transfert rencontrés souvent en pervaporation.

I.3.2 Le modèle d'"absorption-diffusion"

Le modèle d'"absorption-diffusion" est le plus souvent utilisé pour expliquer le mécanisme de la pervaporation, comme c'est aussi le cas pour d'autres procédés utilisant des membranes denses, comme l'osmose inverse ou la perméation de vapeur. Très facile à concevoir, ce mécanisme se révèle précieux en pratique.

Le passage d'une molécule est supposé avoir lieu en trois étapes successives :

a) **l'absorption** sélective à l'interface amont (liquide à séparer / membrane)

b) **la diffusion** compétitive des espèces migrantes à travers la barrière inégalement gonflée

c) **la désorption** à l'interface membrane / phase vapeur maintenue à basse pression

La pression en aval de la membrane est habituellement maintenue très faible en pervaporation. Dans ces conditions, la désorption peut être considérée comme rapide et non sélective. Pour cette raison, le modèle ne porte que le nom des étapes déterminantes pour le transfert : l'absorption et la diffusion.

L'absorption traduit l'effet des diverses interactions entre le polymère et le liquide à traiter. Elle détermine les quantités respectives des espèces migrantes dans la membrane. Bien que l'ensemble du processus soit de nature irréversible, on postule généralement l'existence d'un équilibre thermodynamique à l'interface phase liquide / membrane. En effet, la cinétique de diffusion à travers les membranes denses utilisées en pervaporation (d'épaisseur supérieure à 1 µm) est suffisamment lente pour que le déséquilibre relatif membrane-solution soit négligé.

L'effet des deux étapes absorption et diffusion sur la perméabilité P_i d'une espèce s'exprime par la relation condensée :

$$P_i = \mathbf{S}_i D_i \qquad (I.24)$$

$\mathbf{S}_i$ est le coefficient de solubilité de l'espèce "i" dans la membrane. C'est un **paramètre thermodynamique**, dépendant de la force des interactions dans le système et en particulier des interactions polymère / perméant "i".

D_i, le coefficient de diffusion de l'espèce "i", est un **facteur cinétique**, relié à la mobilité de "i" et des chaînes du polymère, car la diffusion nécessite des réarrangements conformationnels de segments des chaînes.

I.3.2.1 L'étape d'absorption

L'étape d'absorption mérite d'être étudiée plus en détails, étant donné que la composition à l'intérieur de la membrane (à l'interface entre celle-ci et le liquide) détermine entièrement les propriétés de transport en pervaporation.

Il est possible de définir deux comportements différents d'un polymère **dense** en contact avec un liquide [12]:

a) Les chaînes des élastomères ou d'autres polymères au dessus de leur température de transition vitreuse sont très souples et sont sujettes à des mouvements browniens similaires à ceux qui se produisent dans les liquides classiques, avec des contraintes spatiales liées à leur longueur. Les composés dans le liquide en contact avec le film se dissolvent dans celui-ci, comme ils le feraient dans un solvant ordinaire. Ce type de film sera appelé dorénavant "membrane de type **solvant**". L'équilibre de gonflement dépend de la température et des activités en phase liquide et dans le polymère, ainsi que des contraintes imposées par la réticulation ou les zones cristallines. La diffusion est guidée par les gradients locaux de concentration et aidée par les mouvements moléculaires browniens.

b) Un polymère qui absorbe une quantité importante de liquide se trouve à l'état de **gel**. Meares [12] estime qu'au delà d'un gonflement d'environ 10 %, un polymère commence à présenter des caractéristiques de gel. A partir de 30 % de taux de gonflement, le polymère devrait être considéré comme un gel. Le transport des solutés dans un gel est un processus complexe, car il a lieu simultanément par diffusion (interactions non négligeables avec le polymère) et par convexion (dans des interstices remplies de liquide). Chaque molécule adoptera une modalité de passage spécifique, selon la nature et la force de ses interactions avec les autres constituants du système.

Il est possible de prévoir, de manière **semi-quantitative** le gonflement d'un polymère dans un liquide à partir de la théorie des paramètres de solubilité développée par Hansen [13]. Selon ce modèle, le paramètre de solubilité tridimensionnel d'un composé dans un polymère se divise en trois termes, caractérisant les interactions de type dispersif (δ_d), de type dipôle (δ_p) et les liaisons hydrogène (δ_h).

De cette façon, il est possible de prévoir l'amplitude du gonflement d'un polymère dans un solvant donné, par le calcul de la "distance" Δ (exprimée en $(cal/cm^3)^{1/2}$) entre les paramètres caractérisant le solvant (indice S) et le polymère (indice P) dans l'espace tridimensionnel défini par les trois types d'interactions principales:

$$\Delta = \sqrt{(\delta_{d,P} - \delta_{d,S})^2 + (\delta_{p,P} - \delta_{p,S})^2 + (\delta_{h,P} - \delta_{h,S})^2} \qquad (I.25)$$

Le solvant est d'autant meilleur pour le polymère que Δ est faible.

Les concepts fondés sur les principes de la thermodynamique développés par Flory et Huggins [14] permettent de prévoir de manière **quantitative** le gonflement d'un polymère amorphe dans un liquide.

Flory et Rehner [15] ont adapté cette théorie pour des échantillons semi-cristallins ou réticulés, en introduisant un terme entropique supplémentaire qui caractérise la déformation des chaînes dans un tel type de réseau lors de son gonflement. Pour un polymère qui gonfle dans un mélange de deux liquides 1 et 2, on exprime l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chacune des deux phases (liquide et polymère). Ceci permet d'aboutir à l'expression suivante pour l'activité du composé 1 dans le polymère :

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1- \phi_1) - \phi_2 \frac{V_2}{V_3} - \phi_3 \frac{V_1}{V_3} + (\chi_{12} \phi_2 + \chi_{13} \phi_3)(\phi_3 + \phi_2)$$

$$- \chi_{23} \phi_2 \phi_3 \frac{V_1}{V_2} + \frac{V_1 \rho_3}{M_c}(1- 2\frac{M_c}{M})(\phi_3^{1/3} - \tfrac{1}{2}\phi_3) \qquad \text{(I.26)}$$

avec:

ϕ_i = fraction volumique du composé "i" dans le polymère

χ_{ij} = paramètre d'interaction binaire entre "i" et "j"

V_i = volume molaire de "i"

ρ_3 = masse volumique du polymère

M = masse molaire du polymère (non réticulé)

M_c = masse molaire moyenne entre deux centres de réticulation

L'expression similaire pour le composé 2 s'obtient par permutation circulaire. Les paramètres d'interaction χ_{13} et χ_{23} sont calculés à partir des cas particuliers des systèmes binaires (polymère+1 et polymère+2). La résolution numérique de (I.26) permet de calculer les fractions volumiques de chaque soluté dans la membrane en fonction des activités en phase liquide.

Les coefficients "χ_{ij}"devraient être constants quelles que soient les activités "a_1" et "a_2", mais il a été démontré expérimentalement qu'ils pouvaient varier avec la concentration ou l'activité du pénétrant dans la phase en contact avec la membrane (par exemple, Takizawa [16] a démontré que ces coefficients subissaient des variations extrêmement importantes dans le cas de l'alcool polyvinylique gonflé dans la vapeur d'eau).

Il est connu que l'absorption d'eau dans les polymères hydrophiles peut donner naissance à des agrégats d'eau auto-associée (en anglais, "clusters") [16, 19, 20]. Dans ce cas, la théorie d'absorption de Zimm-Lundberg [17, 18] pourrait être plus adaptée.

En résumé, pour modéliser l'extraction de composés minoritaires par pervaporation, la loi de Henry (éq. I.17)) est la plus utilisée. Pour généraliser le modèle de transport sur tout le domaine

de concentration en phase liquide, on fait appel le plus souvent [21] au modèle de Flory et Huggins (éq. (I.25)).

Mis à part le modèle de Flory et Huggins et tous les modèles dérivés de celui-ci, il n'existe à présent [30] aucune théorie capable de prévoir le gonflement d'un polymère dans un mélange de liquides.

I.3.2.2 L'étape de diffusion

Une fois que les molécules ont franchi l'interface membrane-solution, elles migrent sous l'effet de la force motrice (le gradient de potentiel chimique), pour se désorber sur la face aval du film sélectif.

L'analyse mathématique du processus de diffusion est basée sur l'hypothèse de proportionnalité entre la vitesse de pénétration d'une substance à travers un matériau et son gradient de concentration selon la direction de migration.

Si les interactions entre les molécules absorbées et la matrice du polymère sont faibles, le coefficient de diffusion "D" est généralement constant dans le matériau. Il ne dépend pas de la concentration locale "c" de l'espèce migrante : la diffusion est appelée Fickienne.

Au contraire, si ces interactions sont fortes, les corps absorbés peuvent avoir un effet plastifiant sur le composé macromoléculaire ; D devient dépendant de la concentration "c" [22]. Les interactions entre les chaînes voisines sont affaiblies, ce qui se traduit globalement par une augmentation de leur mobilité (la température de transition vitreuse est abaissée). Pour modéliser cet effet, on utilise le plus souvent des relations empiriques de type exponentiel, comme la formule (I.20) relative au transport d'un composé unique ou l'équation (I.23) concernant le passage simultané de deux constituants.

Dans la théorie du "volume libre", développée par Fujita [23], le coefficient de diffusion D est relié au volume libre V_f (le seul accessible au passage des molécules) et à la température T, par l'intermèdiaire des constantes A_d et B :

$$D = \mathcal{R}\, T\, A_d \exp\left(-\frac{B}{V_f}\right) \qquad (I.27)$$

En résumé, si la diffusion à travers une membrane de pervaporation n'est pas Fickienne, on considère généralement que les coefficients de diffusion varient exponentiellement avec la concentration dans la membrane.

La diffusion est un processus activé et le coefficient D varie souvent avec la température selon une loi de type Arrhenius.

I.4 Pervaporation de mélanges à miscibilité partielle

Nous avons présenté brièvement les modèles conçus pour décrire le processus de pervaporation. Ils ont été conçus pour le cas où la phase en contact avec la membrane est un liquide **homogène**.

Jusqu'à présent, aucune étude systématique n'a été entreprise sur des mélanges liquides diphasiques en pervaporation. Dans d'autres techniques à base de membranes, comme l'osmose inverse et l'ultrafiltration qui sont utilisées pour séparer des émulsions, la barrière sélective se trouve simultanément en contact avec deux liquides. Il s'agit généralement de concentrer les dispersions à deux phases en extrayant la phase aqueuse des émulsions de type "huile dans eau", à l'aide des barrières sélectives hydrophiles [24, 25]. Le liquide concentré est ensuite réutilisé ou incinéré.

La pervaporation pourrait être utilisée, elle aussi, pour **séparer des liquides diphasiques**, comme les émulsions stables ou les mélanges à décantation très lente (mélanges de liquides de densités très proches).

Par ailleurs, il se peut que certaines condition opératoires conduisent à une **démixtion au cours de la pervaporation** de mélanges homogènes, proches de la limite de solubilité.

Dans un module industriel classique de pervaporation, doté d'une très grande surface de membrane il est très difficile de maintenir des conditions opératoires parfaitement isothermes. En effet, le mélange à fractionner subit une vaporisation partielle à travers la membrane et l'apport thermique nécessaire au changement de phase doit transiter par la charge en circulation. Celle-ci est progressivement refroidie dans le sens de l'écoulement, ce qui donne lieu à des gradients locaux de température dans le module. Dans ces conditions, la pervaporation d'un mélange homogène très proche de la démixtion peut entraîner une séparation de phase par refroidissement local.

La pervaporation de mélanges de plusieurs constituants peut avoir comme conséquence une démixtion dans le module, à cause d'une **variation de température ou de concentration** dans ce dernier.

Considérons le cas pratique sur la figure I.3 : l'extraction sélective du constituant minoritaire B entraîne une séparation de phase. Un cas concret est l'extraction sélective d'éthanol à partir de l'azéotrope du système ternaire eau / éthanol / acétate d'éthyle (température d'ébullition 70, 23°C, composition massique : 9 % eau, 8,4 % éthanol, 82,6 % ester [26]), qui provoque une démixtion

même si l'opération est conduite de manière isotherme. Ce phénomène est accentué par un refroidissement, comme on peut le constater en analysant le diagramme représentatif de ce mélange qui a été porté sur la figure I.3, à deux températures différentes (20°C et 70°C). A 20°C, le point M (azéotrope) se trouve dans la région à deux phases. Lors de la pervaporation d'un tel mélange, une phase riche en eau et appauvrie en éthanol aura tendance à se déposer sur la membrane.

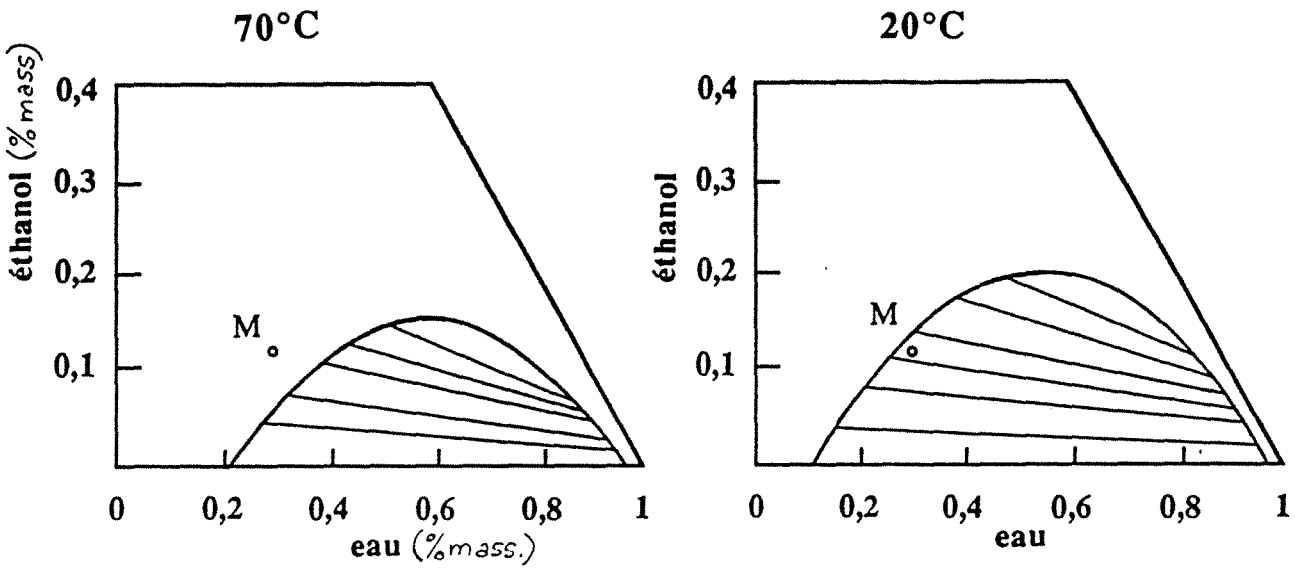


Fig. I.3 *Diagrammes ternaires représentatifs du système eau / éthanol / acétate d'éthyle à deux températures différentes (20°C et 70°C) (tracé d'après [28]). Le point "M" ( ) représente la composition de l'azéotrope (en % massique).*

Une séparation de phase peut intervenir dans un pervaporat initialement homogène qui est le site d'une réaction chimique. Les **réactions équilibrées** produisant de l'eau (comme par ex. l'esterification) peuvent être menées à leur terme en extrayant l'eau par pervaporation [27]. Dans certains cas, la quantité d'eau dans le mélange à séparer peut devenir suffisante pour que celui-ci démixte et ceci d'autant plus que la longueur des chaines des réactifs (l'acide et l'alcool) est grande (ils interagissent moins avec l'eau).

Une autre application du couplage pervaporation-démixtion est le **rajout d'un troisième composé** dans un liquide binaire, de manière à provoquer la séparation de phase qui pourrait faciliter la séparation. Par exemple, le rajout d'un sel dans un mélange eau-alcool réduit sensiblement les solubilités relatives des deux corps et donne naissance à une phase aqueuse riche en sel et une phase organique pauvre en eau et sel (phénomène de relargage). Ce même effet peut aussi être obtenu en rajoutant un hydrocarbure dans un mélange eau-composé organique.

Il existe donc plusieurs cas concrets où une séparation de phase peut avoir lieu dans la charge, lors de la pervaporation, ainsi que d'autres cas où l'on cherchera à pervaporer directement des mélanges hétérogènes.

Donc, pour juger de la faisabilité de ces applications éventuelles, il est important de connaître les principaux paramètres gouvernant la pervaporation de systèmes à démixtion, en particulier le comportement des **deux phases liquides** prises séparement. Au delà des considérations purement économiques directement utilisables, cette étude pourrait apporter des éléments nouveaux sur le mécanisme de transport en pervaporation.

I.5 Conclusion

La pervaporation est une technique de séparation où la force motrice est générée par le gradient d'activité ou de potentiel chimique d'une espèce entre les deux côtés de la membrane. Ce processus comprend trois étapes successives : l'absorption, la diffusion et la désorption. Une hypothèse communément acceptée consiste à postuler l'existence d'un **équilibre thermodynamique** entre le film sélectif et le liquide en contact avec celui-ci, en raison de la relative lenteur de l'étape de diffusion.

Les modèles de transport sont souvent soit complexes, car faisant intervenir des paramètres difficilement accessibles expérimentalement, soit empiriques et restreints à un domaine de concentration intéressant pour des applications pratiques. Il n'existe pas actuellement de modèle universel capable de décrire le transport lors de la pervaporation d'un mélange liquide binaire [29]. La recherche d'une membrane "idéale" pour une séparation donnée nécessite souvent de longs essais répétitifs, parce que la sélectivité d'une membrane est difficile à prévoir, à cause de la complexité du processus d'absorption dans le polymère et de la possibilité d'entraînement réciproque des espèces (couplage de transport).

L'étude de la pervaporation de systèmes à miscibilité partielle, qui n'a encore pas été entreprise de manière systématique, devrait apporter des éclaircissements sur le mécanisme même de la pervaporation.

BIBLIOGRAPHIE

1. H.K. Lonsdale, U. Merten, R.L. Riley, *J. Appl. Pol. Sci.*, **9**, 1341 (1965)

2. J. Néel, P. Aptel, *Entropie*, **104**, 15-24 (1982)

3. R. Rautenbach, R. Albrecht, dans "Membrane processes", J. Willey & Sons (1989)

4. Y.-P. Brun, dans "Procédés de séparation par membrane", Masson (1980)

5. J. Comyn, dans "Polymer Permeability"; Elsevier Applied Science, London & New York, (1988)

6. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**, 405 et **38**, 2265 (1931)

7. O. Kedem, *J. Memb. Sci.*, **47**, 277-284 (1989)

8. P. Aptel, J. Cuny, J. Josefonvicz, G. Morel, J. Néel, *J. Appl. Pol. Sci.*, **18**, 365 (1974)

9. R. François, "Fractionnement des mélanges hydro-organiques par pervaporation à travers des membranes échangeuses d'ions", thèse INPL (1988)

10. Greenlaw, *J. Memb. Sci.*, **2**, 333-348 (1977)

11. R. Rautenbach, *J. Memb. Sci.*, **36** 445-462, (1988)

12. P. Meares, dans "Membrane Separation Processes", chap I, "The physical chemistry of transport and separation by membranes", édité par P. Meares, Elsevier Scientific Publishing Company, 1-38, (1976)

13. C.M. Hansen, *Journal of Paint Technology*, **39**, 104-117 (1967)

14. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941)

15. P.J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512-526 (1943)

16. A. Takizawa, T. Negishi, K. Ishikawa, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **6**, 475-484 (1968)

17. B.H. Zimm, J.L. Lundberg, *J. Physical Chemistry*, **60**, 425-428 (1956)

18. J.L. Lundberg, *Pure and Applied Chemistry*, **31**, 261-281 (1972)

19. A. Cairault, "Mecanismes et cinétiques de sorption de l'eau dans des milieux hygroscopiques gonflants", Thèse INPL, Nancy (1988)

20. T. deV Naylor, "Permeation properties" dans "Comprehensive polymer science" (vol 2), Pergamon Press, 643-668 (1989)

21. M.H.V. Mulder, T. Franken, C.A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **22**, 155-173 (1985)

22. R.B. Long, *I. & E. C. Fondamentals*, **4**, 445, (1965)

23. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 1-47, (1961)

24. S. Sourirajan, T. Matsuura, dans "Reverse Osmosis/Ultrafiltration, Process Principles", National Research Council Canada, Ottawa (1985)

25. M. Cheryan, dans "Ultrafiltration Handbook", Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster (1986)

26. Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, CRC Press (1986)

27. M.O.David, R.Gref, Q.T. Nguyen, J. Néel, *Trans. Ind. Chem. Eng.*, **69**, Part A, 335-340 (1991)

28. J.M. Sorensen, W. Arlt, "Liquid-liquid Equilibrium Data Collection; Binary Systems", Chemistry Data Series, vol. V, Part 1, publié par Dechema, (1979)

29. G.F. Tusel, discours de clôture pour le 4ème Congres International sur la Pervaporation, Fort Lauderdale, USA (1989)

30. "Pervaporation membrane separation processes", édité par R.Y.M Huang, Elsevier (1991)

Chapitre II

PERVAPORATION DE MELANGES PARTIELLEMENT MISCIBLES

Chapitre II

PERVAPORATION DE MELANGES IMPARFAITEMENT MISCIBLES

Nous avons énuméré dans le chapitre I les modèles de transport développés pour expliquer, qualitativement et parfois quantitativement, le processus complexe de pervaporation. Dans ce chapitre, nous testerons la validité de ces modèles dans le cas particulier de la pervaporation des mélanges à séparation de phase, qui ont comme particularité le fait que la membrane peut se trouver simultanément en contact avec deux phases liquides.

Après une étude de la pervaporation à la fois avec des membranes de fabrication industrielle et avec d'autres élaborées au laboratoire, nous passons en revue les principaux facteurs gouvernant la pervaporation de mélanges à miscibilité partielle et orientons en conséquence notre étude.

II.1 La pervaporation de mélanges imparfaitement miscibles

II.1.1 Mélanges liquides binaires à séparation de phase

Dans ce paragraphe, nous rapellons brièvement les caractéristiques principales des mélanges à séparation de phase pour préciser comment leur étude pourrait apporter des informations sur le mécanisme de la pervaporation. Par souci de simplification, nous analysons uniquement le cas des systèmes binaires.

Selon la température du système et l'intensité des forces intermoléculaires (hétérophiles A-B) et d'autoassociation (homophiles A-A et B-B), une solution liquide binaire constituée des corps A et B pourra présenter ou non un phénomène de séparation de phase (ou démixtion).

Qualitativement, il est possible de prévoir si deux corps sont entièrement miscibles ou non. A une température T, l'énergie libre de mélange G_m (égale à l'opposée de l'affinité) est directement reliée à la création d'entropie S_m et l'enthalpie de mélange h_m par la relation:

$$G_m = h_m - T\ S_m \qquad (II.1)$$

Si l'affinité de la dissolution de A dans B est positive, donc si la création d'entropie de mélange S_m excède la variation d'enthalpie de mélange h_m, la miscibilité est complète.

Considérons par exemple le mélange de deux hydrocarbures saturés à l'état liquide. Les interactions entre ces molécules sont faibles et la variation d'enthalpie lors de leur mise en contact est faible. Les deux constituants sont totalement miscibles.

Au contraire, lorsque des interactions fortes existent entre les constituants du mélange, comme c'est le cas pour des liquides polaires, il faut apporter une certaine quantité d'énergie h_m pour rompre les liaisons intermoléculaires dans le liquide polaire et le terme entropique correspondant à la dissolution peut être insuffisant pour compenser le terme enthalpique h_m et rendre l'affinité de la dissolution positive. En conséquence, la dissolution n'est que partielle et donne lieu à la formation de deux phases liquides.

D'après la règle des phases, la variance d'un système à deux constituants et deux phases liquides est égale à deux : à température et pression fixées, la composition de chaque phase du mélange est parfaitement déterminée et reste indépendante du rapport des volumes des deux phases (pour une phase liquide donnée, il existe une seule autre phase en équilibre avec elle).

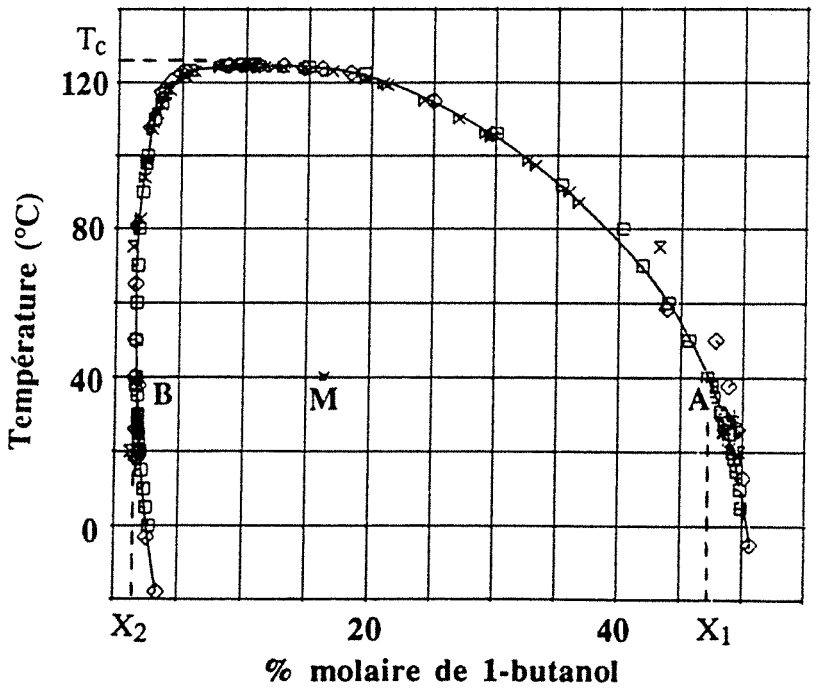


Fig. II.1. Représentation du mélange eau / 1-butanol par un diagramme température-composition (d'après [1]). La zone à deux phases est à l'intérieur de la courbe unissant les points expérimentaux.

Cette propriété rend intéressante la représentation d'un tel système par des diagrammes température-composition. Un exemple est donné par la figure II.1, relative au mélange eau/1-butanol, sur laquelle on peut observer le tracé des limites du domaine à deux phases. A température élevée, la solubilité des deux liquides est complète. Si on abaisse la température, on constate qu'en-dessous de la température T_c appelée température critique de dissolution, le

mélange peut se séparer en deux phases. Par exemple, à 40°C, la phase supérieure aura la composition x_1 et la phase inférieure la composition x_2.

On démontre [2] que si le point M représente la composition globale du mélange, comportant les deux phases 1 et 2 de compositions massiques C_1 et C_2, la masse de la phase 1 (m_1) est proportionnelle au segment $\overline{BM}$ et la masse de la phase 2 (m_2) est proportionnelle à $\overline{AM}$:

$$\frac{m_1}{\overline{AM}} = \frac{m_2}{\overline{BM}} \qquad \text{(II.2)}$$

En toute rigueur, un diagramme température-composition est un tracé isobare. En pratique, il a été démontré que la pression du système n'induisait pas de modifications notables pour les compositions des phases, ce qui est justifié par le fait que la pression n'a pratiquement pas d'influence sur les potentiels chimiques des liquides.

Comme on peut l'observer sur la figure II.1, dans un mélange d'eau et de 1-butanol, une élévation de la température favorise sensiblement la dissolution de l'eau dans le 1-butanol. Il existe aussi quelques systèmes pour lesquels une élévation de température entraîne une diminution des solubilités (par exemple, pour le mélange eau / diéthylamine). Il peut aussi se produire que l'élévation de température favorise la dissolution du constituant (1) dans le constituant (2) et défavorise celle de (2) dans (1), comme pour le système eau / alcool isoamylique [2]. Dans certains cas relativement rares, le domaine à deux phases est fermé et présente de ce fait deux températures critiques de dissolution (cas du mélange binaire eau / nicotine) [3].

II.1.2 Relations thermodynamiques exprimant l'équilibre entre deux phases liquides

Les équations de base qui servent dans toute étude d'équilibre entre deux phases φ et φ'sont de la forme :

$$\mu_i^{\varphi} = \mu_i^{\varphi'} \qquad \text{(II.3)}$$

Elles expriment l'**égalité des potentiels chimiques** μ_i de chacun des constituants "i" dans les deux phases φ et φ'.

Pour le composé "i" dans deux phases liquides en équilibre, les expressions développées du potentiel chimique dans l'équation (II.3) s'écrivent encore :

$$\mu_i^{o,\varphi} + \mathcal{R}T \ln \gamma_i^{\varphi} x_i^{\varphi} + v_i (P - P^*) = \mu_i^{o,\varphi'} + \mathcal{R}T \ln \gamma_i^{\varphi'} x_i^{\varphi'} + v_i (P - P^*) \qquad \text{(II.4)}$$

où $\mu_i^{o,\varphi}$ et $\mu_i^{o,\varphi'}$ sont les potentiels chimiques de référence, "γ_i" sont les coefficients d'activité, "x_i" les fractions molaires de composé "i" dans chaque phase α et β. T et P sont d'une part la température et d'autre part la pression du système. "v_i" est le volume molaire partiel du composé "i" et "P*" est la pression à l'état standard. En prenant comme référence le corps "i" pur à l'état liquide, nous obtenons la relation simple :

$$\gamma_i^{\varphi}\ x_i^{\varphi} = \gamma_i^{\varphi'}\ x_i^{\varphi'} \qquad \text{(II.5)}$$

exprimant l'égalité des **activités** du corps "i" dans les deux phases liquides.

II.1.3 Pervaporation de mélanges incomplètement miscibles

A la lumière des considérations sur les systèmes à miscibilité partielle que nous venons d'énumérer, nous analysons dans ce paragraphe les aspects théoriques de la pervaporation de tels systèmes.

Nous définissons un "cas général", qui correspond au comportement "attendu", d'après les concepts classiques dévéloppés en pervaporation. Ensuite, nous explicitons les "cas particuliers" qui correspondent à d'éventuelles déviations par rapport au "cas général".

II.1.3.1 Cas général

Avant d'étudier le comportement d'une membrane mise en contact simultanément avec deux phases liquides, il convient de connaitre son comportement dans **chacune** de ces phases prises séparément.

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe I.3.1, une des hypothèses de base en pervaporation est de supposer l'existence d'un équilibre thermodynamique entre la membrane et la solution liquide en contact avec celle-ci. Bien sûr, cette notion ne peut pas avoir de sens en présence d'un transport de matière. Il s'agit d'une approximation destinée à faciliter la modélisation du transfert et qui est justifié par le fait que l'étape limitative du processus est la diffusion.

Supposons que la membrane soit placée en contact avec une phase liquide φ ou avec sa phase conjuguée φ'. Nous pouvons alors écrire des relations analogues à (II.3) :

$$\mu_i^{\varphi} = \mu_i^{m} = \mu_i^{\varphi'} \qquad \text{(II.6)}$$

exprimant l'égalité du potentiel chimique du composé "i" dans les deux phases liquides et dans la phase solide (film en polymère, indice "m").

Les flux devraient être identiques en pervaporant l'une ou l'autre des phases considérées, car la force motrice en pervaporation est le gradient de potentiel chimique d'une espèce entre les deux faces de la membrane (cf. § I.3.1). Ceci reste valable dans le cas d'un transport couplé, car dans ce cas aussi, la force motrice de "i" n'est autre qu'une combinaison linéaire des gradients de potentiels chimiques de toutes les espèces absorbées (cf. § I.3.2).

A température et pression donnés, la variance d'un système constitué d'un film en polymère et d'une phase liquide saturée est égale à un. Si le polymère ne se dissout pas dans le liquide et si la composition de la phase liquide reste consatnte au cours de l'absorption (ce qui peut être obtenu en utilisant un excès de liquide), la composition du liquide absorbé devrait être parfaitement déterminée et identique, quelle que soit la phase en équilibre thermodynamique en contact avec le polymère.

Si la membrane est mise en contact simultanément avec les deux phases liquides sous agitation, des transferts de matière ont lieu au niveau de l'interface entre les deux liquides pour compenser les variations de concentration dues à la sorption préférentielle d'un des composés dans la membrane. A l'équilibre, le film gonflé se trouve en contact avec les deux phases liquides, dont la composition dépend uniquement de la température du système. En principe, le polymère devrait absorber une certaine quantité de chaque constituant, indépendante du rapport des volumes des deux phases liquides.

Si le modèle de Flory-Huggins [4] (voir § I.3.2.1) était valable pour le polymère étudié, alors les gonflements partiels de chaque constituant "i" devraient être identiques, quelle que soit la phase dans laquelle est placée la membrane. Dans ce cas, le modèle d'"absorption-diffusion" prévoit que les flux aussi doivent être identiques lors de la pervaporation des deux phases.

Etant donné que la force motrice en pervaporation est le gradient d'activité, la pervaporation isotherme de deux phases en équilibre thermodynamique et de tout mélange de ces phases devrait fournir des flux invariants dans la mesure où la résistance opposée au transfert est la même.

II.1.3.2 Cas particuliers

Toute exception à la régle mentionnée plus haut met en cause l'interprétation "classique" (§ I.3.1) du transport en pervaporation. C'est précisément le cas dans les exemples suivants :

1) Des **facteurs cinétiques** peuvent perturber l'équilibre membrane-solution à séparer. L'établissement du régime stationnaire de pervaporation et de l'équilibre de gonflement de la membrane peuvent être plus ou moins rapides, selon la composition du mélange liquide traité. Ceci ne devrait pas poser de problèmes autres que pratiques et, en laissant s'écouler un intervalle de temps suffisant, on devrait pouvoir mesurer les caractéristiques intrinsèques d'un polymère à l'équilibre.

2) Il se peut qu'un phénomène de **polarisation de concentration** se manifeste au niveau de la face amont de la membrane (en contact avec le liquide). Ce phénomène, directement relié à la concentration en solution de l'espèce préférentiellement perméée, est dû à une agitation insuffisante du mélange liquide. Ainsi, il est possible d'observer une polarisation de concentration uniquement dans la phase liquide pauvre en soluté à extraire. Dans ce cas, il est nécessaire de modéliser la polarisation de concentration, pour pouvoir ensuite déterminer les propriétés intrinsèques de la membrane. Le chapitre III sera consacré à l'analyse de ce phénomène dans un cas précis.

3) Le transport de matière à travers des **membranes microporeuses** n'obéit plus aux modèles de transport présentés dans le chapitre I. Des différences de flux peuvent alors être observées quand on traite par pervaporation deux phases liquides en équilibre thermodynamique. En effet, si le film sélectif possède des interstices formant des chemins préférentiels dans lesquels un écoulement de type convectif peut avoir lieu, le transport cesse d'être déterminé uniquement par les interactions intervenant au niveau moléculaire, qui ne jouent plus alors qu'un rôle secondaire.

Si le rayon moyen des pores est supérieur au rayon de Van Der Waals (taille moléculaire) des espèces migrantes, l'écoulement est du type Hagen-Poisseuille et le flux est proportionnel à la différence de pression entre les deux faces de la membrane et à l'inverse de l'épaisseur de la barrière, avec un facteur de proportionnalité dépendant de la viscosité de la solution, du rayon du pore, de la tortuosité de celui-ci, de la distribution de la taille des pores, etc... [5]. La séparation ne peut être réalisée de manière avantageuse que si la taille des pores est telle qu'un seul composé puisse passer (de préférence, celui qui est minoritaire en solution), ce qui est impossible à envisager pour les mélanges liquides utilisés en pervaporation sans être amené finalement à remettre en question la notion même de "pore".

4) Si le système étudié n'est dans aucun des cas cités plus haut et si la membrane se comporte différement dans deux phases conjuguées, nous pensons que la cause pourrait être une "anomalie" dans le gonflement. Le **processus d'absorption**, décrit dans le paragraphe I.3.2.1, est complexe. La nature du polymère pourrait être profondément affectée durant cette étape. Si la sorption a lieu sur des sites précis et si les interactions entre les molécules sorbées et les chaînes du polymère sont très fortes, l'état du polymère gonflé pourra être différent dans chacune des deux phases liquides en équilibre thermodynamique.

L'analyse faite dans le paragraphe II.1.2.1 est valable si le polymère se comporte comme une "pellicule solvante" (voir modèle de Meares, § I.3.2.1.1). Le gonflement du polymère devrait alors être invariant dans tout le domaine clos de concentration borné par les deux compositions limites des liquides saturés.

Dorénavant, nous nous poserons la question suivante : si le modèle de Flory-Huggins n'est pas valable, est-ce parce qu'il est possible que deux ou plusieurs états de gonflement coexistent, pour une même valeur d'activité en phase liquide ? Quel sera le comportement d'un tel système en pervaporation ? Pour pouvoir y répondre, nous étudierons les interactions au niveau moléculaire dans le polymère (cf. chap. IV).

II.1.4 Travaux antérieurs relatifs à la pervaporation de mélanges incomplètement miscibles

L'étude des systèmes à miscibilité partielle présente un incontestable intéret sur le plan fondamental. Cependant, très peu d'études ont été consacrées à ce sujet [6, 7], et elles concernent uniquement une membrane de fabrication industrielle (GFT) à base d'alcool polyvinylique réticulé.

Y. Chen et col. [6] ont obtenu avec cette membrane des flux partiels d'eau à peu près constants dans la région à deux phases du système eau / méthyl t-butyl éther.

M. Wesslein et col. [7] ont publié des résultats concernant la pervaporation d'autres mélanges à miscibilité partielle (eau / tetrahydrofurane, eau / acétate d'éthyle, eau / butanone et eau / diisopropyl éther) à travers ce même film hydrophile GFT. Les flux partiels d'eau et de composé organiques sont à peu près constants dans la région hétérogène à deux phases. Les quelques inégalités parfois observées aux limites du domaine de miscibilité ont été attribuées à des problèmes reliés à la cinétique de transfert en phase liquide.

Nous chercherons à savoir si ces quelques observations sont bien généralisables à tout autre système en pervaporation. Les échecs des quelques tentatives de vérification de l'égalité des flux produits par un liquide pur et par sa vapeur saturée à travers la même membrane nous laissent penser que le problème n'est pas si simple...

En effet, le problème du comportement d'un film en perméation vis-à-vis de deux phases conjuguées rappelle celui, relativement plus simple, du comportement d'un film mis successivement en contact avec un **liquide pur** puis avec la **vapeur saturée** de celui-ci (activité égale à un), à la même température. Autrement dit, il s'agit de vérifier que la force motrice gouvernant le transport à travers une membrane dense est bien le gradient d'activité. Les études que l'on peut trouver dans la littérature sur ce sujet ne sont cependant pas concluantes.

Michaels et col. [8] montrent que le flux de xylène était environ dix fois plus élevé lorsque le film en polyéthylène utilisé se trouve en contact avec le xylène liquide que lorsqu'il était en contact de la vapeur saturée de ce même composé. Yasuda et col. [9, 10] et Long [11] ont rapporté des résultats expérimentaux qui prouvent, bien au contraire, que les comportements en perméation des deux phases liquide et vapeur à activité égale sont identiques.

Il est intéressant de citer aussi une étude récente entreprise par Pineri et col. [12]. A l'aide de la technique de diffusion des neutrons, ces auteurs ont pu déterminer les profils de concentration de l'eau dans la membrane Nafion (ionomère perfluoré) au cours de la pervaporation. Lorsque la membrane est mise en contact avec la vapeur saturée d'eau, il se produit une brusque chute de concentration en eau dans la membrane à l'interface amont, comparativement à la situation d'équilibre observée au contact de l'eau liquide.

L'intéret des chercheurs pour le comportement d'une même membrane en contact avec des systèmes à activité identique, mais dans des états différents, est justifié par l'aspect fondamental de la question. Il est essentiel de connaître les facteurs responsables de ces différents comportements des couples polymère/pénétrant, car le procédé de pervaporation ne révélera entièrement son potentiel technico-économique que lorsque son mécanisme sera totalement compris et maîtrisé.

II.1.5 Choix des systèmes à étudier

Tout d'abord, nous avons entrepris des essais prospectifs, avec diverses membranes et mélanges à séparation de phase, pour vérifier si une membrane se comporte d'une manière identique quand elle est successivement mise en contact avec l'une puis l'autre des deux phases liquides conjuguées qui s'équilibrent dans un mélange liquide en démixtion, en vue d'identifier d'éventuelles anomalies.

Par la suite, nous avons choisi des couples membrane-liquide parmi les plus caractéristiques. Les systèmes liquides hétérogènes les plus adaptés à notre étude ont été choisis parmi la famille eau / alcools. Par un choix approprié de l'alcool, ces mélanges permettent de faire varier, à volonté, l'ampleur du domaine à deux phases, sans pour autant modifier la nature des interactions (essentiellement par liaisons hydrogène) dans le mélange.

Le 1-butanol est l'alcool non ramifié de plus faible poids moléculaire présentant un phénomène de démixtion avec l'eau. Son domaine de non-miscibilité est relativement peu étendu, comme on peut l'observer sur le diagramme température-composition (fig. II.1). Nous avons choisi aussi le 1-octanol (le premier alcool "gras"), qui lui est beaucoup moins miscible avec l'eau.

Nous avons été amenés à étudier aussi des mélanges entièrement miscibles (eau / éthanol et eau / 1-propanol) pour vérifier la validité de nos conclusions et pour les affiner éventuellement. Le

mélange eau / éthanol, dont la pervaporation à travers divers types de membranes hydrophiles a été amplement étudiée servira de référence pour les comparaisons.

Par ailleurs, il est relativement facile de mettre en oeuvre des membranes hydrophiles ou hydrophobes adéquates pour séparer les mélanges de type eau / alcool. En plus des membranes industrielles, nous avons étudié des films homogènes en alcool polyvinylique, acétate de cellulose et silicone, qui sont des matériaux qui se rapprochent le plus de ceux utilisés à l'échelle industrielle pour ces séparations. Ce sont aussi des polymères faciles à mettre sous forme de films denses, souples et d'épaisseur ajustable.

L'alcool polyvinylique est le principal matériau utilisé pour la déshydratation des mélanges organiques par pervaporation [13]. Ceci justifie l'étude plus approfondie qu'on a entrepris, pour cerner certaines anomalies de comportement de ce polymère en pervaporation, qui sont reliés à sa structure physique fine (ou à son état cristallin).

II.2 Etude expérimentale de la pervaporation de mélanges à séparation de phase

II.2.1 Membranes industrielles

Nous avons testé par pervaporation, dans une première phase d'étude, des membranes de fabrication industrielle, pour vérifier la généralité des conclusions sur les systèmes à miscibilité partielle publiées dans la littérature [6, 7]. Pour cela, nous avons utilisé une membrane hydrophile (mise au point par la firme allemande GFT) et une membrane hydrophobe, fabriquée par Rhône-Poulenc.

Ces films, outre leur remarquable sélectivité, ont l'avantage de présenter une grande homogénéité de fabrication, donc des propriétés reproductibles sur toute leur surface. Cependant, pour répondre à diverses exigences d'ordre industriel, elles sont composées d'une couche sélective (appelée aussi "couche active") déposée sur un support poreux très perméable et mécaniquement résistant. Il n'est donc pas possible d'accéder aux propriétés intrinsèques de solubilité et de diffusion des espèces présentes en solution dans ces membranes, car, même si on arrivait à décoller la couche "active" responsable des propriétés en perméation de ces films, elle serait trop fragile pour ce type de mesures.

II.2.1.1 Membrane hydrophile (GFT)

La membrane composite GFT, particulièrement sélective pour l'eau, est constituée d'une couche en alcool polyvinylique réticulé de 2 à 3 µm d'épaisseur, déposée sur un film en

polyacrylonitrile d'environ 50 µm, lui-même soutenu par un support poreux en polyester épais (plus de 100 µm) qui confère à l'ensemble une bonne résistance mécanique.

Cette membrane a déjà prouvé son efficacité pour extraire l'eau des solvants organiques; elle équipe actuellement les modules industriels de déshydratation par pervaporation [13]. La principale résistance au transfert est concentrée dans la couche "active" en alcool polyvinylique réticulé. Les propriétés de la membrane varient selon le degré de réticulation ; le film commercialisé sous le numéro 1085 et désigné "à haut flux" est plus perméable, mais relativement moins sélectif que le numéro 1108, désigné "haute sélectivité".

Nous n'avons pas pu utiliser le film n° 1085 pour la pervaporation de la phase riche en eau des systèmes eau / composé organique, car ce film gonfle trop dans ce liquide et finit par être localement décollé de son support en polyacrylonitrile. Cet effet a déjà été observé avec des mélanges eau / éthanol à de fortes teneurs en eau [14]. En effet, les deux couches superposées de nature chimique différente (en PVA et en PAN) sont inégalement gonflées. Des tensions apparaissent à leur interface et peuvent engendrer, au cours du temps, des microfissures, comme Q.T. Nguyen et col. [14] l'ont prouvé par une étude en microscopies. La sélectivité chute alors brusquement.

Par contre, le film n° 1108 résiste même à des concentrations élevées en eau pendant des durées de temps raisonnables nécessaires à l'expérience (n'excédant pas cinq heures). Les résultats obtenus en pervaporation avec des mélanges eau / 1-butanol à 31°C, 48°C et 55°C sont présentés sur la figure II.2. La région hétérogène correspondant à deux phases liquides en équilibre est délimitée par des pointillés. Nous avons rapporté uniquement le flux d'eau en fonction de la teneur massique en eau dans le mélange eau / 1-butanol. En effet, le flux de butanol est très faible, le pourcentage en eau dans le pervaporat dépassant 99 %.

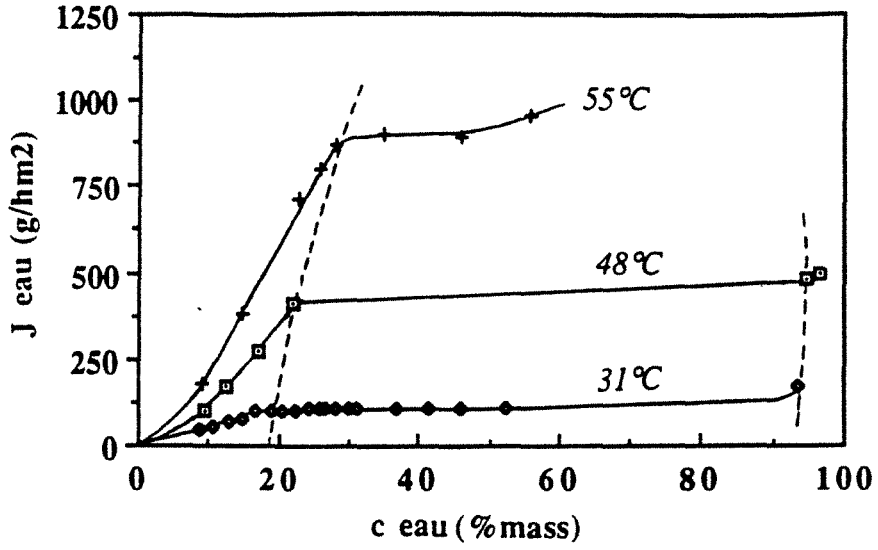


Fig. II.2 *Flux partiels d'eau obtenus lors de la pervaporation de mélanges eau / 1-butanol à travers une membranes GFT (à base d'alcool polyvinylique réticulé). Températures étudiées: 31°C (•), 48°C (▫) et 55°C (+). La zone à deux phases liquides est délimitée par un tracé en pointillé.*

La première conclusion importante qui résulte de l'étude de la figure II.2 est que le flux d'eau est pratiquement identique dans les deux phases conjuguées du système eau / 1-butanol et ne dépend que de la températures du système. Cette conclusion reste valable pour les mélanges hétérogènes de deux phases réalisés en rajoutant des volumes différents de phase aqueuse dans la phase organique.

II.2.1.2 Membrane hydrophobe en silicone

Symétriquement à l'extraction de l'eau à l'aide de la membrane GFT, nous avons extrait sélectivement l'alcool à partir du même système (eau / 1-butanol), avec une membrane hydrophobe en silicone (fabriquée par Rhône-Poulenc). Ce film est aussi une membrane composite : il est composé d'un revêtement en silicone réticulé (couche "active" dense) déposé sur un tissu très perméable, résistant et souple.

Les résultats obtenus en pervaporation, à 40°C (fig. II.3), montrent que le film étudié est sélectif pour le 1-butanol. Dans la zone hétérogène, comprise entre les deux traits en pointillé sur cette figure, les deux flux partiels d'eau (J_{eau}) et de butanol (J_{but}) restent constants.

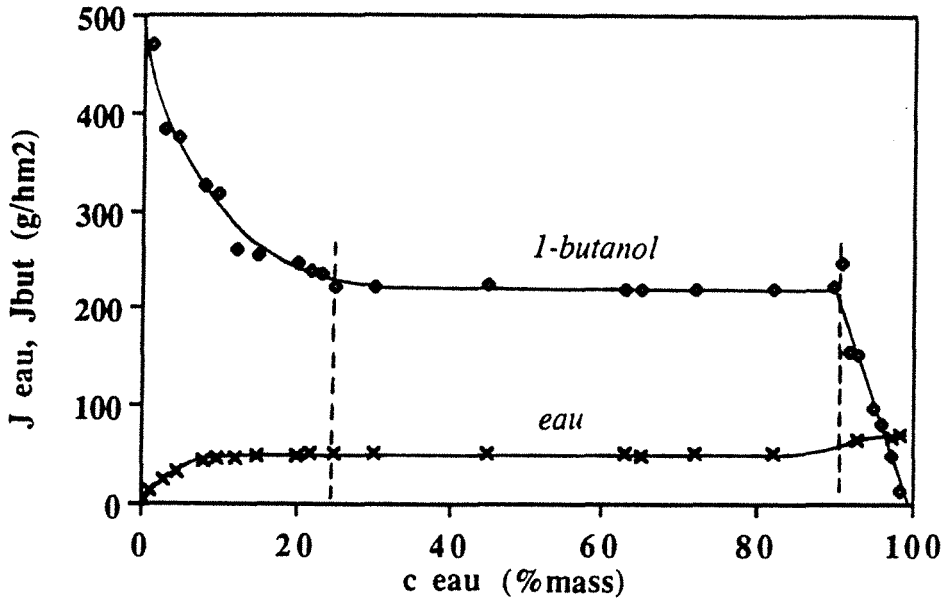


Fig. II.3 *Flux partiels d'eau (J eau, ×) et de 1-butanol (J but, ◆) obtenus lors de la pervaporation de mélanges eau / 1-butanol à 40 °C à travers des membranes en silicone réticulé (Rhone Poulenc). La zone à deux phases liquides est délimitée par un tracé en pointillé.*

En particulier, l'inversion de phase (la phase continue devient la phase dispersée et réciproquement) n'entraîne pas de changement des flux partiels des deux composants. En effet, les points situés à gauche dans la zone hétérogène représentent des mélanges pour lesquels la phase continue est organique et les points à droite représentent le cas inverse (la phase continue est aqueuse). On observe sur la figure II.3 qu'il y a une parfaite continuité entre ces points. L'inversion de phase a été observée à l'aide d'un conductimètre : au moment où la phase continue devient dispersée, il y a une variation brusque de la conductivité (la conductivité de la phase aqueuse étant nettement supérieure à celle de la phase organique).

Nous avons vérifié, à une température différente (égale à 30°C), l'égalité des flux partiels dans les deux phases conjuguées. Sur une moyenne de quatre déterminations successives, nous avons obtenu :

$$\begin{cases} \text{dans la phase organique (20,7 \% massique en eau) : } J_{but} = 142 \text{ g/hm}^2, J_{eau} = 33 \text{ g/hm}^2 \\ \text{dans la phase aqueuse (92,8 \% massique en eau) : } J_{but} = 140 \text{ g/hm}^2, J_{eau} = 33 \text{ g/hm}^2 \end{cases}$$

Ces résultats prouvent que les flux partiels de butanol et d'eau sont remarquablement proches dans les deux phases du système étudié.

Il en est de même pour le mélange eau / 1-octanol, qui a une zone de démixtion plus étendue. A 40°C, nous avons obtenu :

$$\begin{cases} \text{dans la phase aqueuse (99,9 \% massique en eau) : } J_{octanol} = 75 \text{ g/hm}^2,\ J_{eau} = 42 \text{ g/hm}^2 \\ \text{dans la phase organique (4,7 \% massique en eau) : } J_{octanol} = 75 \text{ g/hm}^2,\ J_{eau} = 41 \text{ g/hm}^2 \end{cases}$$

Les flux partiels d'eau et d'alcool sont de nouveau identiques dans les deux phases liquides en équilibre, malgré des différences de compositions encore plus marquées.

II.2.1.3 Mise en évidence d'un "cas particulier"

Nous avons voulu généraliser l'observation réalisée avec la membrane silicone fabriquée par Rhône-Poulenc, en utilisant un autre type de mélange liquide : eau / acétate d'éthyle. Le choix de ce système est justifié par la plus forte affinité que le silicone présente vis-à-vis des esters relativement aux alcools, ce qui a été démontré par le calcul des paramètres d'interaction réalisés à partir des mesures de gonflement dans les liquides correspondants [15].

A 20°C, la barrière sélective en silicone réticulé se comporte cette fois **différemment** par rapport aux deux phases liquides du mélange eau / acétate d'éthyle :

$$\begin{cases} \text{dans la phase aqueuse (92,6 \% massique en eau) : } J_{ester} = 1{,}3 \text{ kg/hm}^2,\ J_{eau} = 28 \text{ g/hm}^2 \\ \text{dans la phase organique (3,2 \% massique en eau) : } J_{ester} = 3{,}5 \text{ kg/hm}^2,\ J_{eau} = 72 \text{ g/hm}^2 \end{cases}$$

Les derniers résultats obtenus avec le système silicone / eau / acétate d'éthyle sont en contradiction avec ceux obtenus avec les autres systèmes étudiés, car des différences importantes entre les flux partiels d'ester et d'eau sont observées. De plus, ces flux sont **reproductibles** : en pervaporant successivement, avec la même membrane, la phase aqueuse puis la phase organique et en répétant plusieurs fois ces cycles de mesure, nous observons chaque fois, pour chacune des deux phases, des flux différenciés mais stables dans le temps et donc caractéristiques du système ternaire : silicone / eau / acétate d'éthyle. L'hypothèse d'un effet cinétique consistant en un retard dans l'atteinte de l'équilibre dans l'une des phases est donc à exclure.

L'ensemble des résultats obtenus avec les mélanges eau / alcools est en accord avec l'analyse du transport, telle qu'on l'a présentée dans le paragraphe II.1.3.1. La membrane se comporte de manière identique quelle que soit la composition du liquide en contact avec celle-ci, à condition que son activité soit la même. La pervaporation apparait comme une opération **invariante** lors du traitement d'un mélange liquide binaire diphasique : le film sélectif libère, avec le même débit, un pervaporat de composition constante pour tout mélange compris dans la zone de démixtion.

Une exception à cette régle mettrait en cause la validité de l'interprétation strictement thermodynamique du transport pervaporatif. Or, nous avons observé qu'une **même membrane** pouvait se comporter **différemment** par rapport aux **deux phases** d'un mélange diphasique, et

cela selon la **nature du mélange** ou plus exactement, selon la force des interactions binaires entre les trois composants du système.

Cette observation nécessite des investigations plus poussées avec des systèmes plus diversifiés.

II.2.2 Membranes fabriquées au laboratoire

Nous avons poursuivi l'étude avec des membranes fabriquées au laboratoire, en alcool polyvinylique, acétate de cellulose et silicone.

Lorsque l'on pervapore des mélanges eau / alcool (1-butanol, 1-octanol) à travers des membranes en alcool polyvinylique non réticulé, les flux transmembranaires issus de la phase aqueuse sont, quelles que soient les conditions opératoires, au moins trois fois supérieurs à ceux obtenus à partir de la phase organique. Les détails de cette étude figurent dans le chapitre V. Cependant, nous tenons à faire état de ces résultats dès maintenant, pour montrer que "**l'exception**" observée avec le système eau / acétate d'éthyle-membrane silicone n'est en fait qu'une conséquence de phénomènes plus complexes que ceux communément admis en pervaporation (chapitre I) et que nous nous proposons d'élucider.

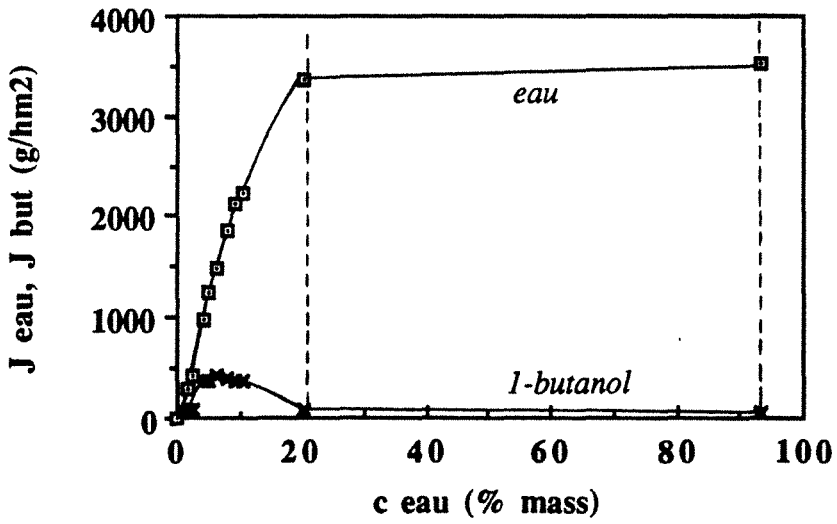


Fig. II.4 *Flux partiels d'eau (▫) et de 1-butanol (×) obtenus lors de la pervaporation à 40°C de mélanges eau / 1-butanol à travers une membrane en acétate de cellulose de 8 µm d'épaisseur. Les limites de la zone de démixtion sont indiquées en pointillé.*

Nous avons fabriqué un autre type de membrane hydrophile, à base d'acétate de cellulose, et nous avons obtenu cette fois des flux identiques lors de la pervaporation de deux phases d'un mélange eau / alcool. Dans ces systèmes, les films en acétate de cellulose présentent, phénomène

de polarisation de concentration mis à part, des flux partiels constants dans les deux phases et dans toute la région de composition intermédiaire située entre ces deux phases (un exemple est donné sur la fig.II.4). D'autres exemples, allant dans le même sens sont présentés dans le chapitre III, lors d'une étude focalisée sur le comportement en pervaporation dans deux phases conjuguées.

II. 2.3 Conclusion sur la pervaporation de mélanges à miscibilité partielle

D'après l'ensemble des résultats obtenus avec des membranes industrielles et fabriquées au laboratoire, il est possible de définir deux comportements en pervaporation de mélanges liquides incomplètement miscibles ;

- une première catégorie regroupe les membranes qui se conforment a l'analyse présentée au § II.1.3.1. ("cas idéal") ;

- une autre catégorie de membranes regroupe les "cas particuliers", c'est à dire les barrières sélectives qui présentent toujours un flux plus élevé vis-à-vis du composé gonflant lorsque celui-ci est majoritaire dans la phase liquide au contact de la membrane.

Pour expliquer la particularité des membranes appartenant à la deuxième catégorie, nous avons décomposé le processus de pervaporation selon le modèle "absorption-diffusion" (voir § I.3.2) et étudié séparément l'influence de chaque étape élémentaire régissant le transfert.

L'absorption est une étape importante (cf. chapitre I), car la connaissance de la composition du système membrane-pénétrants permet de calculer les profils de concentration, ainsi que les flux de chaque composé. Il est évident que si un film gonfle de la même manière dans chacune de deux phases liquides en équilibre, il présentera aussi les mêmes flux partiels lors de la pervaporation de ces phases, si l'étape de diffusion est bien celle qui limite le processus. Selon le modèle d'"absorption-diffusion", il n'y a aucune raison pour qu'un film présente les mêmes flux dans les deux phases, s'il gonfle différemment dans chacune. En conclusion, une étude comparative du **gonflement** dans les deux liquides en équilibre devrait être suffisante pour prévoir le comportement en pervaporation de ces phases, en absence de tout autre phénomène "annexe" comme la polarisation de concentration.

Nous avons caractérisé le comportement en gonflement des deux catégories de membranes définies plus haut à l'aide uniquement des films fabriqués au laboratoire, car, comme nous l'avons déjà précisé, il n'est pas possible d'étudier de cette manière des films industriels.

II.3 Caractérisation du gonflement des films

Le protocole expérimental de mesure du gonflement est décrit dans le paragraphe VI.2. Nous utilisons les mêmes échantillons pour déterminer les équilibres de sorption dans chaque phase, pour éliminer de cette manière les éventuelles différences dues à des hétérogénéités de fabrication.

Le gonflement total "G" d'un film (mesuré dans des conditions isothermes) est défini comme le rapport entre le poids du liquide absorbé et le poids du film sec, m°:

$$G = \frac{m - m^\circ}{m^\circ} \qquad \text{(II.8)}$$

ou "m" représente le poids du film gonflé à l'équilibre.

Nous avons étudié le gonflement des films en acétate de cellulose et en alcool polyvinylique, fabriqués au laboratoire. Chacun de ces polymères appartient à l'une des catégories définies dans la paragraphe II.2.3.

II.3.1 Films en acétate de cellulose

L'étude de l'absorption des films en acétate de cellulose (AC) mis en contact avec le mélange eau/1-butanol (fig. II.5) montre la variation continue des deux gonflements partiels en eau et en butanol, en dehors de la région hétérogène.

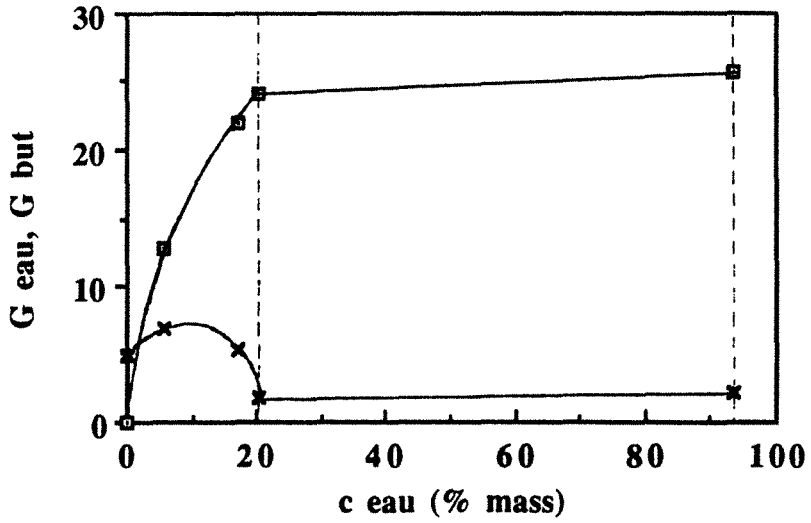


Fig. II.5 *Gonflements partiels en eau (■) et en 1-butanol (✖) de membranes en acétate de cellulose dans des mélanges d'eau et de 1-butanol de compositions différentes, mesurés à 40°C. La zone à deux phases liquides est délimitée par un tracé en pointillé.*

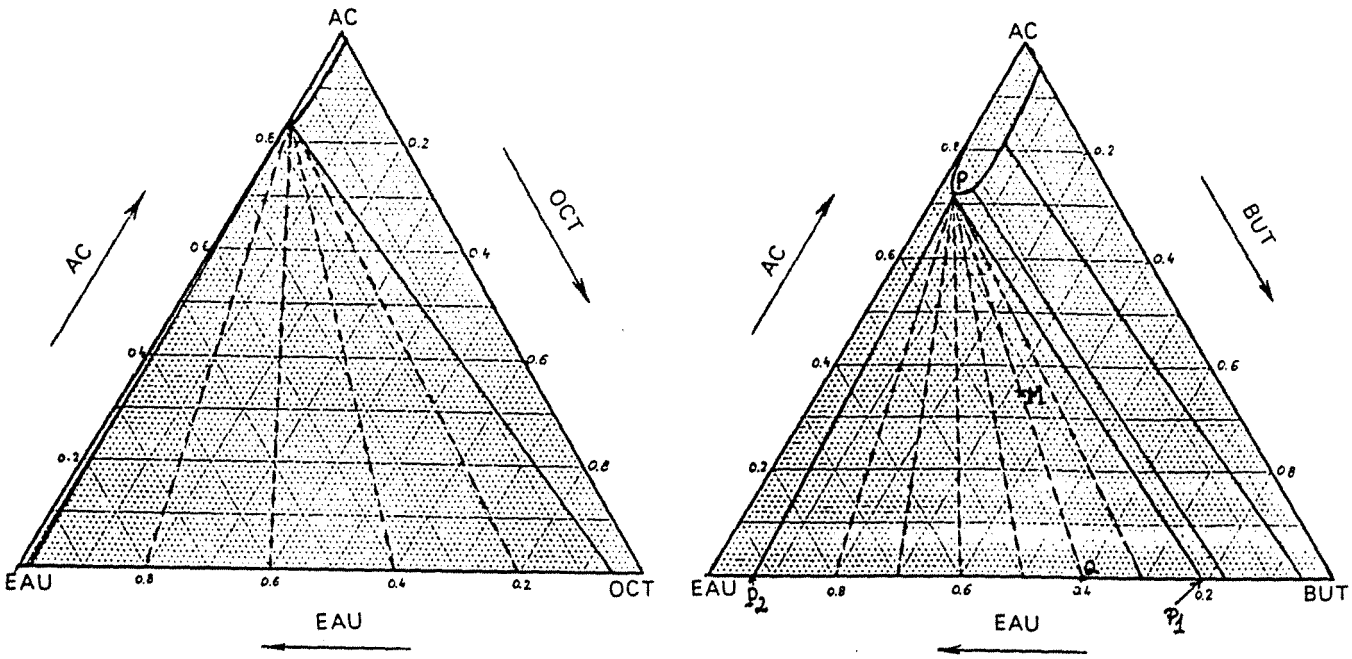


Fig. II.6 *Diagrammes ternaires représentatifs des systèmes acétate de cellulose / eau / 1-butanol et acétate de cellulose / eau / 1-octanol, à 40°C. Les droites en pointillé permettent de déterminer la composition du système dans la région à trois phases (exprimée en % massiques).*

Habituellement, on représente le système constitué par un polymère et un liquide homogène par un diagramme ternaire. Pour le système AC/eau/1-butanol, aux bornes de la région à deux phases liquides, les gonflements partiels de l'acétate de cellulose en eau et butanol sont égaux. Cette propriété (l'égalité du gonflement dans les deux phases) nous a permis de représenter le système polymère / eau / butanol par un diagramme ternaire (fig. II.6).

La zone de coexistence d'une phase liquide (mélange eau / butanol) et d'une phase solide (polymère imbibé de solvant) est représentée par une courbe. Il est possible de décrire parfaitement un système à trois phases (deux phases liquides et une phase solide, correspondant au polymère gonflé) à l'aide de ces diagrammes ternaires. Les droites de conjugaison dans cette zone convergent vers un même point "P", qui représente la composition unique du polymère gonflé. Soit "M" le point qui caractérise la composition d'un système composé d'un film gonflé et de deux phases liquides de compositions P_1 et P_2 dépendant uniquement de la température. Soit "Q" l'intersection de $\overline{PM}$ avec $\overline{P_1 P_2}$.

Le système dont la composition globale est "M" se compose d'un polymère gonflé ("P") et de deux phases liquides de compositions P_1 et P_2, dont les masses correspondantes (m_1 et m_2) vérifient la relation suivante (voir fig. II.6) :

$$\frac{m_1}{P_1Q} = \frac{m_2}{P_2Q} \qquad \text{(II.9)}$$

Ces mêmes considérations restent valable lorsque le polymère (acétate de cellulose) est mis en contact avec le mélange eau / 1-octanol (fig. II.6), car les gonflement partiels du polymère sont égaux dans les deux phases conjuguées.

Le système ternaire constitué de l'acétate de cellulose et des deux solvants (l'eau et l'alcool) est parfaitement déterminé dans les deux cas étudiés et peut être représenté par des diagrammes ternaires triangulaires.

II.3.2 Films en alcool polyvinylique

L'alcool polyvinylique constitue une exception, en ce sens que les gonflements sont inégaux dans deux phases liquides en équilibre. Il n'est plus possible de représenter le système constitué par le polymère, l'eau et l'alcool non entièrement miscible à l'eau par un diagramme ternaire, comme sur la fig. II.6.

Quel que soit le système à séparation de phase étudié dont l'un des composants est **l'eau**, le gonflement des films en alcool polyvinylique est toujours différent dans les deux phases : plus précisément, le polymère absorbe beaucoup plus de matière dans la phase riche en eau que dans la phase pauvre en eau. Ce comportement spécifique se répète, quelle que soit la température ou la nature du composé partiellement miscible à l'eau (voir aussi l'annexe I).

L'alcool polyvinylique est un polymère semicristallin ; lorsqu'on cherche à fabriquer une membrane en ce polymère, on aboutit à un film dont la cristallinité globale est généralement comprise entre 25 et 65 (% volumique) [16 à 18]. Dans le but de déterminer les caractéristiques intrinsèque des phases amorphe et cristalline du polymère, nous avons étudié plus en détails l'effet de la **cristallinité** sur le gonflement des films en alcool polyvinylique dans les deux phases conjuguées des mélanges eau / 1-butanol et eau / 1-octanol (fig. II.7).

Plus le film est cristallin, moins les différences relatives de gonflement dans les phases conjuguées sont importantes. Ceci nous a incité par la suite à approfondir l'étude de la **cristallinité** de ce type de membranes. Il est en effet intéressant de savoir quels changements conformationnels induit le processus de cristallisation sur l'arrangement des chaînes, entraînant ainsi une modification des écarts de gonflement dans deux phases conjuguées. Pour cette raison, les chapitres IV et V seront consacrés à l'étude des films semicristallins en PVA.

Les échantillons pourraient se dissoudre partiellement dans le liquide en contact, ce qui expliquerait les différences de gonflement dans deux phases conjuguées observées sur la fig. II.7. Même si ce phénomène n'est pas détectable expérimentalement (par des pesées des films avant et après sorption), la présence du polymère à l'état de trace dans le liquide devrait changer les activités des composés dans ce liquide et modifier les propriétés de gonflement des films. Cependant, les films fortement cristallins ne peuvent pas se dissoudre facilement [16, 19] et nous

prouverons ceci avec nos échantillons dans le chapitre IV, en mettant en évidence qu'une "réticulation physique" est engendrée par la cristallinité.

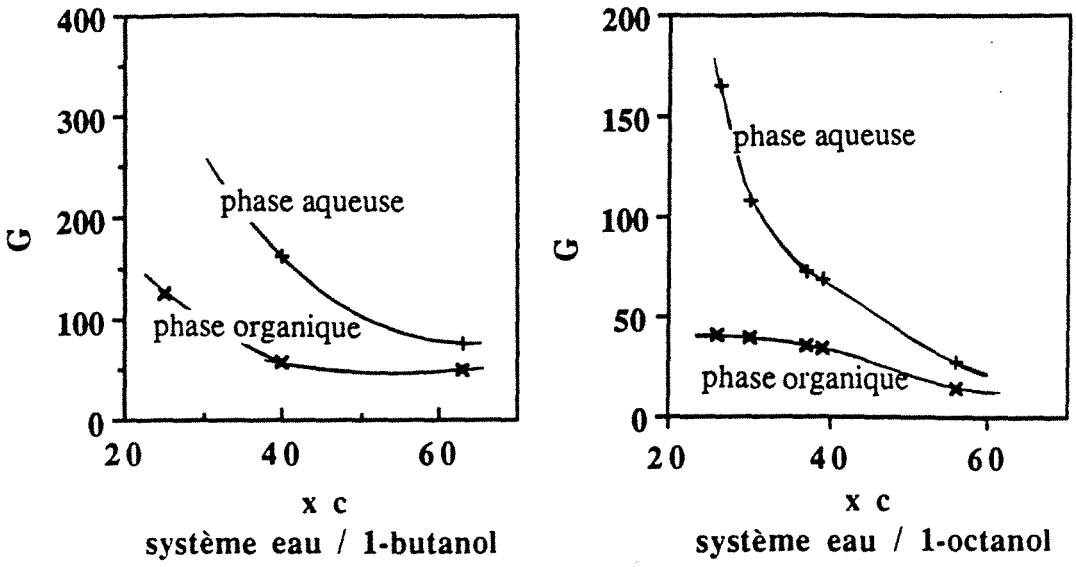


Fig. II.7 *Gonflement à l'équilibre à 40 °C de membranes en PVA de différents taux de cristallinité (xc) dans deux phases conjuguées (organique et aqueuse) des mélanges eau / 1-butanol et eau / 1-octanol (phase aqueuse + ; phase organique ×).*

Les cristallites pourraient être partiellement désagrégées pendant le gonflement des films, dans l'une des phases plus que dans l'autre. Comme nous le verrons dans le chapitre IV, ceci n'a pas lieu dans des films fortement cristallins. De toute façon, même si ce processus avait eu lieu, il serait la **conséquence** du gonflement inégal et non sa cause.

Par conséquent, les différences relatives de gonflement qui subsistent entre les deux phases conjuguées quelle que soit la cristallinité, sont nécessairement dues à une différence de comportement **intrinsèque** des films.

II.3.3 Conclusion sur le gonflement d'un polymère dans des mélanges à miscibilité partielle

Le cas de l'alcool polyvinylique, qui gonfle différemment dans deux phases liquides en équilibre thermodynamique n'est pas une exception. Nous avons regroupé dans l'annexe I plusieurs résultats obtenus en gonflement avec trois polymères différents, dont seul l'alcool polyvinylique est semicristallin.

Dans tous les cas étudiés, lorsqu'un polymère présente des différences de gonflement dans deux phases en équilibre, le liquide contient un **bon agent gonflant** du polymère amorphe et

non réticulé: l'eau pour l'alcool polyvinylique, les composés chlorés et le butanone 2 pour l'acétate de cellulose, les esters et l'hexane pour les films en silicone.

Nous voudrions insister sur le fait que les différences de gonflement existant entre deux phases ne sont pas dues à un effet cinétique. Plus exactement, les valeurs indiquées sur les tableaux sont mesurées après des intervalles de temps suffisants (supérieurs à deux jours), lorsque le poids des échantillons est stable sur trois mesures consécutives.

Une autre hypothèse proposée dans le paragraphe II.1.3.2 pour expliquer les différences de gonflement entre deux phases est l'existence d'une barrière d'énergie à franchir. Soit "P" la phase pauvre en composé préférentiellement absorbé dans la membrane et "R" la phase riche en ce composé. Dans "P" le processus de gonflement pourrait être plus difficile, à cause de la fréquence moins importante des chocs entre le polymère et le composé préférentiellement absorbé dans celui-ci. Un léger chauffage ou une variation de concentration devraient alors permettre au polymère de retrouver le même gonflement dans "P" que dans "R". Par ailleurs, le film fortement gonflé dans "R" devrait conserver son gonflement lorsqu'on l'introduit dans "P". Or, nous avons observé expérimentalement que le poids des échantillons diminuait progressivement dans "P", pour retrouver finalement le même poids que s'ils avaient été plongés dès le début dans cette phase. Nous concluons donc que les différences de gonflement obtenues dans deux phases d'un liquide à miscibilité partielle sont une **caractéristique intrinsèque** d'un système polymère-mélange contenant un bon agent gonflant du polymère et ne résultent pas d'un effet cinétique.

En présence de solvant, le polymère peut gonfler jusqu'à devenir un gel (cf § I.3.2.1) et ne se comporte plus comme une "couche solvatante". Dans un gel, la structure metastable du polymère fortement gonflé et prôche de la dissolution est maintenue grâce à un certain nombre de liens présents dans l'espace (appelés noeuds de réticulation). Dans le polymère, il existe des domaines où en moyenne la densité des chaînes est plus faible et d'autres où elle est plus importante. L'approximation du polymère "homogène" n'est plus vraisemblable, du moins à l'échelle correspondant aux dimensions des chaînes. Cependant, dans les modèles de transport en pervaporation, cette hypothèse n'a pas été prise en compte.

Nous reviendrons sur ces considérations lors de l'étude du cas précis de l'alcool polyvinylique (chapitre IV), en présence de mélanges aqueux.

Il n'est pas possible de modéliser le gonflement de ce polymère dans des solutions aqueuses à l'aide des modèles de Flory-Huggins [20] ou Flory-Rehner [4], car les coefficients d'interaction eau-alcool polyvinylique varient avec l'activité de l'eau [21]. Ces modèles auraient permis de calculer la fraction volumique d'eau dans le polymère qui est l'unique solution des équations citées (la même quelle que soit la phase en contact avec l'alcool polyvinylique). A notre connaissance, il n'existe aucun autre modèle dans la littérature pour prévoir, de façon quantitative, le gonflement d'un polymère dans un liquide **binaire** à partir des coefficients d'interaction croisés dans le

système. Les articles de synthèse les plus récents en pervaporation [22 à 23] ne font d'ailleurs état que des modèles dérivés de ceux de Flory-Huggins.

Nous pensons que l'absorption d'eau dans l'alcool polyvinylique doit engendrer des modifications sur le matériau et que ceci devrait expliquer l'"anomalie" de gonflement dans deux phases conjuguées.

II.4 Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus jusqu'à présent nous permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

- si une membrane gonfle de façon identique dans deux phases conjuguées, elle donne lieu à des flux partiels de pervaporation identiques dans ces deux phases; la réciproque est aussi vraie. L'invariance du système se manifeste:

  - dans les deux phases prises séparément
  - dans la région hétérogène de coexistence de deux liquides
  - à l'inversion de phase

- si un film a une affinité très forte avec un des constituants du mélange en contact (par exemple, si ce composé est un solvant du polymère), on peut s'attendre à ce qu'il gonfle plus dans la phase liquide riche en ce constituant. Le comportement **intrinsèque** du polymère est différent selon qu'il est plongé dans une phase ou dans l'autre. Le flux du composé préférentiellement absorbé est plus élevé dans la phase riche en celui-ci. Dans ce cas, nous pensons que le transport ne peut plus être décrit en tenant uniquement compte des activités (ou les potentiels chimiques) des corps en solution.

Il est essentiel de connaître les facteurs responsables de ces différents comportements des couples polymère/pénétrant. Les quelques déviations observées permettent d'évaluer l'importance de certains phénomènes considérés jusqu'ici comme mineurs en pervaporation, à savoir:

- la polarisation de concentration;
- les modifications induites sur le matériau par le processus d'absorption.

Pour mieux approfondir le mécanisme de transport dans le cas des systèmes à démixtion, nous avons choisi d'étudier plus en détail deux membranes hydrophiles : acétate de cellulose et alcool polyvinylique, mises en contact avec des mélanges à miscibilité partielle (eau /1-butanol et eau/1-octanol). Le premier polymère étudié donne les mêmes flux partiels quelle que soit la phase saturée avec laquelle il est en contact, ce qui n'est pas le cas pour le deuxième.

Fabriquées au laboratoire, ces deux membranes ont l'avantage de pouvoir être réalisées selon des épaisseurs différentes, donc de pouvoir être caractérisées parallèlement en sorption et en pervaporation.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.M. Sorensen, W. Arlt, "Liquid-liquid Equilibrium Data Collection; Binary Systems", Chemistry Data Series, vol. V, Part 1, publié par Dechema, (1979)

2. A.W. Francis, dans "Liquid-Liquid Equilibriums", Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, London (1963)

3. J.S. Rowlinson, dans "Liquids and Liquid Mixtures", publié par Butterworth &Co. (1969)

4. P.J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512-526 (1943)

5. Sun-Tak Hwang, K. Kammermeyer, dans "Techniques of Chemistry", vol VII ("Membranes in separations"), John Wiley & Sons (1985)

6. Y. Chen, M. Wesslein, R.N. Lichtenthaler, "Pervaporation of liquid mixtures through PVA-membranes. New experimental results", Proceedings of the fourth Intern. Conf. on PV processes, 522 (1989)

7. M. Wesslein, A. Heintz, R.N. Lichtenthaler, "Pervaporation of liquid mixtures through PVA-membranes. Study of water containing binary systems with complete and partial miscibility", *J. Memb. Sci.*, 181 (1990)

8. A.S. Michaels, R.F. Baddour, H.L. Bixler, C.Y. Choo, "Conditioned Polyethylene membrane as a permselective membrane", *Ind. Eng. Chem., Process Design*, **1**, 14 (1962)

9. H. Yasuda, V. Stannett, "Liquid versus vapor permeation of water through polymer films", *J. Polym. Sci., B Polymer Letters*, **1**, 289-293 (1963)

10. H. Yasuda, V. Stannett, "Permeation, solution and diffusion of water in some high polymers", *J. Polym. Sci.*, **57**, 907-923 (1962)

11. R.B. Long, "Liquid permeation through plastic films", *Ind. Eng. Chem. Fondam.*, **4**, 445 (1965)

12. M. Pineri, M. Thomas, M.Escoubes, "Pervaporation and permeation of water through a perfluorinated ionomer membrane: determination of the concentration profiles to explain the transport properties", communication au 3e Congrès sur la Pervaporation, Nancy, 1989

13. H.E.A. Brueschke "State of Art in PV", *Proceedings of the Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Ed. R. Bakish, Bakish Mat. Corp., New Jersey, 1-12 (1990)

14. Q.T. Nguyen, A. Maazouz, R. Clément, "Azeotropic points en pervaporation: A physico-chemical phenomenon or an apparent behaviour?", Abstracts of the International Congress on Membranes and Membrane Processes, ICOM, Tokyo, , 572-573, 8-12 juin 1987

15.Nijhuis Thèse de doctorat, Université Twente, Enschede, Hollande (1988)

16. C. A. Finch, dans "Polyvinylalcohol", John Wiley and Sons (1973)

17. J. Elyassini, Thèse INPL "Déshydratation des mélanges eau / éthanol par pervaporation à travers des membranes à base d'alcool polyvinylique", Nancy (1987)

18. Jos W. F. Spitzen, Thèse de Doctorat : "Pervaporation: Membranes and Models for the Dehydration of Ethanol", Hengelo, Hollande, 14 Octobre 1988

19 J. F. Kenney, G. W. Willcockson, "Structure-Property Relationships of Poly(vinyl Alcohol). III. Relationships between Stereoregularity, Cristallinity and Water Resistance in Poly(vinyl Alcohol)" *Journal of Polymer Science: Part A-1*, **4**, 679-698 (1966)

20. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941)

21. A. Takizawa, T. Negishi, K. Ishikawa, *J. Physical Chemistry*, **60**, 425 (1968)

22. M.H.V. Mulder "Thermodynamic principles of pervaporation", dans "Pervaporation membrane separation processes", édité par R.Y.M Huang, Elsevier, 225 (1991)

23. A. Heintz, H. Funke, R.N. Lichtenthaler "Sorption and diffusion in pervaporation membranes", dans "Pervaporation membrane separation processes", édité par R.Y.M Huang, Elsevier, 279 (1991)

24. R.Y.M. Huang, J.W. Rhim, "Separation characteristics of pervaporation membrane separation processes", dans "Pervaporation membrane separation processes", édité par R.Y.M Huang, Elsevier, 111 (1991)

Chapitre III

PERVAPORATION A TRAVERS DES MEMBRANES EN ACETATE DE CELLULOSE

Chapitre III

PERVAPORATION A TRAVERS DES MEMBRANES EN ACETATE DE CELLULOSE

Nous avons étudié dans le chapitre II le gonflement des films en acétate de cellulose dans les deux phases en équilibre thermodynamique issues des systèmes eau/1-butanol et eau/1-octanol ; pour chaque mélange étudié, les gonflements partiels sont identiques, quelle que soit la phase liquide (organique ou aqueuse) dans laquelle a lieu le gonflement.

Dans ces conditions, nous allons montrer que la seule raison pour laquelle on puisse observer des différences de flux de ces phases en pervaporation est la **polarisation de concentration**. Nous analysons en détail ce phénomène dont l'importance est souvent négligée en pervaporation. Grâce au modèle des "résistances en série", nous tiendrons simultanément compte des facteurs hydrodynamiques dans la cellule de pervaporation et des caractéristiques intrinsèques des membranes.

Ceci permettra ensuite d'éliminer l'influence de la polarisation de concentration sur les flux en pervaporation et de pouvoir comparer légitimement les caractéristiques intrinsèques des membranes dans deux phases en équilibre thermodynamique.

III.1 La polarisation de concentration

III.1.1 Conséquences sur le transfert de matière

La polarisation de concentration est un phénomène très général qui survient chaque fois qu'un transport sélectif de matière a lieu à travers une interface. Une couche limite (couche de polarisation ou film liquide) se forme au niveau de cette interface; elle est définie comme la région dans laquelle une variation de concentration a lieu, depuis le sein de la solution jusqu'au niveau de l'interface.

Bien connu en électrochimie où il limite les cinétiques des réactions rédox qui ont lieu au niveau des électrodes, l'importance de ce phénomène est bien moindre lors du transport d'un gaz à travers un matériau dense. Dans ce dernier cas, on considère le plus souvent qu'il n'y a pas de couche limite, car la diffusivité d'un gaz dans la couche de polarisation est très élevée par rapport à sa diffusivité dans le matériau dense.

Il n'en est pas de même en ultrafiltration, technique dans laquelle les espèces retenues sont souvent des macromolécules, caractérisées par des coefficients de diffusion très faibles en phase liquide, donc susceptibles de donner naissance à un phénomène de polarisation de concentration [1]. Plus généralement, dans la plupart des procédés de séparation à base de membranes, le transfert de matière est tributaire des "couches limites" qui se forment de part et d'autre du film sélectif. En ultrafiltration ou en osmose inverse, les résistances additionnelles de ces deux couches altèrent considérablement les performances de ces procédés.

La polarisation de concentration est en général négligée en pervaporation, car on considère que le transfert à travers le polymère dense est l'étape limitante et que la diffusion du composé préférentiellement extrait se fait d'une manière pratiquement instantanée dans le liquide avoisinant la membrane. Ce n'est que relativement récemment que l'attention des chercheurs a été attirée par ce phénomène en pervaporation [2 à 5]. En effet, lorsque le composé à extraire par pervaporation est présent à l'état de trace dans la charge, et lorsque la membrane utilisée est suffisamment perméable et sélective, la polarisation de concentration devient importante [3 à 5] et la résistance de la couche limite contrôle le comportement du système. Ceci a été observé par Psaume [4], lors de l'extraction de trichloroéthylène présent à l'état de trace dans l'eau. Nijhuis [5] a rapporté des conclusions similaires lors de la décontamination par pervaporation de solutions aqueuses contenant des traces de composés organiques. Dans tous les cas étudiés [4, 5], la résistance de la membrane devient même négligeable par rapport à celle, externe, de la couche limite de polarisation : le transfert de matière est pratiquement entièrement tributaire des conditions hydrodynamique dans le module et l'épaiseur de la membrane de pervaporation n'a pratiquement pas d'effet sur le flux de matière qui passe à travers celle-ci.

Le cas général où le transport est simultanément gouverné par les deux résistances (de la membrane et de la couche limite) a été analysé par Côté et Lipski [3]. Cette étude a été appliquée à l'optimisation du matériau membranaire, de l'épaisseur du film et des conditions hydrodynamiques, pour une extraction économiquement intéressante des traces de composés organiques présents dans l'eau [2].

Une autre des applications importantes de la pervaporation est la déshydratation des solvants organiques. Le contenu en eau n'est généralement pas trop faible (concentrations correspondant à des mélanges azéotropiques) et le phénomène de polarisation de concentration est souvent négligé : à cause de la perméabilité relativement faible des membranes denses, la résistance au transfert dans le liquide est souvent minoritaire par rapport à la résistance de la membrane elle-même.

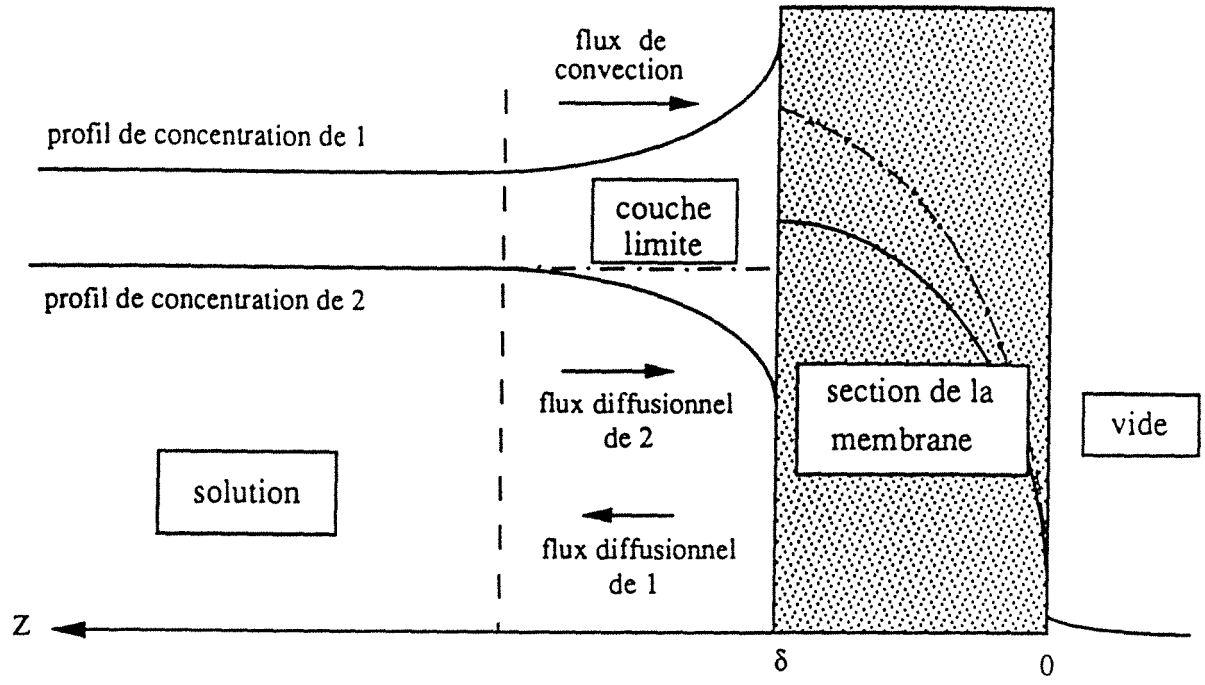


Fig. III.1 *Représentation schématique des profils de concentration dans le cas ou une polarisation de concentration apparait en phase liquide. La frontière de la couche limite (couche de polarisation ou film liquide) est indiquée en pointillé (- - -). Les profils de concentration de l'espèce préférentiellement permeée (2) en absence de polarisation de concentration sont représentés par un trait tireté (_ . _ . _).*

La membrane, comme toute zone de diffusion, est entourée par deux couches limite. A cause d'un apport insuffisant de matière depuis l'un des milieux jusqu'à l'interface entre le liquide et le polymère, on constate en général, depuis l'amont et vers la membrane, une variation plus ou moins importante de la composition du liquide (fig. III.1). Ce phénomène, qui constitue la polarisation de concentration, est une conséquence inéluctable du transport **sélectif**. Le gradient de concentration qui apparaît en phase liquide entraîne, dans tous les cas, une diminution du flux de matière du composé préférentiellement extrait.

Au niveau de l'interface aval, la polarisation de concentration est négligeable, car la diffusion moléculaire, qui tend à aplanir toute dissymétrie de concentration est extrêmement élevée dans un milieux gazeux à très faible pression.

La polarisation de concentration côté amont tend à abaisser le gradient d'activité de l'espèce à diffusion rapide (le soluté) à travers la membrane et à augmenter celui de l'espèce lente. Or, le moteur de la diffusion en pervaporation est le gradient d'activité (cf. chap. I). Il est donc clair que le phénomène de polarisation de concentration influe d'une manière quantitative (par le biais du **flux**) et qualitative (par la **sélectivité**) sur le transport transmembranaire.

L'espèce retenue tend donc à s'accumuler du côté amont de la membrane. Son évacuation se fait par diffusion à travers la couche limite. Symétriquement, l'espèce rapide y est déficitaire : ce déficit ne peut être comblé que par diffusion depuis le noyau turbulent à travers la couche limite.

III.1.2 Le modèle des "résistances en série".

Le modèle des "résistances en série" a déjà été utilisé pour rendre compte de l'effet de la polarisation de concentration sur les flux de composés à l'état de trace en pervaporation [3, 4] et en perméation gazeuse [8]. Dans ce modèle, en régime stationnaire, les couches limites de polarisation de part et d'autre de la membrane sont assimilées à des films ayant une réalité physique, comme la membrane, avec leur propre perméabilité pour chaque composant dans le liquide.

L'équation de base qui sert pour la description du transfert par ce modèle est :

$$R = R_f + R_m + R'_f \qquad \text{(III.1)}$$

Résistance totale	Résistance de la couche limite dans la charge	Résistance de la membrane	Résistance de la couche limite dans le compartiment aval

En pervaporation, la résistance dans le compartiment aval est négligée, ce qui est justifié par les faibles pressions des perméants dans ce compartiment où l'on fait le vide. L'équation (III.1) se réduit alors à :

$$R = R_m + R_f \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{K} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_f} \qquad \text{(III.2)}$$

où k_f, k_m sont respectivement les coefficients de transfert de matière dans le film (couche limite de polarisation) et dans la membrane, et K le coefficient de transfert global.

La résistance R_f peut être calculée à partir des corrélations établies pour divers régimes d'écoulement [9 à 11]. La résistance R_m devrait être calculée, soit dans des conditions où l'on peut négliger la polarisation de concentration, soit par une méthode indépendante.

Le modèle des "résistances en série" est basé sur les hypothèses suivantes :

- en régime permanent, l'équilibre thermodynamique est réalisé à chaque interface (membrane-compartiments amont et aval) ;
- la diffusion a lieu uniquement selon une direction perpendiculaire à la surface de la membrane ;
- l'éventuelle polarisation de température est négligée ;

- les variations de densité du liquide dans la couche limite de polarisation sont négligées ;
- les coefficients de diffusion en phase liquide sont considérés comme constants ;
- l'absorption des divers composants dans la membrane ne modifie pas sa morphologie.

Soit "A" l'espèce préférentiellement extraite par la membrane. En régime stationnaire, il y a égalité des flux "J_A" de "A" dans la couche limite et dans la membrane :

$$J_A = k_f \left(c_A^b - c_A^m\right) = k_m S_A c_A^m = K c_A^b \qquad \text{(III.3)}$$

où "c_A^b" est la concentration en "A" au sein du liquide à séparer et "c_A^m" et la concentration en "A" au niveau de la face amont de la membrane. "S_A", appelé coefficient de solubilité, exprime la proportionnalité entre la teneur en "A" dans le liquide et dans la membrane (la loi de Henry est supposée vérifiée). La concentration de "A" dans le compartiment aval (où se fait le vide) a été négligée par rapport à "c_A^b". Nous avons supposé que la première loi de Fick était vérifiée avec les membranes en acétate de cellulose. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite lors de la pervaporation de mélanges eau/1-octanol.

La cellule de pervaporation utilisée (voir § VI.1.1) permet de faire varier le coefficient "k_f" de transfert de matière dans la couche limite de polarisation. En effet, il a été démontré dans des études similaires en dialyse [6] et en ultrafiltration [7] que "k_f" est correlé à la vitesse d'agitation de la turbine à six pales inclinées :

$$k_f = a\,\omega^{\sigma} \qquad \text{(III.4)}$$

avec un facteur de proportionalité "a" qui dépend de la géométrie de la cellule (diamètre) et des propriétés du liquide (viscosité, coefficients de diffusion). L'exposant "σ" dépend de certaines caractéristiques géométriques de la cellule, en particulier de l'utilisation de chicanes.

Le coefficient "k_m" est égal au rapport entre D et l'épaisseur du film δ. L'expression (III.3) s'écrit, après élimination de "c_A^m" :

$$J_A = \frac{c_A^b}{\frac{1}{a\,\omega^{\sigma}} + \frac{1}{P^*}} \Leftrightarrow J_A = \frac{c_A^b}{\frac{1}{a\,\omega^{\sigma}} + \frac{\delta}{P}} \qquad \text{(III.5)}$$

La relation (III.5) montre que pour une concentration de "A" au sein du liquide c_A^b donnée, le flux J_A peut être augmenté, soit en diminuant l'épaisseur δ de la membrane, soit en augmentant la vitesse d'agitation ω. Le flux maximal J_A^{max} qui peut être obtenu dans le cas "idéal" (absence de toute polarisation de concentration) est égal à :

$$J_A^{max} = \frac{P}{\delta} c_A^b \qquad \text{(III.6)}$$

Cette dernière relation n'est autre que la première loi de Fick.

Une particularité du modèle des "résistances en série" est que, lorsque l'on trace $1/J_A$ en fonction de l'épaisseur δ des films utilisés, on doit obtenir une droite, quelle que soit la vitesse constante d'agitation. En effet, d'après (III.5) :

$$\frac{c_A^b}{J_A} = \frac{\delta}{P} + \frac{1}{a\,\omega^{\sigma}} \qquad \text{(III.7)}$$

$$R = R_m + R_f \qquad \text{(III.8)}$$

Selon l'importance relative des deux termes dans l'expression (III.8), on dira que le transfert est contrôlé par la diffusion dans la couche limite ($R_f >> R_m$) ou par la membrane ($R_m >> R_f$). Nous étudierons successivement ces deux cas, en faisant varier la vitesse d'agitation dans la cellule (en modifiant R_f) et en utilisant des films d'épaisseur variable (en modifiant R_m).

Dans le cas particulier où la membrane est utilisée en pervaporation de l'une ou de l'autre des deux phases liquides en équilibre thermodynamique, les concentrations de A dans le polymère, à l'interface entre la membrane et le liquide (c_A^m) sont identiques quelle que soit la phase en contact avec le film (voir § II.3.1). L'effet du phénomène de polarisation de concentration devrait être négligeable dans la phase riche en composé préférentiellement extrait par la membrane (A), car, même dans le cas d'une mauvaise agitation, la concentration "c_A^b" est trop élevée pour être significativement affectée par l'extraction sélective de "A". Nous allons donc étudier plus en détail l'influence de la polarisation de concentration sur la pervaporation de la phase pauvre en "A".

III.2 Fabrication des membranes en acétate de cellulose

L'acétate de cellulose en poudre (Eastman-Kodak) est acétylé à 39,8 % (contient 2,45 groupements acétyle par unité cellulosique).

La poudre est dissoute à température ambiante dans l'acétone. Les solutions contenant 8 à 10 % (en poids) de polymère sont étalées sur des plaques en verre, à l'aide d'un barreau hélicoïdal. Le solvant est laissé s'évaporer lentement, à température ambiante, pendant 20 minutes. Ensuite, les films sont placés avec leur support dans une étuve à 60°C pendant 30 minutes. Lorsque tout le solvant est évaporé, les films sont décollés et chauffés dans de l'eau distillée à 90°C pendant 30 minutes. L'épaisseur des membranes séchées est mesurée à l'aide d'un micromètre.

III.3 Pervaporation à travers des films en acétate de cellulose

La cellule de pervaporation chicanée, munie d'une turbine à six pales, est décrite dans le paragraphe VI.1.1. Nous avons vérifié que la composition au sein du liquide à séparer restait constante au cours des expériences, en effectuant de temps en temps des prélèvements de la charge. Ces échantillons ont été analysés, soit par chromatographie en phase gazeuse, soit par titration par la méthode de Karl-Fischer.

Nous avons étudié la pervaporation de deux mélanges à séparation de phase (eau/1-butanol et eau/1-octanol).

III.3.1 Pervaporation du mélange eau/1-butanol

Nous avons comparé les flux partiels d'eau et de 1-butanol, dans les deux phases du mélange eau /1-butanol. La figure III.2 présente la variation du flux d'eau obtenu lors de la pervaporation à 42°C avec l'épaisseur δ des membranes en acétate de cellulose.

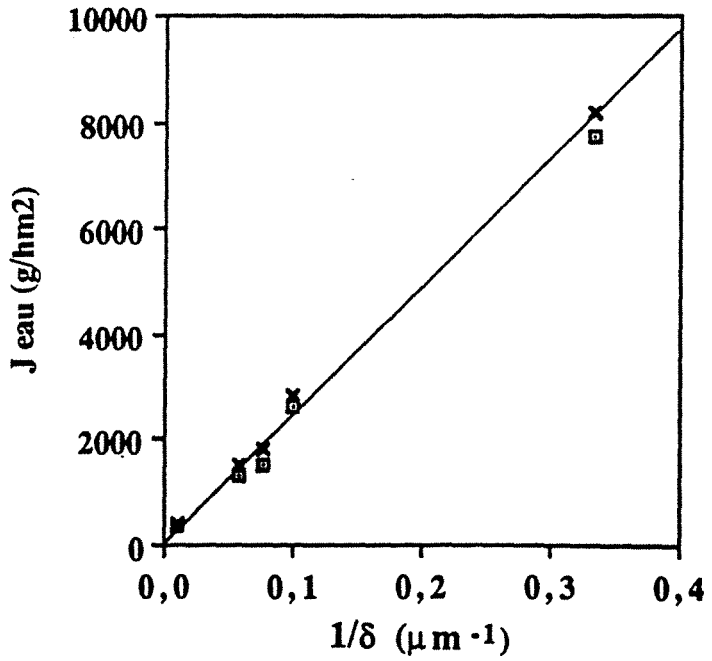


Fig. III.2 *Flux partiels d'eau (J eau) obtenus lors de la pervaporation à 42°C des deux phases en équilibre thermodynamique issues du mélange eau / 1-butanol (la phase organique (▫) contient 21,3 % massique en eau et la phase aqueuse (×) contient 93,4 % massique en eau), avec une vitesse d'agitation égale à 300 rpm et avec des membranes en acétate de cellulose d'épaisseur δ.*

Quelle que soit l'épaisseur du film, le flux d'eau est pratiquement le même dans les deux liquides (fig. III.2). De plus, la composition du perméat reste constante (et égale à 93 +/- 2 % massique en eau) quelle que soit a phase en contact avec la membrane ou son épaisseur.

D'après la rélation (III.6), ceci signifie que la polarisation de concentration reste négligeable dans ce système et avec les conditions de travail indiquées. Ceci pourrait s'expliquer par la teneur relativement importante en eau dans la charge, dans les deux phases étudiées.

Le fait que ce flux soit inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane prouve que ces films sont homogènes quelle que soit leur épaisseur comprise entre 3 et 90 µm . Il est donc possible de calculer la perméabilité intrinsèque de ces films pour l'eau :

$$P = 4{,}5.10^{-7}\ cm^2/s \qquad (III.9)$$

Cette étude a démontré l'égalité des flux partiels obtenus lors de la pervaporation des deux phases conjuguées issues du système eau/1-butanol avec des membranes en acétate de cellulose d'épaisseurs différentes. Ce resultat est en accord avec les expériences de gonflement de ces membranes dans le mélange eau/1-butanol (§ II.3.1, fig II.5). En particulier, les gonflements partiels étaient pratiquement identiques quelle que soit la phase en contact avec le polymère : ceci explique pourquoi les flux partiels sont, eux aussi, identiques dans ces phases.

III.3.2 Pervaporation du mélange eau/1-octanol

III.3.2.1 Mise en évidence du phénomène de polarisation de concentration

Nous avons cherché à généraliser l'observation précédente (égalité des flux dans les deux phases, quelle que soit l'épaisseur de la membrane) en étudiant cette fois le mélange eau/1-octanol, avec une miscibilité plus réduite que le système eau/1-butanol.

Comme précédemment, lors de l'étude de la pervaporation des mélanges eau/1-butanol, nous avons utilisé des membranes d'épaisseurs différentes, et nous avons comparé à vitesse d'agitation constante (160 rpm) les flux d'eau obtenus en pervaporation dans les deux phases.

Les résultats obtenus (fig. III.3) montrent que lors de la pervaporation de la phase aqueuse contenant 99,9 % massique d'eau, le flux d'eau varie linéairement avec l'inverse de l'épaisseur δ du film. Ceci n'est plus le cas lors de la pervaporation de la phase organique contenant seulement 4,7 % massique d'eau. Dans le cas des membranes **très épaisses**, les flux sont pratiquement identiques dans les deux phases. Lorsqu'on utilise des films peu épais, les différences de flux sont très marquées entre les deux liquides. Ceci n'est pas dû à un manque d'homogénéité des

membranes, car nous avons utilisé les mêmes films successivement dans chacune des phases conjuguées.

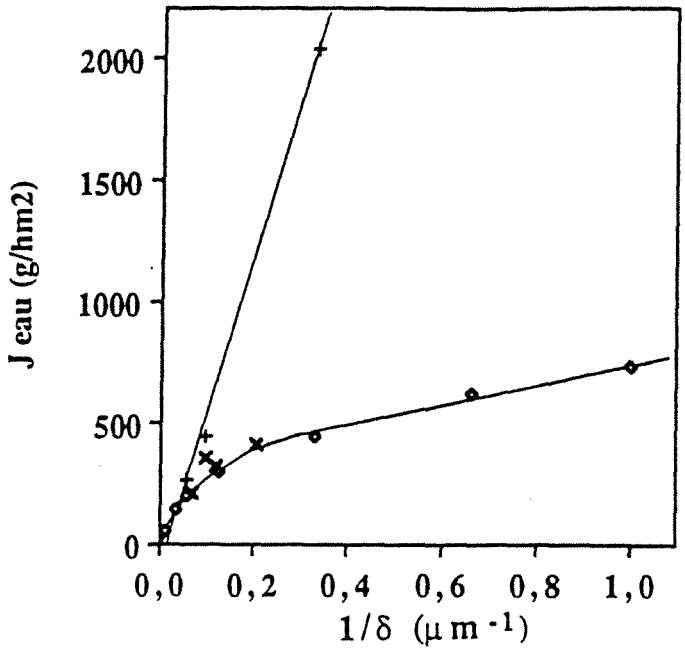


Fig. III.3 *Pervaporation à 40°C, avec une vitesse d'agitation ω de 160 rpm, des deux phases liquides en équilibre thermodynamique issues du mélange eau / 1-octanol. Les flux partiels d'eau (J eau) ont été obtenus avec des membranes en acétate de cellulose d'épaisseur δ successivement utilisées dans la phase organique (•) contenant 4,7 % massique en eau et dans la phase aqueuse (+) contenant 99,9 % massique en eau. Le flux d'eau (×) provient de la superposition de 2 à 4 films d'épaisseur équivalente δ.*

Nous avons superposé plusieurs films très fins et nous avons comparé les flux d'eau obtenus avec ceux résultant de la pervaporation à travers des membranes d'épaisseur équivalente. Dans les deux cas, nous obtenons pratiquement les mêmes flux, ce qui indique une fois de plus que les films sont homogènes. Il existe des cas dans la littérature où les flux ne sont pas inversement proportionnels à l'épaisseur des films [12, 13] ; ceci est attribué à la présence d'une résistance additive au transport situé à la surface des films.

III.3.2.2 Vérification de validité de la première loi de Fick

Le modèle des "résistances en série" tel qu'on l'a décrit dans l'équation (III.5), n'est valable que si le flux d'eau est proportionnel à la concentration en eau dans le liquide juste au voisinage de la membrane. Nous avons vérifié cette hypothèse de base de notre modèle par l'étude de l'influence de la teneur en eau dans la charge et des conditions hydrodynamiques sur le flux d'eau.

La figure III.4 présente les flux d'eau et d'octanol obtenus lors de la pervaporation, à 40°C, de mélanges contenant moins de 4,7 % massique d'eau. Quelle que soit la vitesse d'agitation, le flux d'eau reste proportionnel à la teneur en eau dans la charge. Ceci nous permet d'utiliser par la suite la première loi de Fick pour modéliser le transfert.

La variation du flux de 1-octanol avec la teneur en eau dans la charge est intéressante. En effet, le flux d'octanol augmente d'abord avec la concentration en eau, puis diminue au voisinage de la limite de solubilité de l'eau dans l'octanol (cf. fig. III.4). Le maximum du flux d'octanol apparaît à une teneur en eau dépendant de la vitesse d'agitation.

D'après le modèle des "résistances en série", la valeur maximale du flux d'octanol devrait être indépendante de la vitesse d'agitation et de l'épaisseur de la membrane. Or, les résultats expérimentaux prouvent qu'il y a une augmentation du maximum du flux d'octanol avec la diminution de la vitesse d'agitation. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de polarisation de température (par analogie à la polarisation de concentration, il s'agit d'un gradient de température dans la phase liquide en contact avec la membrane).

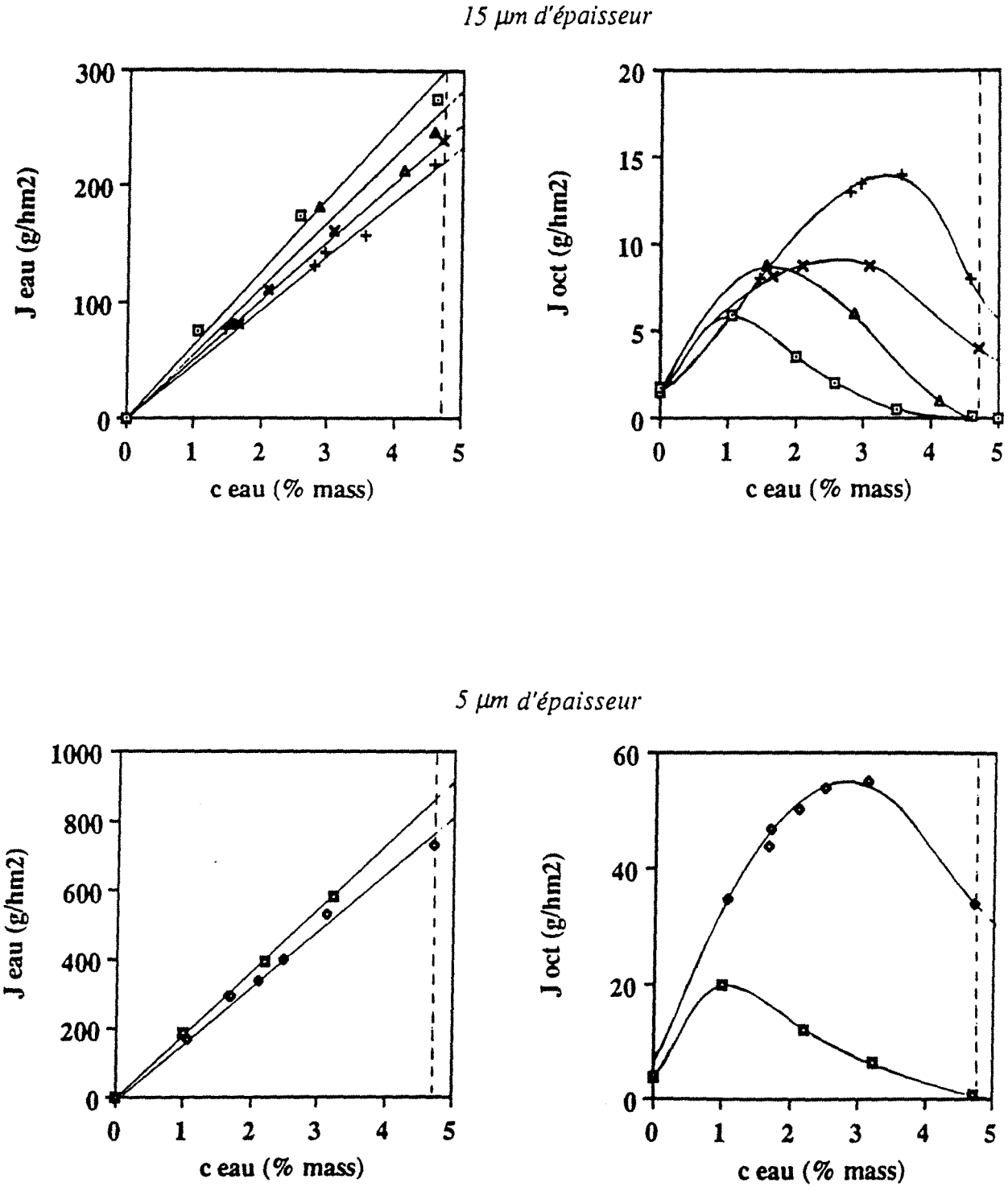


Fig. III.4 *Influence de la composition du mélange eau / 1-octanol et de la vitesse d'agitation ω sur les flux partiels d'eau (J eau) et de 1-octanol (J oct) obtenus lors de la pervaporation à 40°C de mélanges homogènes d'eau et de 1-octanol, à travers deux membranes en acétate de cellulose :*
15 µm d'épaisseur : 200 rpm (+); 480 rpm (×); 950 rpm (▲); 1760 rpm (▫) ;
5 µm d'épaisseur : 370 rpm (◆) ; 1080 rpm (■).
La limite de la zone à deux phases est indiquée en pointillé.

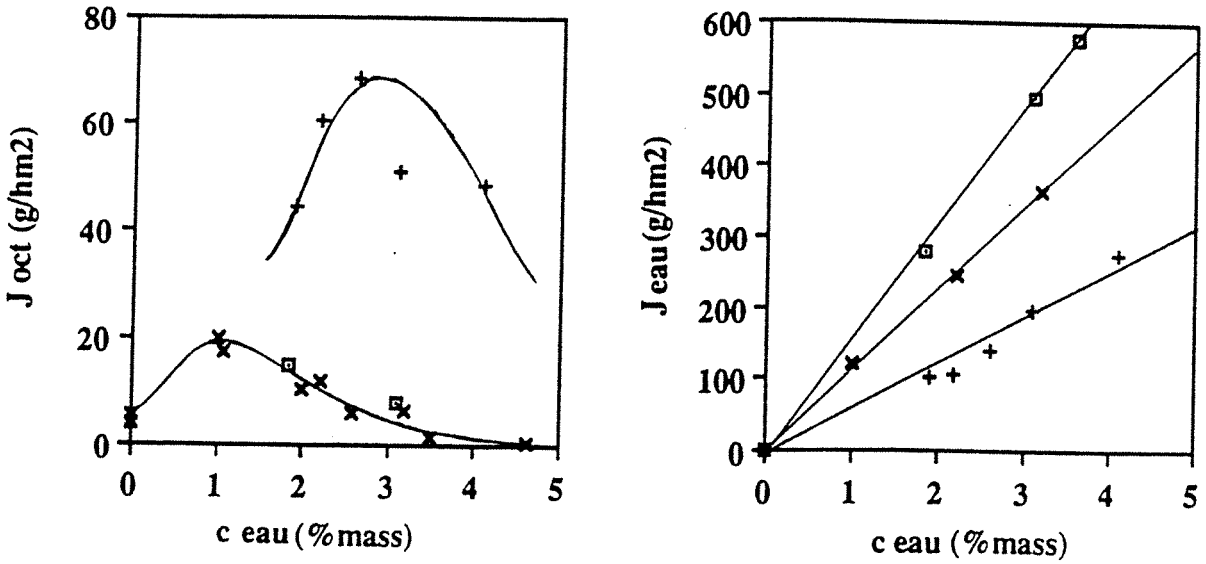


Fig. III.5 *Influence de la température sur les flux partiels d'eau (J eau) et de 1-octanol (J oct) obtenus lors de la pervaporation de mélanges eau / 1-octanol avec une membrane en acétate de cellulose de 7 µm d'épaisseur. La vitesse d'agitation ω a été fixée à 1700 rpm. Températures étudiées : 30°C (+); 40°C (×) et 52°C (⊡).*

Pour mieux comprendre cette observation expérimentale, nous avons effectué une série d'expériences de pervaporation avec un film de 7 µm, à trois températures différentes et dans des conditions hydrodynamiques telles qu'on puisse négliger la polarisation de concentration (vitesse d'agitation ω égale à 1700 rpm). La figure III.5 montre que le flux d'eau augmente linéairement avec la teneur en eau dans la charge. Le flux d'octanol est fortement affecté par la température et diminue lorsque la température augmente. La loi de type Arrhénius qui est généralement utilisée pour rendre compte de l'effet de la température sur les flux [14] n'est pas adaptée pour modéliser le flux d'octanol. Cependant, il est possible d'expliquer qualitativement l'augmentation du flux d'octanol à de faibles vitesses d'agitation, c'est-à-dire dans des conditions de polarisation de concentration sévères. Le transfert de chaleur depuis le sein de la solution jusqu'à la membrane est rendu difficile par l'agitation insuffisante de la charge. L'effet des deux polarisations (de concentration et de température) est indiscernable lorsque le seul paramètre que l'on contrôle est la vitesse d'agitation. Il serait intéressant de connaitre les températures locales dans la membrane, or il est très difficile d'y implanter des sondes de mesure de la température sans perturber le transfert de matière.

Le flux d'eau devrait être affecté, lui aussi, par la polarisation de température, mais l'étude du couplage entre la polarisation de température et la polarisation de concentration est en dehors du but que l'on s'est fixé.

Les résultats présentés dans ce paragraphe prouvent qu'un phénomène de polarisation de concentration apparait lors de la pervaporation de la phase organique issue du mélange eau/1-octanol. A une vitesse d'agitation maintenue constante et pour une membrane d'épaisseur donnée, les flux partiels d'eau sont proportionnels à la teneur en eau au sein du liquide traité par pervaporation. Ceci reste valable dans une gamme de températures comprise entre 30 et 52°C et valide l'une des hypothèses de base du modèle des "résistances en série".

III.3.2.3 Calcul de la perméabilité intrinsèque des membrane en acétate de cellulose

La perméabilité des membranes en acétate de cellulose a été obtenue par trois méthodes différentes :

- en faisant varier l'épaisseur de la membrane, à vitesse d'agitation maintenue constante ;
- en faisant varier la vitesse d'agitation pour une membrane d'épaisseur donnée ;
- en faisant varier la vitesse d'agitation et l'épaisseur des membranes.

La confrontation des résultats obtenus par ces méthodes permettra de tester le modèle des "résistances en série" et de calculer la **perméabilité intrinsèque** de l'acétate de cellulose à l'eau.

III.3.2.2.1 Variation de l'épaisseur de la membrane, à vitesse d'agitation constante

La perméabilité "P" d'une membrane peut être obtenue directement à partir d'une série d'expériences effectuées dans des conditions hydrodynamiques identiques. Reprenons les résultats indiqués sur la figure III.3, concernant la pervaporation de la phase organique, avec une vitesse d'agitation de 160 rpm. Le tracé de J_{eau} *versus* $1/\delta$ est une courbe concave, tandis que le tracé de $1/J_{eau}$ *versus* δ est une droite dont l'intersection avec l'ordonnée fournit la résistance du film de polarisation et dont la pente permet de calculer "P" (cf. fig. III.6). Ceci est en accord avec le modèle des "résistances en série" (voir éq. (III.7) et (III.8)).

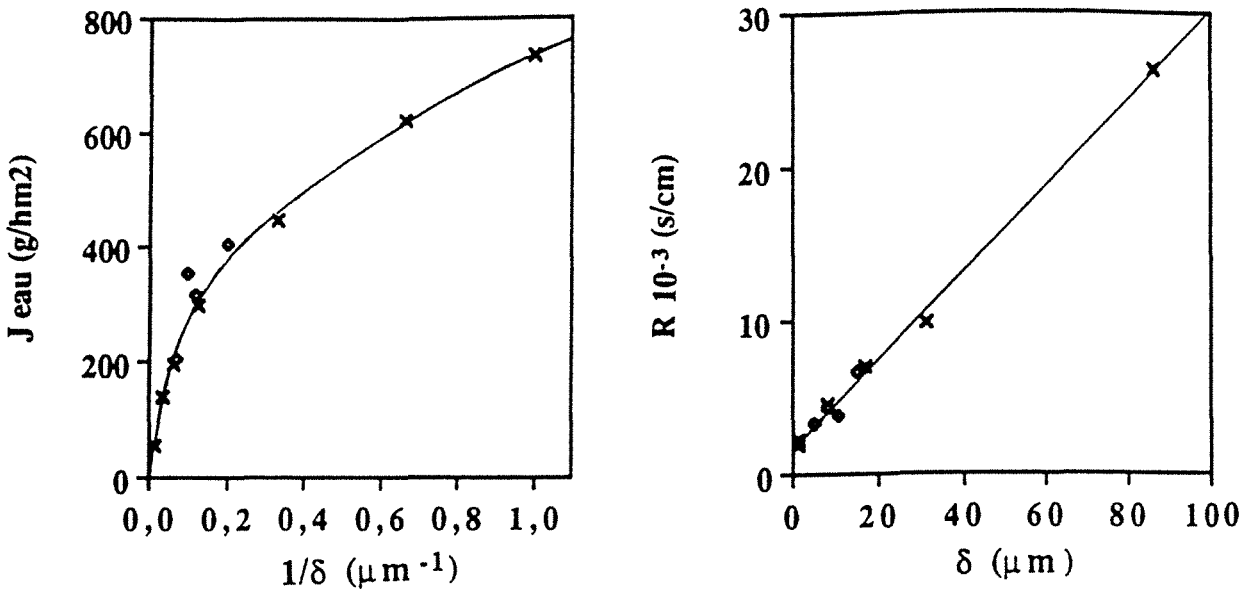


Fig. III.6 *Flux partiels d'eau (J eau) obtenus lors de la pervaporation à 40°C de la phase organique issue du mélange eau / 1-octanol (4,7 % massique en eau). Représentation de J eau en fonction de l'inverse de l'épaisseur δ des membranes en acétate de cellulose utilisées et de la résistence totale au transfert R en fonction de δ. Etude de membranes uniques (×) et de superpositions de plusieurs films (•).*

La valeur de perméabilité obtenue directement à partir de la pente de la droite $1/J_{eau}$ *versus* δ est : $P = 4{,}3.10^{-7}$ cm^2/s.

III.3.2.2.2 Variation de la vitesse d'agitation pour une membrane d'épaisseur donnée

Une deuxième méthode de calcul de la perméabilité consiste à étudier la variation du flux d'eau en fonction de la vitesse d'agitation, pour une membrane d'épaisseur donnée.

Pour cela, nous avons utilisé une membrane de très faible épaisseur (égale à 0,5 μm), comme celles qui équipent généralement les modules industriels de pervaporation. La figure III.7 permet d'observer la variation très accentuée du flux d'eau J_{eau} obtenu lors de la pervaporation de la phase organique avec la vitesse d'agitation ω. La perméabilité intrinsèque P de la membrane ainsi que l'expression numérique réliant le coefficient de transfert de matière k_f dans la couche limite de polarisation à la vitesse d'agitation ω, peuvent être calculés par optimisation à l'aide de l'équation (III.5) :

$$P = 2{,}2.10^{-7} \ (cm^2/s)$$

$$k_f = 2{,}2.10^{-5} \ \omega^{0{,}63} \ (cm/s)$$

La valeur de "P" est inférieure à celle obtenue auparavant (§ III.3.2.2.1) par la méthode de la variation de l'épaisseur des membranes. Ceci est dû aux imprécisions de mesure de l'épaisseur d'un film aussi fin, à l'aide du micromètre. Malgré la faible épaisseur de la membrane, celle-ci garde ses propriétés de perméation invariantes au cours de la pervaporation. En effet, on observe sur la figure III.7 que l'ordre dans lequel ont été obtenus les points expérimentaux n'a aucune importance.

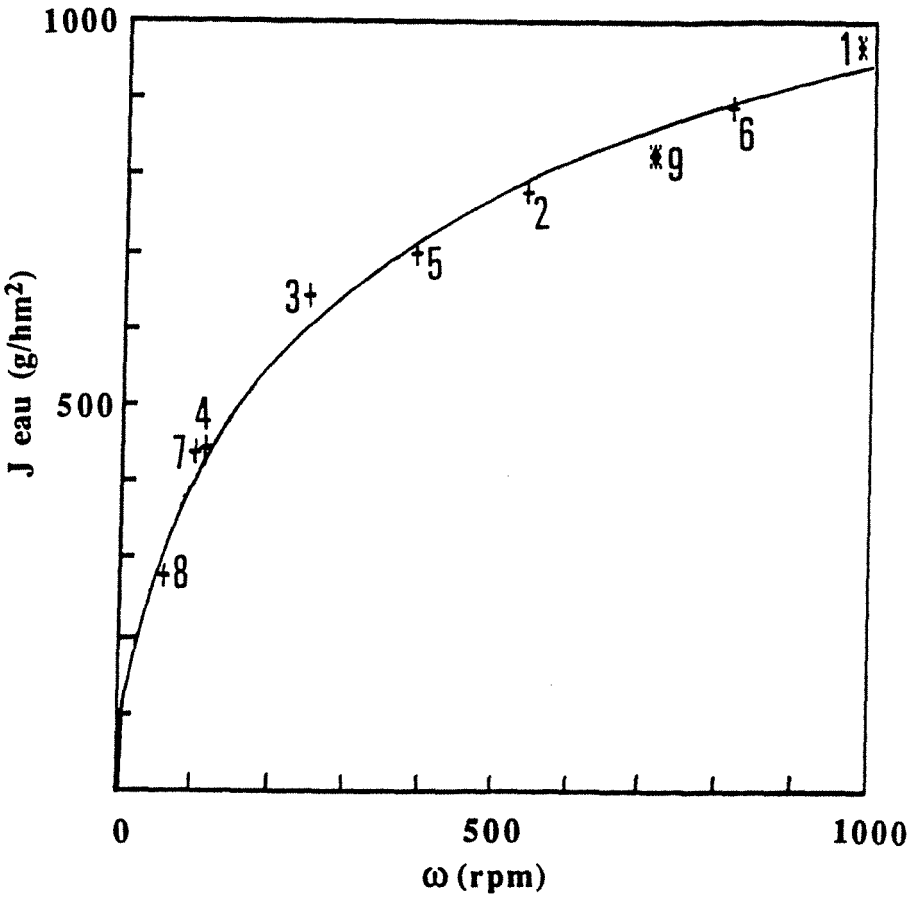


Fig. III.7 *Influence de la vitesse d'agitation ω sur les flux partiels d'eau (J eau) obtenus lors de la pervaporation à 40°C de la phase organique du mélange eau / 1-octanol contenant 4,7 % massique en eau, à travers une membrane en acétate de cellulose de 0,5 µm d'épaisseur. Les numéros sur la figure indiquent l'ordre dans lequel nous avons effectué les expériences.*

III.3.2.2.3 Variation de la vitesse d'agitation et de l'épaisseur des membranes

Cette methode consiste à faire varier, pour une série de membranes la vitesse d'agitation. La figure III.8 présente les résultats obtenus lors de la pervaporation de la phase organique issue du système eau/1-octanol avec des membranes de quatre épaisseurs différentes et avec des vitesses d'agitation comprises entre 50 et 2200 rpm.

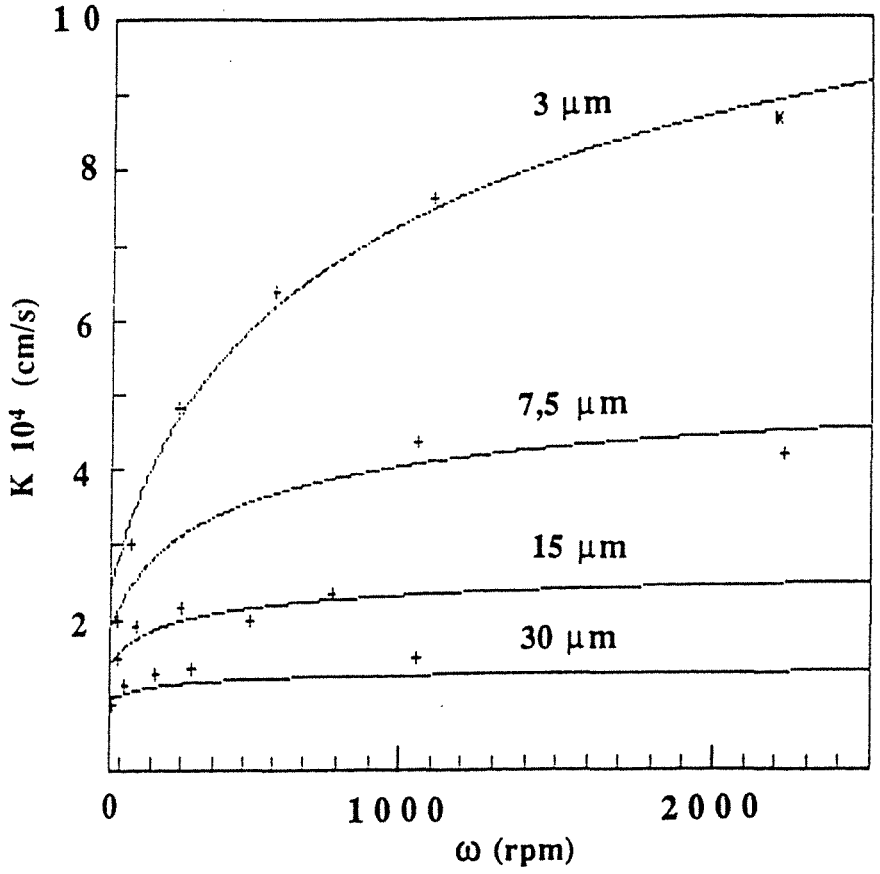


Fig. III.8 *Influence de la vitesse d'agitation ω sur le coefficient global de transfert de matière K (proportionnel à J eau). Pervaporation à 40°C de la phase organique du mélange eau / 1-octanol (4,7% mass en eau), avec des membranes en acétate de cellulose de quatre épaisseurs δ différentes.*

La figure III.8 montre que plus les films sont épais, moins l'effet de la polarisation de concentration est marqué. Les traits en continu représentent le résultat de l'optimisation simultanée des valeurs expérimentales par l'équation (III.5) : il y a une bonne corrélation entre ces valeurs et le modèle des "résistances en série". Nous avons calculé de cette manière la perméabilité intrinsèque des films P pour l'eau et l'expression du coefficient de transfert de matière dans la couche limite k_f :

$$P = 4{,}1.10^{-7}\ (cm^2/s)$$

$$k_f = 2.10^{-5}\ \omega^{0{,}63}\ (cm/s)$$

Nous avons obtenu une valeur unique de perméabilité des membranes quelle que soit leur épaisseur. Ceci montre que le modèle des "résistances en série" peut être utilisé pour décrire les variations de flux de l'eau en fonction des conditions hydrodynamiques dans la cellule et en fonction des caractéristiques intrinsèques des films (perméabilité). La valeur de l'exposant "σ", (égale à 0,63), correspond aux valeurs trouvées dans la littérature (entre 0,6 et 0,65) et qui ont été obtenues en ultrafiltration et en dialyse avec des cellules chicanées munies d'une turbine à six pales [6, 7].

La valeur de la perméabilité "P" est en accord avec celle obtenue par la méthode de la variation de l'épaisseur des membranes, à vitesse d'agitation constante (l'écart est inférieur à 10% entre ces deux valeurs). Le modèle des résistancences-en-séries est bien adapté à notre système. Si la valeur de "P" obtenue avec un film très fin est différente (cf. § III.3.2.2.2), nous pensons que ceci est dû à l'imprécision très grande sur l'épaisseur de cette membrane.

Par conséquent, nous utiliserons dans l'étude qui suit la valeur de "P" obtenue en faisant la moyenne des deux valeurs cohérentes de perméabilité obtenues par deux méthodes indépendantes :

$$P = 4{,}2.10^{-7}\ (cm^2/s)$$

III.3.2.4 Comparaison des flux dans deux phases conjuguées.

Nous avons obtenu une valeur de la perméabilité intrinsèque pour l'eau (en absence de polarisation de concentration) des membranes en acétate de cellulose, ce qui nous permet maintenant de comparer légitimement les flux des films dans deux phases conjuguées issues du système eau/1-octanol.

La polarisation de concentration ne jouait un rôle important que dans la phase pauvre en eau (la phase organique). La figure III.9 montre qu'en absence de polarisation de concentration, le flux d'eau est pratiquement le même dans les deux phases conjuguées (aqueuse et organique) et cela quelle que soit l'épaisseur de la membrane.

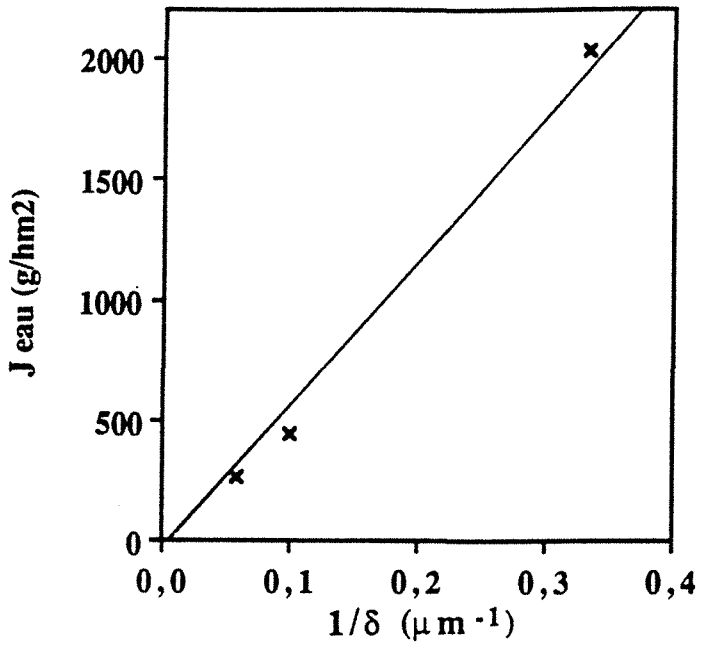


Fig. III.9 *Comparaison des flux partiels d'eau (J eau) obtenus lors de la pervaporation à 40°C des deux phases liquides en équilibre thermodynamique du mélange eau / 1-octanol avec des membranes en acétate de cellulose d'épaisseurs δ différentes, dans des conditions où on élimine l'effet de la polarisation de concentration. Résultats expérimentaux de la pervaporation de la phase aqueuse (×) et droite calculée en absence de polarisation de concentration.*

Ceci nous incite à proposer une quatrième méthode de calcul de la perméabilité pour l'eau des films en acétate de cellulose. En sachant que les flux sont identiques quelle que soit la phase en contact avec la membrane, il suffirait d'une seule mesure de flux dans la phase aqueuse pour déduire la valeur "idéale" de flux dans la phase organique susceptible d'aboutir à un phénomène de polarisation de concentration. Cette méthode pourrait être appliquée à d'autres systèmes à démixtion.

III.4 Conclusion

Nous avons montré que l'effet de la polarisation de concentration pouvait être très important, même dans des conditions où on le néglige généralement (teneurs en composé préférentiellement extrait relativement élevés). Plus la membrane est fine, plus la polarisation de concentration est élevée. Le flux de ce composé et la sélectivité sont nettement diminués. Dans le cas particulier des membranes en acétate de cellulose, nous avons montré que le modèle simple des "résistances en série" peut être utilisé avec succès pour calculer la perméabilité intrinsèque des membranes.

Lorsqu'on tient compte dans les calculs de l'effet de la polarisation de concentration, les flux d'eau sont identiques dans les deux phases en équilibre thermodynamique quelle que soit l'épaisseur de la membrane. Ceci est un phénomène attendu, car les membranes en acétate de cellulose gonflent de la même manière quelle que soit la phase en équilibre thermodynamique issue d'un des systèmes eau/1-butanol ou eau/1-octanol. La polarisation de concentration est l'unique raison des éventuelles différences de flux .

Le lecteur intéressé par le mécanisme de transport à travers des membranes en acétate de cellulose trouvera une étude plus complète, dans l'annexe II, qui rassemble des résultats obtenus en pervaporation et en gonflement de ces films, dans des liquides entièrement miscibles. Dans l'annexe III nous avons aussi apporté quelques renseignements complémentaires sur le modèle des résistances en séries, en particulier sur l'influence de la polarisation de concentration sur la sélectivité en pervaporation.

Cette étude a été focalisée sur le comportement en pervaporation dans deux phases en équilibre thermodynamique entre elles. Il nous a permis de déduire qu'au moins pour les membranes étudiées, le comportement "idéal" était bien suivi, c'est à dire que les flux étaient égaux dans ces phases, en l'absence de polarisation de concentration. Dans ce qui suit, nous étudierons en détail un autre type de membrane, à base d'alcool polyvinylique, pour lesquelles, même en absence de polarisation de concentration, les flux ne sont pas égaux dans deux phases conjuguées.

BIBLIOGRAPHIE

1.. R. Rautenbach, R. Albrecht, dans "Membrane processes", J. Willey & Sons (1989)

2. J.W.F. Spitzen *"Pervaporation ; membranes and models for the dehydration of ethanol"* (chapitre 6), Thèse de doctorat, Université Twente, Enschede, Hollande (1988)

3. P.Côté, C. Lipski, *Proceedings of the 3rd International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Bakish Materials Corp., Englewood, USA, 449 (1988)

4. R.Psaume, P.Aptel, Y.Aurelle, J.C.Mora, J.L. Bersillon, *J. Memb. Sci.*, **36**, 373 (1988)

5. H. Nijhuis, thèse de doctorat, Université Twente, Enschede, Hollande (1988)

6. K.A. Smith, C.K. Colton, E.W. Merill, L.B. Evans, Chem. Eng. Symp. Series, n°84, **64**, 45 (1968)

7. C.K. Colton, thèse de doctorat, MIT, Dept. de génie chimique (1969)

8. S.T. Hwang, T.E.S. Tang, K. Kammermeyer, dans "Permselective Membranes", édité par C.E. Rogers, New York, USA, 1 (1971)

9. R. Rautenbach, R. Albrecht, dans "Membrane Processes", John Willey & Sons (1989)

10. P. Meares, dans "Membrane Separation Processes", Elsevier Publishing Comp., 130-135 (1976)

11. J.-P. Brun, dans "Procédés de séparation par membranes", Ed. Masson, 50-60 (1989)

12. A. Maazouz, thèse INPL, Nancy (1987)

13. J.W.F. Spitzen, G.K. Koops, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, *Proceedings of the 3rd International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Bakish Materials Corp., Englewood, USA, 252 (1988)

14. P. Aptel, J. Cuny, J. Josefonvicz, G. Morel, J. Néel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 351 (1974)

Chapitre IV

PROPRIETES PHYSIQUES DES MEMBRANES SEMI - CRISTALLINES EN ALCOOL POLYVINYLIQUE

Chapitre IV

PROPRIETES PHYSIQUES DE MEMBRANES SEMI-CRISTALLINES EN ALCOOL POLYVINYLIQUE

L'alcool polyvinylique (PVA) a une forte tendance à cristalliser lorsqu'il est chauffé à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse [1 à 3]. Par conséquent, l'élaboration de membranes en PVA conduit généralement à l'obtention de pellicules semicristallines [4 à 7]. Il est donc utile de connaitre l'influence exercée par la partie cristalline de ce polymère sur ses propriétés de transport, en particulier sur son gonflement dans un mélange liquide. Réciproquement, il est important de savoir dans quelle mesure l'absorption de solutés peut perturber l'organisation cristalline.

Nous avons fabriqué des films de cristallinité variable et mesurée par deux méthodes différentes (densimétrie et spectroscopie Infra-Rouge (IR)). L'effet de l'absorption d'eau sur la cristallinité globale de ces échantillons a été étudié par diffraction aux rayons X et IR. Ensuite, nous avons cherché à caractériser plus finement les interactions entre l'eau absorbé par le PVA semicristallin et les chaînes de celui-ci (à l'aide de deux techniques différentes, la calorimétrie différentielle (DSC) et l'analyse différentielle mécanique et thermique, (DMTA)). La DMTA a été utilisée pour la détermination de la température de transition vitreuse des films gonflés.

Nous avons cherché à généraliser les observations faites, en étudiant le comportement des films en PVA gonflés dans des mélanges eau-alcool (éthanol, 1-butanol et 1-octanol). Le cas particulier du gonflement du polymère alternativement étudié dans deux phases liquides en équilibre thermodynamique a été abordé en dernier.

IV.1 L'alcool polyvinylique : polymère semicristallin

Dès 1935 il a été prouvé que le PVA pouvait cristalliser, lorsque Halle et Hofmann ont présenté le premier cliché aux rayons X d'une fibre cristalline de ce polymère [8]. Mooney [9] et Bunn [10] ont ensuite démontré que les cristaux de PVA étaient constitués de macromolécules à squelette tendu en zig-zag (fig. IV.1), avec une maille cristalline avec une période égale à 2,52 Å.

A cause de sa forte tendance à cristalliser même dans sa forme atactique [11], le PVA peut engendrer de nombreuses structures complexes, qui dépendent de l'histoire (thermique, mécanique, contact avec des solvants etc...) de chaque échantillon. L'organisation spatiale des chaînes dans les films dépend aussi fortement de leurs conditions de fabrication (mise en solution, étalement, traitement thermique éventuel, conditions d'évaporation et de stockage, etc) [3, 12, 13].

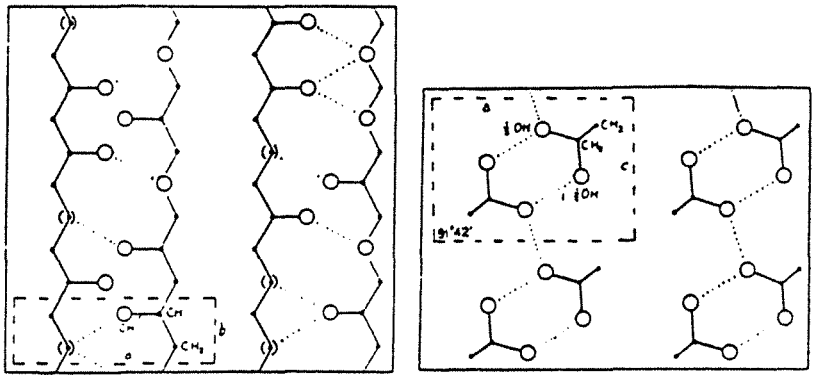


Fig. IV.1 *Cellule unitaire monoclinique du PVA, selon Bunn [10]. La période du motif cristallin est de 2,52 Å. Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillé.*

Il est possible de synthétiser des monocristaux de PVA [14], en cristallisant lentement une solution diluée de ce polymère. Les cristaux résultants se présentent sous la forme de paillettes fragiles en forme de parallélépipèdes. On ne peut pas faire une membrane avec des cristaux. D'une manière générale, lorsqu'on fabrique une membrane pour la pervaporation par évaporation du solvant ayant dissout le polymère, on obtient un film **semicristalin** en PVA [4 à 7] ; il semble impossible de fabriquer par cette méthode un film totalement amorphe ou entièrement cristallin.

Pour décrire la structure des polymères semicristallins, on a imaginé divers modèles, parmi lesquels le plus répandu [15] est, de loin, celui de la **"micelle à franges"** (proposé par Hermann [16]).

Comme dans la théorie des micelles, on suppose selon ce modèle que le polymère est constitué de nombreux amas de petites cristallites (zones ordonnées), distribuées au hasard et reliées entre elles par des zones amorphes (fig. IV.2). Les cristallites ont un empaquetage des chaînes plus serré et sont donc plus **denses**. Une chaîne peut appartenir simultanément à plusieures cristallites à la fois.

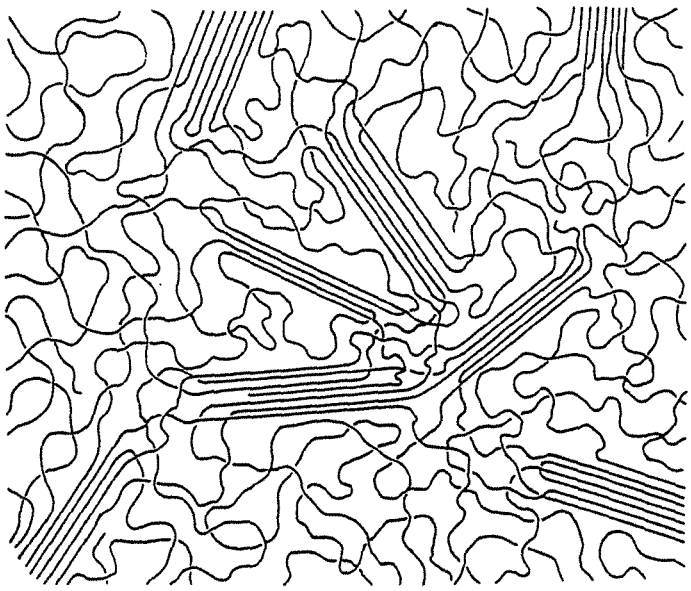


Fig. IV.2 *Représentation schématique du modèle de la micelle à franges faisant intervenir une structure à deux phases bien délimitées (cristalline et amorphe).*

En 1962, Hosemann [17] propose une interprétation différente de la cristallinité ; selon le modèle de la **paracristallinité**, pour un polymère fortement cristallin, les zones improprement appelées "amorphes" seraient en réalité des défauts dans l'organisation cristalline. Un polymère ne peut pas avoir une structure cristalline parfaite à cause des lacunes et des irrégularités introduites par les repliements ou les bouts de chaînes.

Un échantillon de cristallinité moyenne peut fort bien présenter à la fois des régions paracristallines et des régions amorphes isolées [18]. Au contraire, pour un polymère très cristallin, aucune preuve n'a encore été donnée en faveur de l'existence de zones amorphes bien délimitées. Dans ce cas, le modèle "de la micelle à franges" ne peut pas être adopté a priori [15, 17, 18].

Malgré la représentation très simplifiée d'un polymère semicristallin proposée dans le modèle de la micelle à franges (on admet que les deux phases (cristalline et amorphe) sont séparées par des frontières bien délimitées), ce modèle a acquis une réputation de fiabilité. Par exemple, dans le cas particulier du PVA, les quelques exemples trouvés dans la littérature [1, 3, 11] prouvent qu'il est possible de déterminer des valeurs identiques de la cristallinité globale des films en PVA par des méthodes différentes, tout en postulant la validité du modèle de la micelle à franges.

IV.2 Le concept de "cristallinité" d'un polymère

Le terme de "cristallinité" a été introduit pour pouvoir décrire l'état d'organisation des chaînes à l'intérieur d'un polymère semicristallin. La cristallinité globale x_c (ou taux de cristallinité) est définie [15] comme le pourcentage volumique occupé par les cristallites au sein du matériau :

$$x_c = \frac{v_c}{v_a + v_c} \qquad \text{(IV.1)}$$

v_a et v_c étant respectivement les volumes spécifiques des phases amorphe et cristalline. Cette définition suppose que l'état semicristallin résulte d'une addition de ces deux phases (modèle "de la micelle à franges"). La cristallinité peut donc être aisément calculée à partir de la densité de l'échantillon, à condition de connaitre les densités respectives du polymère entièrement cristallin et totalement amorphe.

L'organisation cristalline exerce une influence sur plusieurs des propriétés d'un polymère autres que sa densité (chaleur spécifique, enthalpie spécifique, coefficients d'extinction molaire d'un ou plusieurs modes vibrationnels caractéristiques en Infra-Rouge, intensité des pics obtenus par diffraction aux rayons X ou par résonance magnétique nucléaire). A partir de ces propriétés, on peut définir tout autant de valeurs de la "cristallinité" [19].

Nous avons calculé la cristallinité des membranes en PVA à partir de la densité des films. Nous avons ensuite trouvé une méthode rapide de calcul de la cristallinité à partir des spectres Infra-Rouge.

IV.3 Fabrication de membranes semicristallines en PVA

Pour la fabrication des films, nous avons utilisé le PVA en poudre (Janssen Chimica, de masse molaire M=115000), obtenu par hydrolyse du polyacétate de vinyle. Une analyse par RMN de la poudre a prouvé que celle-ci ne contenait pratiquement plus de résidus acétyles (moins de 0,2%), ce qui aurait pu perturber l'organisation cristalline.

Pour dissoudre la poudre, nous avons ajouté celle-ci à de l'eau distillée, à température ambiante, dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant ascendant. On laisse la poudre (8 à 10 % en poids) se gonfler pendant 20 min sous agitation. Le ballon est ensuite chauffé à 100°C, pour pouvoir dissoudre le polymère qui est pratiquement insoluble à des températures inférieures [3, 11]. Le mélange est agité sous reflux pendant une heure. Le colodion transparent est laissé refroidir lentement jusqu'à température ambiante, puis on procède à l'étalement des films sur des feuilles en polyéthylènetéréphtalate (qui permettent un décollage facile des membranes) à l'aide de

barreaux en inox spécialement conçus pour cette opération. On laisse l'eau s'évaporer très lentement à température ambiante, ce qui permet la fabrication de films les moins cristallins possible (25 à 27 % de taux de cristallinité). Nous avons vérifié qu'une évaporation à une température supérieure conduisait à des films plus cristallins. Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation de la vitesse de cristallisation avec la température [1] (cinétique d'arrangement des chaînes facilitée).

L'évaporation totale de l'eau est obtenue en plaçant finalement les échantillons dans un dessicateur sous vide, puis on contrôle la stabilité de la cristallinité des films secs. Pour accroitre la cristallinité des films ainsi fabriqués, nous les avons chauffés (à l'état sec) à trois températures différentes. Le tableau IV.1 regroupe les valeurs de cristallinité finale (moyenne sur 2 à 4 films) après chauffage à 70, 130 et 150°C. La température de 180°C ne peut pas être dépassée, car au-delà se produit une réaction de déshydratation [3].

Temperature (°C)	70°C	130°C				150°C		
durée de chauffe (min)	900	10	30	120	780	25	155	360
cristallinité finale	29%	35%	37%	39%	44%	33%	56%	63%

Tableau IV.1 *Résultats des traitements thermiques effectués sur un film comportant initialement 27% de taux de cristallinité globale (valeurs moyennes sur plusieurs échantillons).*

Il résulte de ce tableau que la cinétique de réorganisation spatiale des chaînes dépend de la température ; le chauffage à 130 et 150°C (températures supérieures à la température de transition vitreuse du PVA, égale à 75°C +/- 10°C, selon les valeurs indiquées par Pritchard [20]) entraîne des augmentations significatives de cristallinité, tandis que le chauffage à 70°C ne la modifie pratiquement pas.

L'augmentation de la cristallinité des films lors de leur chauffage est démontrée aussi par l'accroissement de l'aire du pic de cristallinité du PVA sur les diffractogrammes aux rayons X (fig. IV.3). Le pic qui apparait à un angle égal à 19° correspond en réalité à la superposition de deux pics (plans "110" et "1 $\bar{1}$ 0" de diffraction des cristaux de PVA [10]). L'affinement des pics avec le temps de chauffage des films montre que l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines croit [21]. Il est possible que pendant le traitement thermique des films, certaines cristallites de faible taille ou moins bien organisées se désagrègent pour laisser croitre les cristallites mieux organisées et de taille plus grande.

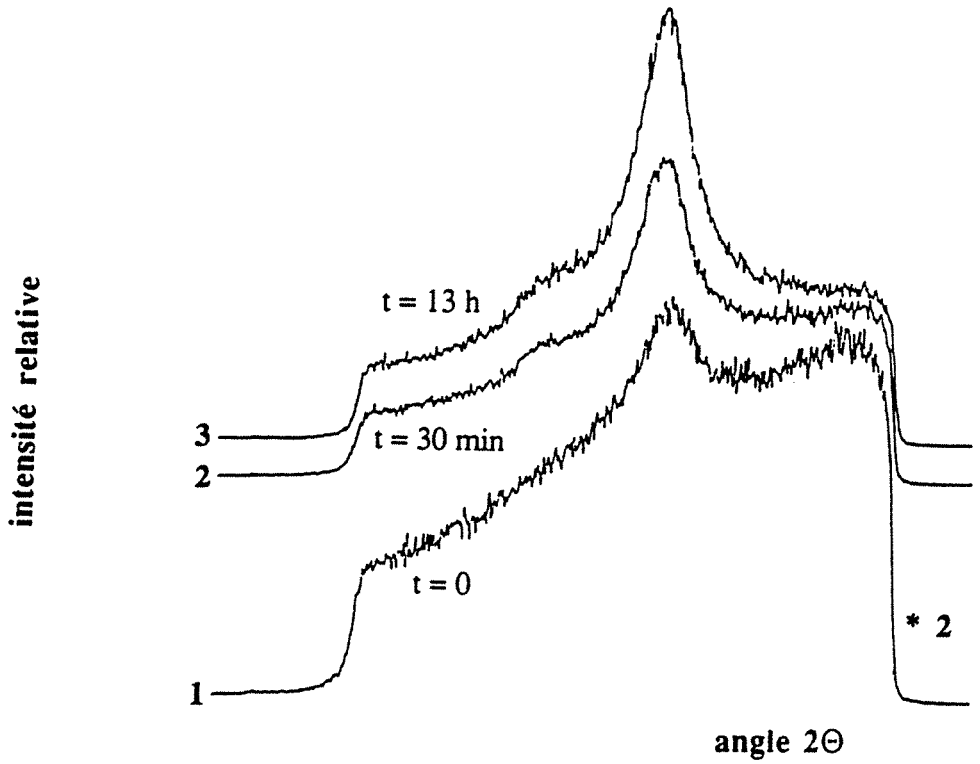


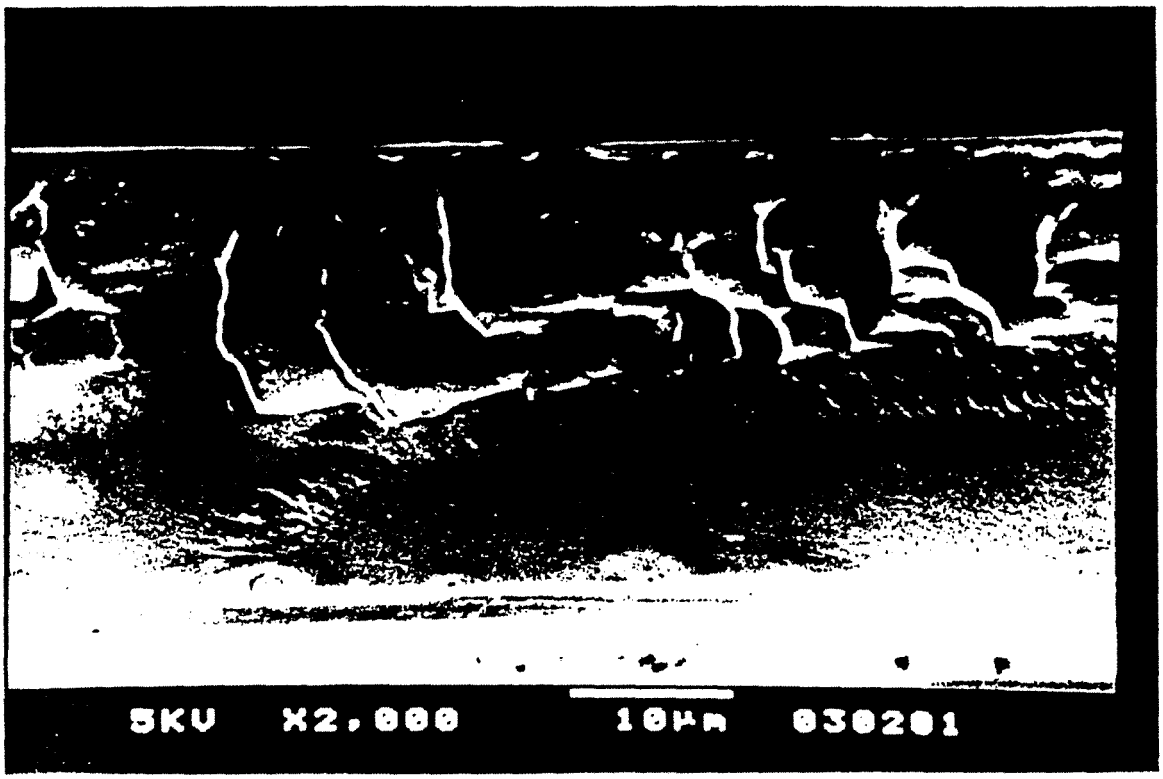
Fig. IV.3 *Spectres obtenus par diffraction aux rayons X (effectués sous un angle de 19°) de plusieurs films en PVA, titrant initialement 25 à 27 % de taux de cristallinité, chauffés à 130°C pendant des durées variables.*

IV.3.1 Visualisation des films au microscope

Les films obtenus par la méthode décrite plus haut peuvent être considérés comme denses. En effet, ils sont dépourvus de pores visibles au microscope électronique à balayage (Jeol JSM T 330A), comme on peut l'observer sur les photos des sections de plusieurs échantillons (fig. IV.4).

Pour observer la section des films, nous avons fractionné ceux-ci après les avoir plongés dans de l'air liquide.

a



b

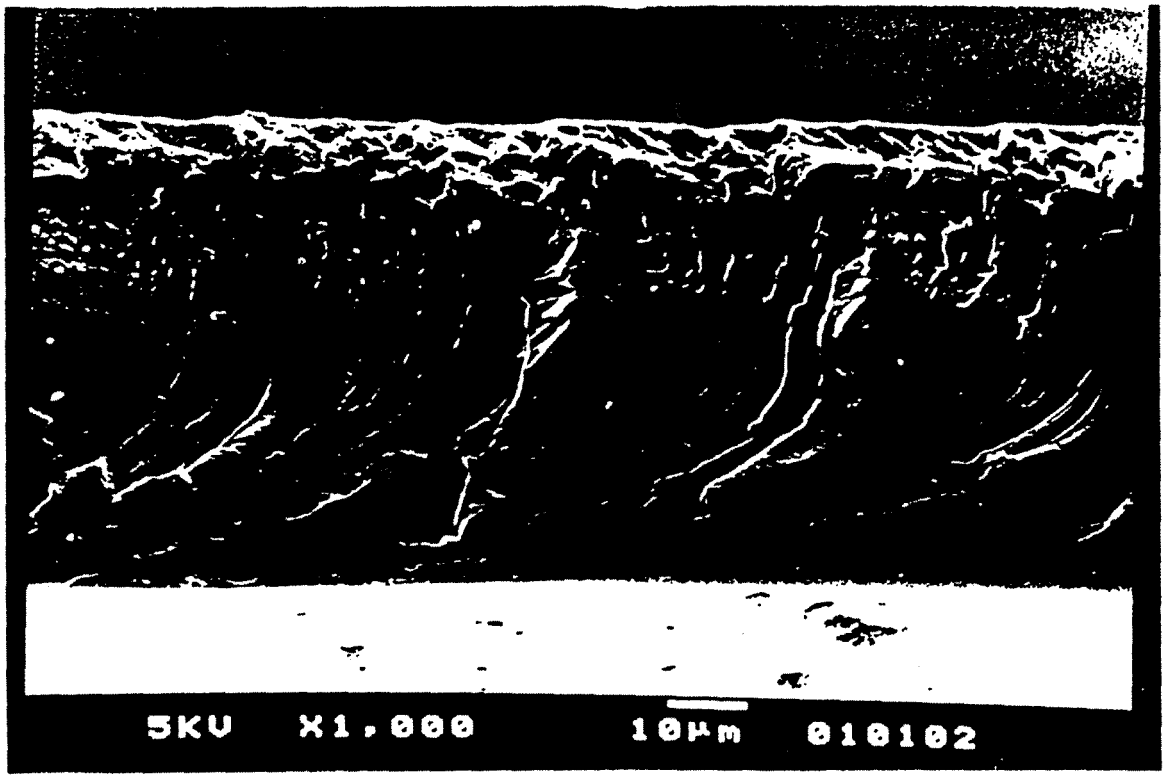


Fig. IV.4 *Photos de sections de films de 25% (a) et 40% (b) de cristallinité prises au microscope électronique à balayage. La fracture des films a été faite après les avoir plongés dans de l'air liquide.*

IV.3.2 Mesure de la cristallinité des membranes en PVA

IV.3.2.1 Densimétrie

Pour le calcul du taux de cristallinité x_c, nous avons utilisé la relation proposée par Pritchard [20], qui tient compte des densités des films en PVA totalement cristallins et complètement amorphes :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{1,269} - 0,0445\, x_c \qquad \text{(IV.2)}$$

La densité ρ d'un film soigneusement séché est déterminée par la méthode de la flottaison dans un liquide de densité connue et qui ne gonfle pas le polymère. Pour faire cela, nous avons placé le film dans un récipient avec le solvant 1 (dichloro -1, 2 éthane) à température constante (20°C). Le solvant 2 (trichloro-1,1,1 éthane) a été rajouté ensuite goutte à goutte jusqu'à ce que le film se mette en équilibre de densité au sein du mélange. La densité du solide est alors égale à celle du mélange des deux solvants 1 et 2, qui est mesurée à l'aide d'un pycnomètre. Nous avons choisi des mélanges de solvants chlorés (le trichloro-1,1,1 éthane et le dichloro-1,2 éthane) parce qu'ils présentent des densités qui encadrent bien celles du PVA à différentes cristallinités et parce qu'ils ne pénétrent pas dans les films en PVA.

IV.3.2.2 Calcul de la cristallinité à partir des spectres Infra-Rouge

Les spectres Infra-Rouge (IR) du PVA ont été étudiés depuis 1955 [22]. Parmi les bandes caractéristiques du PVA, l'intensité du pic à 1142 cm^{-1} est directement reliée à la cristallinité des échantillons [11, 23 à 26]. Ce pic correspond à une vibration d'élongation symétrique de la liaison C-C. Plusieurs corrélations empiriques ont été établies entre l'intensité de ce pic et la cristallinité des films [23, 27]. Dans cette étude, nous avons voulu vérifier avec nos échantillons la correspondance entre l'intensité du pic à 1142 cm^{-1} et les valeurs de cristallinité obtenues par mesure de densité.

La vérification a été faite sur un lot de cinq spectres des films dont la cristallinité est comprise entre 27 et 56 %. Ces spectres ont été préalablement normalisés par rapport à deux pics dont l'intensité n'est pas modifiée par la cristallinité [23] (pics à 1333 cm^{-1} et 1235 cm^{-1}), de manière à éviter les erreurs dûes aux variations d'épaisseur de l'ordre de 3µm entre les divers échantillons de 25 µm et à la dérive de la ligne de base (cf. fig. IV.5 a). La variation de la hauteur du pic à 1142 cm^{-1} avec la cristallinité des échantillons apparait clairement (cf. fig. IV.5 b).

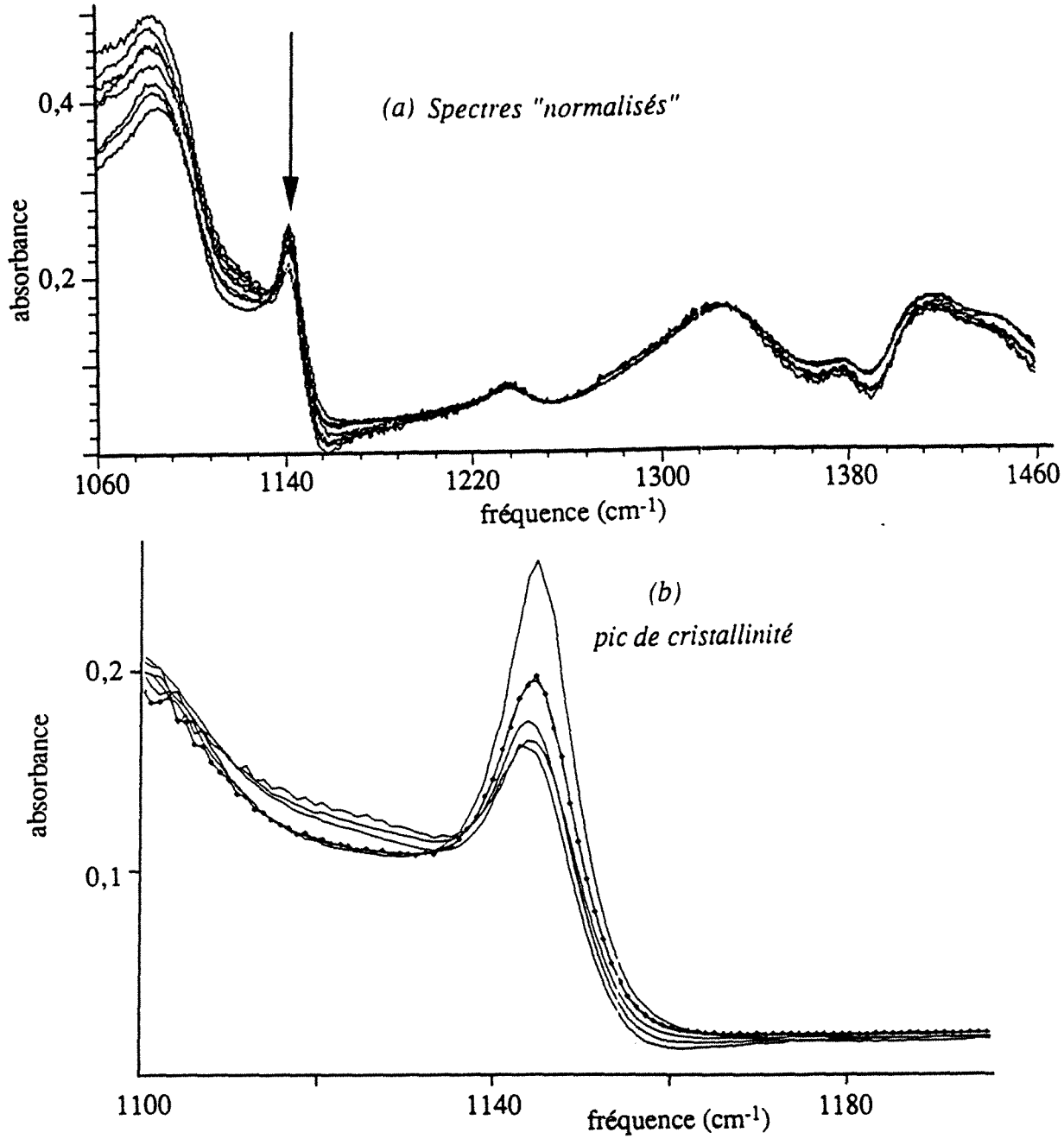


Fig. IV.5 *a) Spectres "normalisés" d'échantillons en PVA. Le pic à 1142 cm^{-1} (indiqué par une flèche) est sensible à la cristallinité des échantillons .*
b) portion des spectres "normalisés" comprise entre 1100 et 1200 cm^{-1} ("pic de cristallinité" du PVA). Par ordre décroissant de l'intensité du pic, la cristallinité globale mesurée par densimétrie est : 27 ; 29 ; 34,5 ; 40,4 ; 52 et 56 % .

Nous observons sur la fig. IV.5b la présence d'un pic évasé vers 1124 cm^{-1}, entre le "pic de cristallinité" et le pic à 1093 cm^{-1} (fréquence de vibration du groupement C-O) et dont l'intensité semble décroître pour des membranes de plus en plus cristallines. Nous n'avons trouvé aucune référence dans la littérature signalant l'existence de ce pic, qui gêne *a priori* le dosage quantitatif à partir des méthodes classiques à base de tangentes [23, 27]. En effet, l'intensité de ce

pic augmente lorsque la cristallinité globale diminue (cf. fig. IV.5b), et cela jusqu'à partiellement masquer le pic à 1142 cm^{-1}, à partir duquel on cherche à faire le dosage.

C'est pourquoi nous avons procédé à un dosage direct basé sur des intégrations :

$$x_c(X) = x_c(A) + \left(x_c(B) - x_c(A) \right) \cdot \frac{\text{Aire}}{\text{Aire}} \qquad \text{(IV.3)}$$

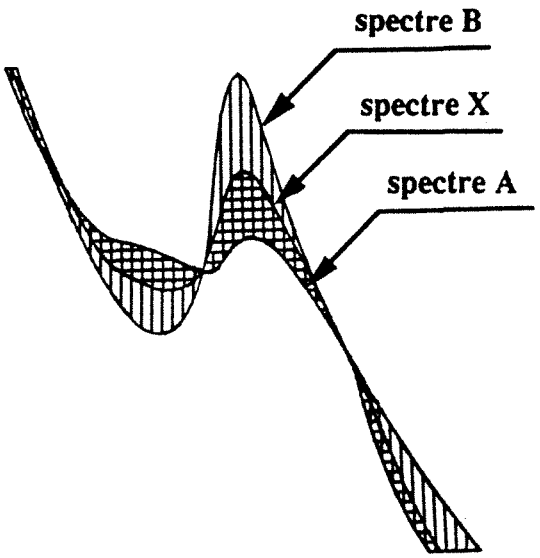


Fig. IV.6 *Calcul direct du pourcentage de cristallinité de l'échantillon ayant fourni le spectre X par intégration en prenant comme références les spectres A et B, de cristallinité connue ($x_C(A)$ et $x_C(B)$).*

Nous avons choisi les spectres A et B parmi le groupe de 5 spectres dont on connaissait la cristallinité globale par une méthode indépendante (mesure de densité). Puis, nous avons vérifié que les résultats obtenus par ce dosage intégral correspondaient à ceux obtenus par des mesures de densité. On constate effectivement un très bon accord, comme on peut le voir sur la figure IV.7.

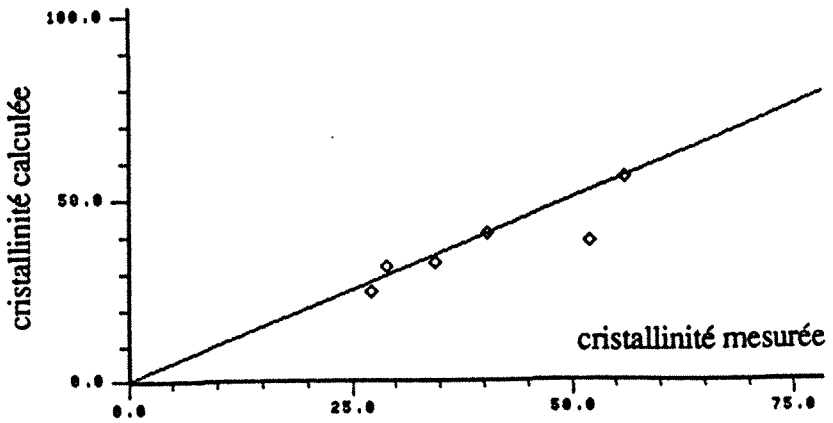


Fig. IV.7 *Pourcentage de cristallinité calculé à partir des spectres IR en fonction du pourcentage de cristallinité mesuré par densimétrie.*

La précision de cette corrélation est très bonne, les écarts constatés étant du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale qu'entraîne la mesure de densité.

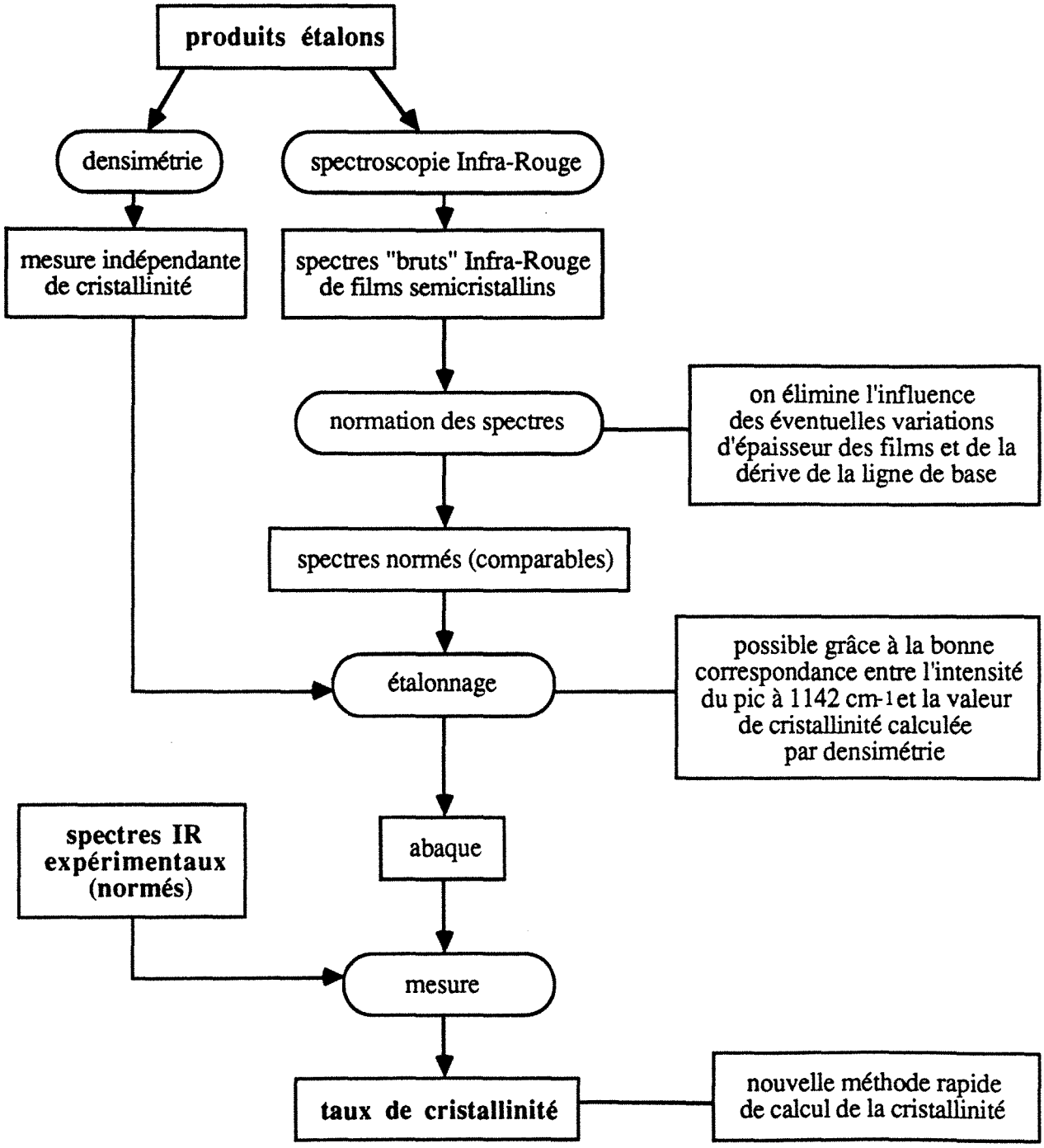


Fig. IV.8 *Nouvelle méthode de dosage de la cristallinité des membranes en PVA par spectroscopie Infra-Rouge.*

Nous avons pu établir, pour des échantillons de PVA couvrant une gamme de cristallinité entre 27 et 56%, une corrélation entre l'intensité du pic apparaissant à 1142 cm^{-1} et les mesures indépendantes de densité. Cette corrélation est intéressante dans la mesure où elle apporte

une technique rapide et simple pour la détermination de la cristallinité, ne nécessitant qu'une calibration des spectres. Les diverses étapes de calcul sont résumées sur la fig. IV.8.

IV.4 Influence de l'absorption de l'eau sur la structure cristalline

Les membranes à base de PVA sont utilisées généralement pour extraire sélectivement l'eau de mélanges organiques. Nous avons étudié l'effet de l'absorption d'eau sur le taux de cristallinité des films en PVA. Les cristallites de ce polymère sont généralement considérées comme imperméables à l'eau [23, 27, 28]. Par conséquent, l'absorption d'eau ne devrait pas modifier la cristallinité du PVA. Nous avons vérifié cette affirmation par deux techniques : spectroscopie Infra-Rouge (IR) et diffraction aux rayons X (RX).

Pour cela, nous avons laissé gonfler plusieurs échantillons en PVA (de cristallinités différentes) dans l'eau distillée à 40°C jusqu'à équilibre. Nous avons comparé les diffractogrammes aux rayons X et les spectres IR des films secs et gonflés avec de l'eau (l'appareillage est décrit dans le chapitre "Partie expérimentale", § VI.4.2).

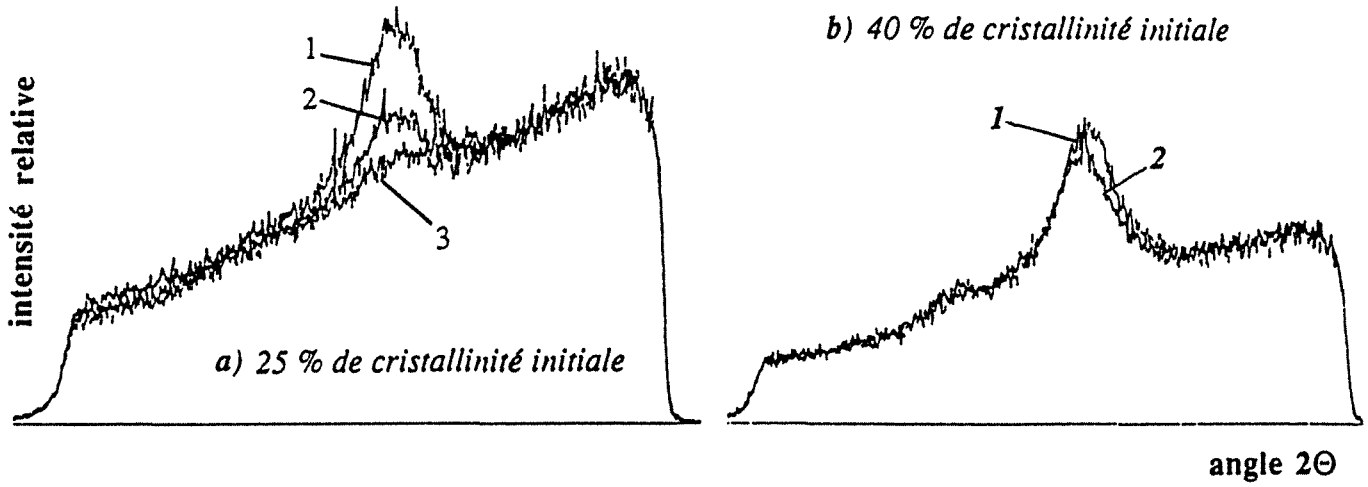


Fig.IV.9 *a) Diffractogramme aux rayons X d'un film en PVA de 25 % de cristallinité initiale au cours de son gonflement dans l'eau distillée. 1 : film sec; 2 : après 40 min de gonflement; 3 : à l'équilibre de gonflement dans l'eau.*

b) Diffractogramme aux rayons X d'un films en PVA de 40 % de cristallinité initiale au cours de son gonflement dans l'eau distillée. 1 : film sec; 2 : à l'équilibre de gonflement dans l'eau.

La fig. IV.9 présente les spectres RX d'un film à 25 % de taux de cristallinité, au cours de son gonflement progressif dans l'eau. Nous constatons que le pic de cristallinité faiblit au cours du gonflement, jusqu'à devenir difficilement observable (cas "3" sur la fig. IV.9 a). Cette

diminution de l'aire du pic ne s'explique pas uniquement par la dilatation de l'échantillon suite au gonflement (ce qui réduit la quantité de polymère effectivement traversée par le faisceau de RX). En effet, pour corriger la variation d'épaisseur entre le polymère sec et le polymère gonflé, nous avons superposé plusieurs échantillons de films gonflés dans l'eau, de manière à nous assurer que le faisceau de RX traverse une masse de PVA au moins équivalente à celle du polymère sec. Même dans ces conditions, nous avons constaté que l'aire du pic de cristallinité avait diminué par rapport au film sec. Il résulte que certaines cristallites dans le film à 25 % de taux de cristallinité se transforment en zones amorphes sous l'influence de l'eau contenue dans le polymère.

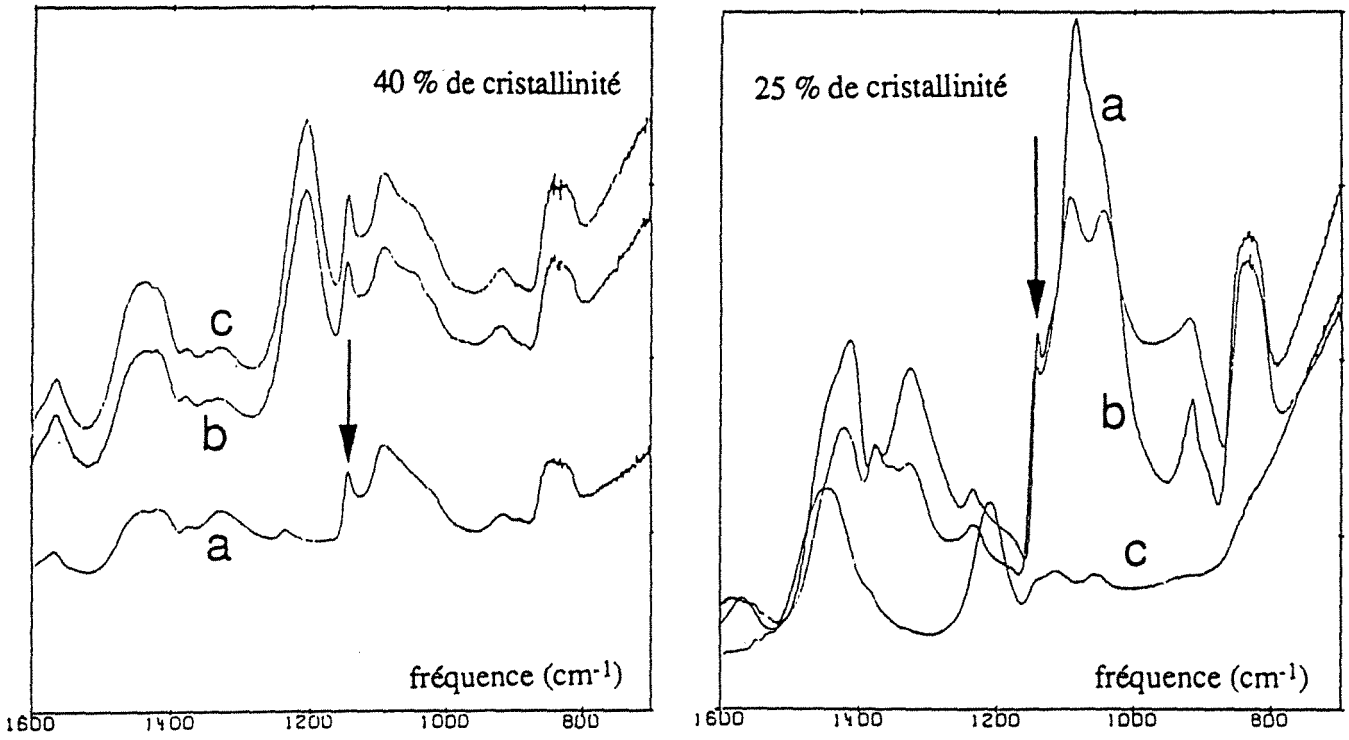


Fig.IV.10 Spectres Infra-Rouge de films titrant (secs) 25 % et 40 % de taux de cristallinité. a : spectres des films secs; b : spectres des films au cours du gonflement dans l'eau deutérée; c : spectres à l'équilibre de gonflement dans de l'eau deutérée. La position du pic sensible à la cristallinité du PVA est indiquée par des flèches.

Cette observation est confirmée par l'étude Infra-Rouge ; le pic à 1142 cm-1 (sensible à la cristallinité, cf. § IV.3.2.2) faiblit progressivement par rapport aux autres pics et finit par disparaître (fig. IV.10, film à 25% de taux de cristallinité).

Ceci n'est plus le cas avec les films traités thermiquement. Dans ces conditions, l'aire du pic de cristallinité sur les spectres RX reste pratiquement constante (fig. IV.9, cas b). De même, en Infra-Rouge, le pic à 1142 cm^{-1} n'est pas affecté par l'absorption d'eau ou d'eau lourde, comme le prouve la fig. IV.10 (cas b).

Nous avons précisé (§ IV.3) que l'organisation cristalline s'améliore lors du recuit des films. Les cristallites dans le film à 25 % de taux de cristallinité sont partiellement désorganisés par l'eau. Les cristaux de taille plus importante obtenus par traitement thermique des films de 25 à 27% de taux de cristallinité ne sont pratiquement pas détruits par l'eau. La force osmotique exercée par les molécules d'eau situées à la surface des cristallites tend à les désagréger [29] ; ceci se passe en effet dans les échantillons à 25 % de taux de cristallinité. Il est probable que PVA qui n'a pas subi de recuit est **moins bien organisé** que le PVA traité thermiquement.

IV.5 Interactions entre le liquide absorbé et le PVA semicristallin

Nous venons d'étudier la manière de fabriquer des membranes denses en PVA et de faire varier leur cristallinité. Les cristallites sont pratiquement imperméables si les films ont subi un traitement thermique.

Pour comprendre le mécanisme de gonflement de ces membranes et modéliser le transport de matière à travers celles-ci en pervaporation, il est necéssaire de connaitre la nature des interactions entre le liquide absorbé et le PVA. Pour cela, nous utilisons la calorimétrie (DSC) pour déterminer:

- les températures de cristallisation et de fusion de l'eau dans les films gonflés
- les fractions massiques d'eau cristallisable (ou non) dans les matériaux

L'étude commence par le cas le plus simple (les films cristallins gonflés dans l'eau pure) pour mettre en évidence le rôle de la cristallinité dans le processus de gonflement. Nous passons ensuite à l'étude des films gonflés dans des mélanges eau-alcool (éthanol, 1-butanol et 1-octanol). Enfin, nous étudions des films cristallins en PVA gonflés dans deux phases liquides conjuguées d'un système à miscibilité partielle.

IV.5.1 Interactions entre l'eau et l'alcool polyvinylique

Dans ce paragraphe, nous présentons brièvement les données trouvées dans la littérature sur l'étude des interactions entre le liquide absorbé et un polymère (en approfondissant le cas du PVA gonflé dans l'eau). Les données obtenues par DSC dans la littérature ont permis de définir trois états de l'eau dans les polymères. Le transport de l'eau a lieu selon un mécanisme différent pour chacun de ses états [37 à 40]. On s'attend donc à observer des conséquences importantes pour la pervaporation, selon que le liquide absorbé dans les membranes subit des interactions plus ou moins fortes.

IV.5.1.1 Les trois états de l'eau dans les polymères

L'étude de la nature de l'eau absorbée dans les polymères a fait l'objet nombreuses publications [30 à 34]. Plusieurs techniques sont couramment utilisées pour caractériser la nature de l'eau dans un film gonflé, parmi lesquelles on peut citer: la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), l'analyse calorimétrique, les spectroscopies Raman et Infra-Rouge. A partir des informations obtenues par ces méthodes, l'état physique de l'eau dans les polymères a été divisé en deux catégories:

- l'eau **liée** est définie comme la fraction d'eau qui subit de fortes interactions de la part des chaînes du polymère [30 à 33]. Pour cette raison, on considère qu'elle ne peut pas subir de transition de phase. Elle est aussi appelée eau **non cristallisable**.

- la fraction d'eau restante, qui subit moins d'interactions de la part du polymère, est appelée eau **cristallisable** [31]. Elle se divise encore en eau **liée cristallisable** et eau **libre**. L'eau libre est définie comme l'eau qui a les mêmes températures de cristallisation et de fusion que l'eau à l'état liquide [31, 34]. L'eau liée cristallisable correspond à l'eau qui subit des interactions plus faibles avec le polymère que l'eau liée [35] ou à l'eau provenant des condensations capillaires [36].

IV.5.1.2 Effet de l'état de l'eau sur son transport à travers les polymères

La présence simultanée de plusieurs états différents de l'eau dans une membrane devrait avoir des conséquences sur ses propriétés de transport et en particulier sur la migration de divers solutés [37 à 40]. Ainsi, Higuchi et col. [37, 38] ont conçu un modèle de perméation par deux chemins en parallèle pour interpréter la perméation des gaz à travers des membranes (en cellulose et en PVA) gonflées dans l'eau. Le coefficient de diffusion des gaz étudiés était inférieur si leur passage avait lieu à travers l'eau non cristallisable plutôt qu'à travers l'eau libre.

Yoshikawa et col. [40] ont montré que la sélectivité d'une série de membranes pour la pervaporation de mélanges eau-éthanol augmente sensiblement avec la quantité d'eau liée sur la fraction de monomère hydrophiles. Ils ont expliqué ces résultats par la faible solubilité de l'éthanol dans l'eau fixée sur les chaînes par fortes interactions (située en première couche de solvatation).

Scheuplein [41] suppose que la diffusion de l'eau à travers de membranes en kératine a lieu par deux mécanismes distincts et concurrentiels (l'eau dans les premières couches de solvatation diffuse beaucoup plus difficilement que l'eau "libre", qui a pratiquement les mêmes coefficients de diffusion que l'eau à l'état liquide).

Le PVA, connu pour sa forte affinité pour l'eau, devrait avoir des propriétés de transport dépendant fortement de l'état des molécules d'eau dans le polymère. Dans ce qui suit, nous entreprenons une étude des états de l'eau dans les membranes en PVA semicristallines, par analyse calorimétrique différentielle (DSC). La DSC permet de déterminer les températures de cristallisation et de fusion de l'eau dans le polymère, ainsi que de calculer la quantité d'eau ayant changé d'état à l'intérieur du film examiné. Les quelques études, réalisées par DSC, publiées dans la littérature sur l'état de l'eau dans le PVA [30 à 32, 42] démontrent que l'eau se trouve dans les trois états différents cités précédemment, comme pour d'autres polymères [40]. Cependant, aucune étude ne prend en considération l'effet de la **cristallinité** des films, qui joue un rôle essentiel lors du gonflement, comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe II.3.2.

Nous chercherons à mettre en évidence les changements des propriétés des membranes semi-cristallines en PVA (modifications de la température de transition vitreuse Tg et de la force des interactions entre les composés sorbés et la matrice du polymère) engendrées par l'absorption de molécules d'eau et d'alcool (éthanol, 1-butanol et 1-octanol). Ces propriétés influent sur celles de transport en pervaporation. Pour cette étude nous utiliserons l'analyse calorimétrique (DSC) et l'analyse dynamique thermique et mécanique (DMTA). La DMTA sera étudiée séparément, dans le paragraphe IV.6.

IV.5.2 Gonflement dans l'eau

Nous commençons l'étude des interactions entre le liquide absorbé et le PVA semicristallin par le cas le plus simple (les films sont gonflés dans l'eau pure), pour mettre en évidence l'influence des cristallites sur le gonflement.

Pour atteindre ce but, nous étudions en parallèle :

a) les films cristallins au cours de leur gonflement dans l'eau (par DSC et RX)
b) le gonflement à l'équilibre dans l'eau des films cristallins

Nous analysons dans chaque cas les états de l'eau dans le PVA. En particulier, nous observons dans quelles conditions les trois états différents se rencontrent simultanément dans le polymère. Nous calculons dans chaque cas les quantités d'eau cristallisable (ou non). En comparant les valeurs obtenues dans les cas "a" et "b", nous pensons mieux comprendre l'effet des cristallies sur le gonflement.

Le protocole expérimental pour la mesure du gonflement, le principe de fonctionnement de la DSC et les conditions opératoires sont décrits dans le paragraphe VI.3.1.

IV.5.2.1 Etude de films cristallins au cours du gonflement

Nous étudions les films cristallins en PVA au cours de leur gonflement dans l'eau par DSC. Les résultats sont vérifiés par une technique complémentaire (la diffraction aux rayons X). Nous pouvons ensuite calculer (à partir des résultats obtenus par DSC) les quantités d'eau cristallisable (ou non).

IV.5.2.1.1 Résultats obtenus par analyse calorimétrique (DSC)

Nous avons commencé cette étude avec un échantillon en PVA titrant 25 % de taux de cristallinité (le moins cristallin qu'on ait pu fabriquer) suivi au cours de son gonflement dans l'eau distillée à 40°C. Le mode opératoire permettant de faire varier le gonflement du film est décrit dans le paragraphe VI.3.1.

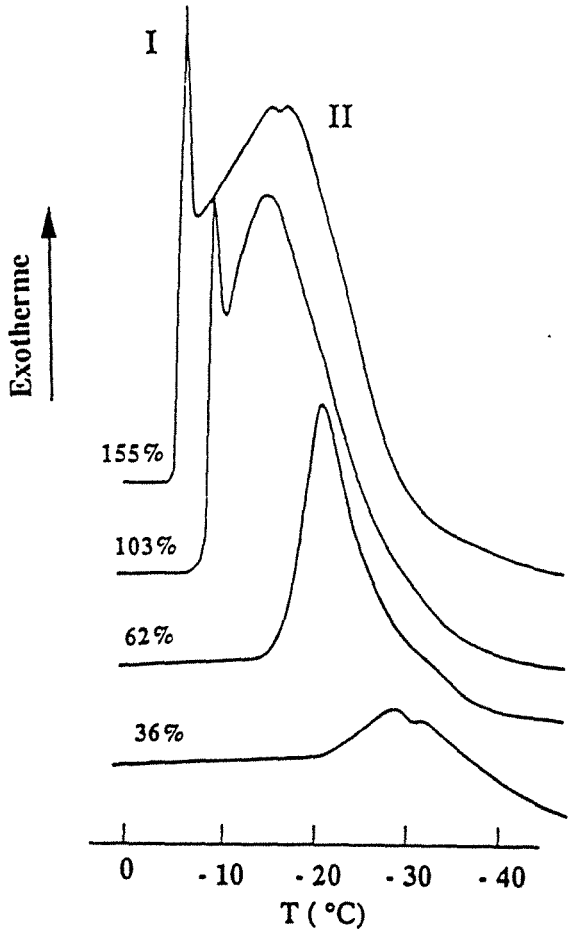


Fig. IV.11 *Pics exothermiques de cristallisation de l'eau obtenus par DSC (5 °C/min) avec un film en PVA (25% de taux de cristallinité), à divers taux de gonflement G (indiqués en pourcentages massiques sur les spectres) dans l'eau distillée à 40°C. Nous attribuons le pic fin I à l'eau "à l'état liquide" et le pic II à l'eau confinée dans le polymère.*

La figure IV.11 représente les spectres DSC du film de 25% de cristallinité, obtenus lors du refroidissement des films, en fonction de leur gonflement. L'eau cristallise à deux températures différentes: TcI (pratiquement égale à 0°C) et TcII (inférieure d'au moins 10°C à TcI). Nous avons interprèté les deux pics correspondants (I et II) comme suit:

a) Le pic I correspondant à la fraction d'eau qui cristallise vers 0°C n'apparait qu'à de fortes valeurs de gonflement (supérieures à 100%). Il correspond à l'eau qui cristallise à la même température que l'eau pure. Le pic I est très fin (sa demi-largeur est réduite), ce qui démontre la bonne organisation structurelle des cristaux (peu de défauts). Pour cette raison, nous avons attribué ce pic à l'eau contenue dans le réseau qui possède la même structure que l'eau à l'état liquide. Les molécules d'eau dans le film qui ont donné le pic I, reliées entre elles par des liaisons hydrogène, sont vraisemblablement regroupées dans des volumes relativement importants par rapport aux distances entre les chaînes. Ainsi, les interactions entre ces molécules d'eau ne sont pratiquement pas influencées par la présence des chaînes du polymère et par conséquent, on pourrait nommer cette eau "**eau à l'état liquide**". En effet, les films gonflés à plus de 100% peuvent être considérés comme des systèmes hétérogènes à l'échelle moléculaire, contenant des "poches" remplies d'eau. Cette eau est communément appelée eau "libre", mais nous pensons que le terme d'eau "libre" peut créer une confusion, dans la mesure où une molécule d'eau dans ces poches, tout comme dans l'eau liquide, est "liée" avec d'autres molécules d'eau par des liaisons hydrogène, pour former des structures de type agglomérats (en anglais, "clusters").

Il ne s'agissait pas d'eau à la surface du film, car nous avons pris un soin particulier lors de l'essuyage de chaque membrane avant les expériences, à l'aide d'un papier filtre. D'autre part, nous n'avons pas détecté de pores permanents (microfissures ou craquelures) dans les films examinés au microscope (voir fig. IV.4). Par ailleurs, les films obtenus par évaporation complète du solvant sont denses et très sélectifs en pervaporation (cf. chap. V), donc capables de distinguer les molécules les unes des autres sur des bases physico-chimiques. En conclusion, nous pensons qu'il s'agit d'eau située dans des "**cavités temporaires**", que nous définissons comme le volume libre qui apparait lors du gonflement et disparait ensuite, de façon réversible, lors de la désorption.

b) En ce qui concerne l'eau qui cristallise à TcII, nous pensons qu'il s'agit d'eau **confinée** dans les régions amorphes entre les lamelles cristallines. Certains auteurs [31, 34, 35] l'appellent "eau intermédiaire" ou "eau liée cristallisable" (en anglais, "freezing bound water"), en précisant que la force des interactions qu'elle subit de la part des chaînes n'est pas suffisante pour empêcher sa cristallisation. La température de cristallisation de cette eau est inférieure à celle de l'eau "à l'état liquide" qui donne le pic I. Ce phénomène peut être rapproché de celui observé avec le solvant qui occupe les pores d'un solide (en polymère ou non) dans lequel l'abaissement de température de cristallisation par rapport à l'eau liquide est

dû au confinement entre les parois des pores ayant des propriétés de surface définies [43]. Cette propriété est d'ailleurs mise à profit pour déterminer la taille des pores dans des membranes à pores permanents (membranes de microfiltration et d'ultrafiltration) : plus le pore est petit, plus la température de cristallisation de l'eau dans celui-ci est faible. Dans le cas des "pores temporaires" dans le PVA (qui n'ont pas de paroi fixes dans l'espace et dans le temps), l'abaissement des points de fusion et de cristallisation de l'eau dans ceux-ci peut être expliqué par la perturbation des molécules d'eau qui se trouvent dans les pores, à cause des interactions avec le polymère.

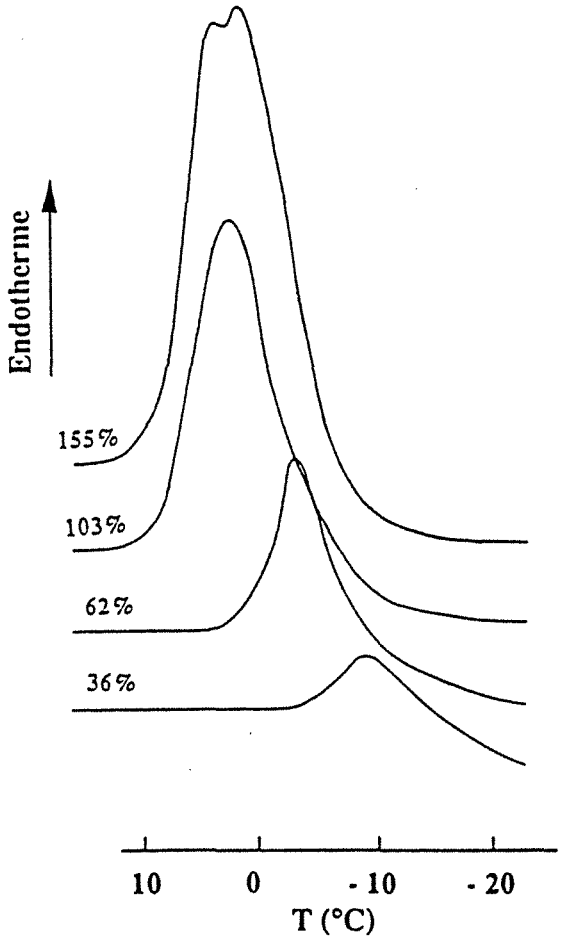


Fig. IV.12 *Pics endothermiques de fusion de l'eau dans un film en PVA (25% de taux de cristallinité), à divers taux de gonflement G dans l'eau distillée à 40°C. G est indiqué, en pourcentages massiques, sur chaque spectre obtenu par DSC (5°C/min).*

Lors du réchauffage des films, depuis -150°C jusqu'à température ambiante, on observe les pics de fusion de la glace dans le polymère (fig IV.12). Les pics I et II (cf. fig. IV.11) sont pratiquement confondus et le pic résultant est plus fin que les pics observés lors du refroidissement. Tous les cristaux d'eau fondent entre -5°C et 2°C, donc pratiquement comme ceux de l'eau à l'état liquide. La température de fusion est d'autant plus basse que la température de cristallisation (observée lors du refroidissement) est basse.

Les molécules d'eau dans le PVA ont des **modes d'association** différents. Les sites macromoléculaires correspondent à de l'eau mono (ou faiblement polymoléculaire), donc peu associée avec d'autres molécules d'eau. Ceci explique le point de fusion bas de cette eau. Au contraire, l'eau "libre" est polymoléculaire, donc très associée : son point de fusion est plus élevé.

Autrement dit, moins le polymère est gonflé, plus les molécules sont individualisées et plus le point de fusion des cristaux est bas. Il est bien connu que les propriétés de l'eau (point de fusion égal à 0°C et température d'ébullition) sont "anormales", du fait de la très grande association des molécules par liaisons hydrogène. En absence de liaisons hydrogène, ses propriétés devraient être proches de celles du méthane.

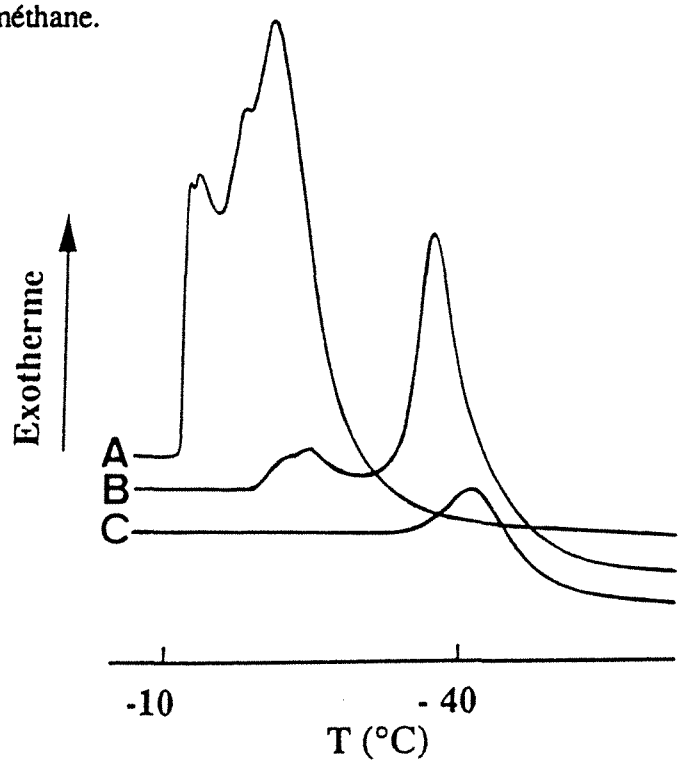


Fig. IV.13 *Pics de cristallisation de l'eau obtenus par DSC lors du refroidissement (5°C/min) d'un film en PVA (40% de cristallinité), à divers taux de gonflement dans l'eau à 40°C (**A** (93 %), **B** (47 %), **C** (30 %)).*

Ces mêmes conclusions ont été tirées de l'étude d'un film plus cristallin (40% de cristallinité à l'état sec). Les spectres DSC sont présentés sur la figure IV.13. Seule l'eau "confinée" a pu être détectée dans cet échantillon. Même au gonflement maximal (93%), nous n'avons pas observé le pic I (qui apparaissait pour le film de 25% de cristallinité à une température proche de 0°C) ce qui semble exclure la possibilité de trouver de l'eau "libre" dans le PVA à 40% de cristallinité. Le pic II apparait à des températures plus basses et est plus large que dans le cas du film à 25% de cristallinité.

Nous pensons que le taux de cristallinité augmente lors du recuit de façon **répartie** dans le polymère et non uniquement par augmentation de la taille des cristallites. Le traitement thermique

permet à la cristallisation de se produire là ou des contraintes l'empêchaient avant. Autrement dit, l'agitation thermique permet de franchir des barrières énergétiques de repliement ou de mouvement relatif des chaînes. La croissance des cristallites devrait être cependant limitée du fait de l'enchevêtrement des chaînes. Les noeuds cristallins plus nombreux dans le reseau de PVA après traitement thermique bloquent l'expansion des chaînes et limitent la possibilité d'apparition d'eau auto-associée.

IV.5.2.1.2 Suivi de la cristallisation de l'eau par mesure de diffraction aux rayons X

L'apparition de cristaux d'eau dans le PVA observée par DSC (cf. paragraphe précédent) a été confimée par une étude de la diffraction aux rayons X des films semicristallins en PVA préalablement gonflés dans l'eau, puis refroidis (jusqu'à -50°C) et ensuite réchauffés. Le dispositif expérimental est décrit dans le paragraphe VI.3.2.

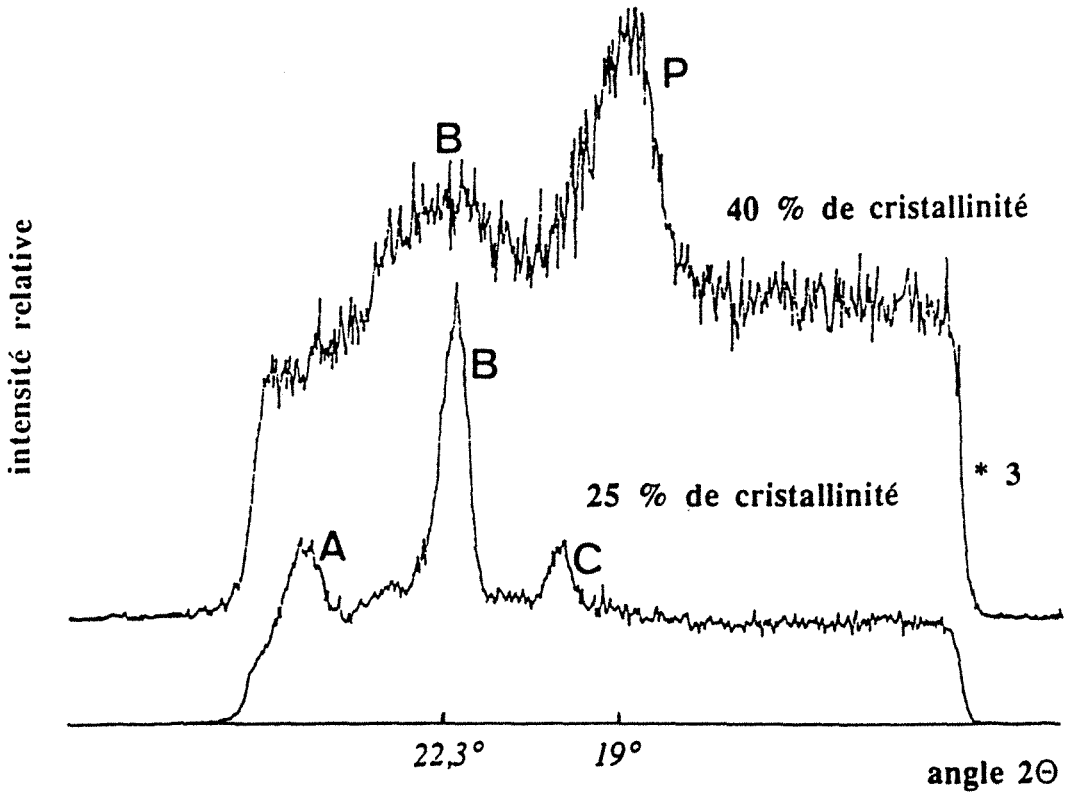


Fig. IV.14 *Diffractogrammes aux rayons X de films en PVA de 25 et 40% de cristallinité (à l'état sec) gonflés à l'équilibre dans l'eau distillée à 40°C, puis refroidis à -40°C (toute l'eau cristallise). Le pic principal des cristaux d'eau (**B**) apparait à 22,3° et celui des cristallites de PVA (**P**) à 19°. Sur le spectre de l'échantillon à 25% de cristallinité, on distingue trois reflexions dues aux cristallites d'eau (pics **A**, **B** et **C**).*

Les spectres aux RX de deux échantillons en PVA (de 25 et 40% de cristallinité à l'état sec et d'environ 150 µm d'épaisseur), après gonflement à l'équilibre dans l'eau distillée à 40°C et refroidissement à -40°C (l'eau cristallise entièrement) sont présentés sur la fig. IV.14.

Quelle que soit la cristallinité du film, le pic principal des cristallites d'eau apparait au même angle ($2\Theta = 22,3°$). Il est très fin pour le film à 25% de cristallinité et plus faible et plus large pour l'échantillon à 40% de cristallinité. L'intensité relative des pics A (à $2\Theta = 25,4°$) et C (à $2\Theta = 20°$) est probablement trop faible pour que l'on puisse détecter ces pics avec ce dernier échantillon (40%).

Le pic "P" de cristallinité du polymère n'est plus détectable pour le film à 25% de cristallinité. Ceci confirme la disparition d'une partie des cristallites dans ce film. Les cristallites sont stables dans l'échantillon à 40% de cristallinité, car l'aire du pic "P" reste pratiquement constante, quel que soit le gonflement.

Le pic "B" apparait au même angle pour les deux films étudiés (cf. fig. IV.14) : il s'agit donc de l'eau qui a la même structure cristalline, quelle que soit la cristallinité du PVA.

Les spectres sur la fig. IV.14 correspondent à des échantillons dans lesquels toute l'eau cristallisable avait entièrement cristallisé (la température était de -40°C). Il est possible, grâce au montage expérimental présenté dans le paragraphe VI.3.2, de déterminer les températures de cristallisation et de fusion de l'eau dans le PVA. Ceci est réalisé en suivant l'évolution de l'aire des pics A, B et C (cf. fig. IV.14) avec la température, contrôlée par une sonde placée à la surface de l'échantillon. Pour le film de 25% de cristallinité, nous avons rapporté sur la fig. IV.15 l'évolution des trois aires correspondantes (SA, SB et SC), exprimées dans une unité arbitraire. Les points d'inflexion des trois courbes se produisent pour la même température, ce qui prouve qu'il s'agit bien des trois reflexions des mêmes **cristaux d'eau**.

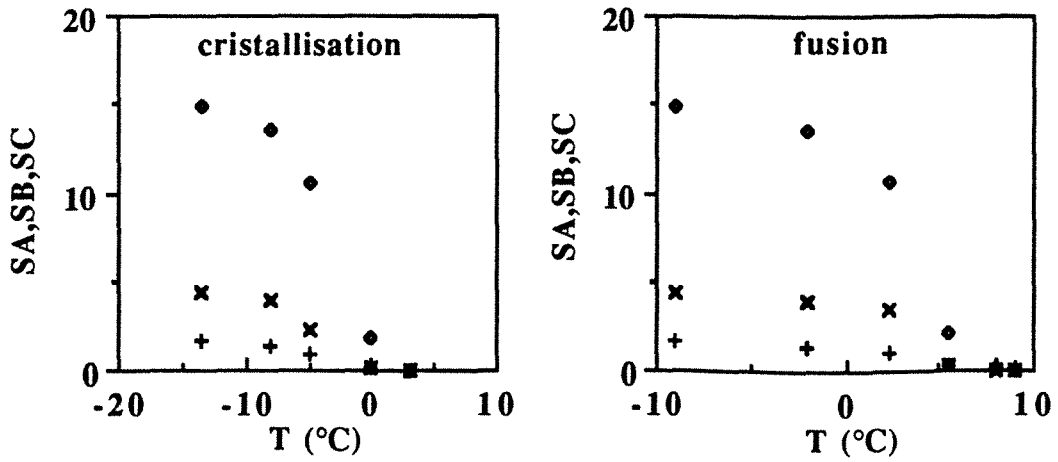


Fig. IV.15 *Evolution de l'aire des pics A, B et C (cf. fig. IV.14) avec la température. Les aires SA(×), SB (•) et SC (+) sont exprimées dans une unité arbitraire.*

Il y a une bonne correspondance entre les températures de cristallisation (-4°C) et de fusion (3°C) déterminées par RX et celles obtenues pour cette même cristallinité par DSC (-3°C et 2°C).

IV.5.2.1.3 Calcul de la proportion d'eau cristallisable dans le polymère

La cristallisation de l'eau dans le PVA a été observée par deux techniques indépendantes (DSC et RX). Les résultats obtenus étaient en accord. Les cristaux d'eau dans le PVA ont la même structure cristalline, quelle que soit la cristallinité du PVA. Nous pouvons procéder maintenant au calcul du pourcentage de l'eau cristallisable par rapport à la totalité de l'eau contenue dans le polymère.

Pour cela, nous utilisons les valeurs expérimentales de la chaleur de fusion des cristallites (pics I et II réunis). L'enthalpie de fusion devrait dépendre du degré d'association de l'eau. Or, comme il est très difficile d'accéder à cette information, tous les calculs dans la littérature [31, 36] sont effectués en faisant l'approximation que cette enthalpie est égale à celle de l'eau liquide (334 J/g) dans le domaine des températures supérieures à -40°C. Nous allons procéder de la même manière, car malheureusement il n'existe aucune technique expérimentale capable d'isoler l'eau "libre" de l'eau "intermédiaire".

Le gonflement total G est calculé par simple pesée des films soigneusement essuyés au préalable. Notons Gc et Gnc les gonflements partiels (exprimés en pourcentages massiques) en eau cristallisable et non cristallisable, tels qu'on les détermine à partir des courbes DSC:

$$G = Gc + Gnc \qquad (IV.4)$$

Nous avons déterminé la masse d'eau ayant cristallisé dans chaque échantillon (mc), en divisant la somme des aires des pics de fusion I et II (calculée à l'aide d'un programme qui effectue des corrections dues à la variation de la ligne de base, cf. § VI.3.1) par la chaleur de fusion de l'eau pure (ΔH_f = 334 J/g):

$$mc = \frac{A\ C\ Y}{B\ \Delta H_f} \qquad (IV.5)$$

avec:

A :	aire du pic	(cm^2)
B :	vitesse de défilement du papier	(cm/min)
C :	constante de calibration	(cm^{-1})
Y :	calibre de l'apapreil	(mJ/min)

Le gonflement Gc est calculé en divisant "mc" par la masse du film sec. Gnc (qui correspond à l'eau contenue dans le polymère et qui ne cristallise pas dans le domaine de température exploré, allant de 0 à -150°C) est égal à la différence entre G et Gc.

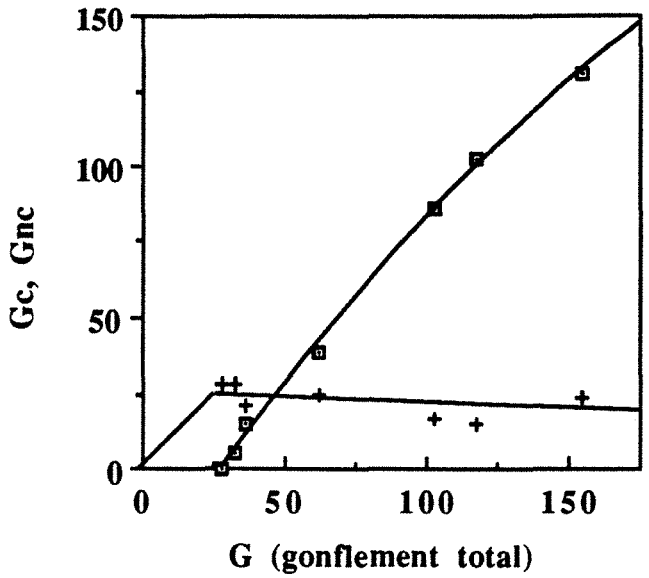


Fig. IV.16 *Gonflements en eau cristallisable, Gc (▫) et non cristallisable, Gnc (+), en fonction du gonflement total G d'un film en PVA de 25 % de taux de cristallinité.*

Comme on peut l'observer sur la fig.IV.16, au-delà d'un gonflement total égal à 28%, la quantité d'eau non cristallisable Gnc apparait pratiquement constante (égale à environ 24% en poids par rapport au film sec), et ceci pour de variations très importantes des quantités d'autres types d'eau.

En conclusion, pour le film le moins cristallin qu'on ait pu fabriquer, l'eau cristallise dans le réseau jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une quantité pratiquement constante et indépendante du gonflement total du film (Gnc ne dépend pas de G). Cette quantité résiduelle correspond à environ 0,8 molécules d'eau par site hydroxyle dans les régions amorphes.

IV.5.2.2 Etude du gonflement à l'équilibre

Nous cherchons à généraliser les observations antérieures concernant le processus de gonflement d'un film de seulement 25% de taux de cristallinité à des films plus cristallins. Par comparaison des résultats, nous voulons démontrer que les cristallites dans les films en PVA jouent un rôle analogue à des réticulations multichaînes.

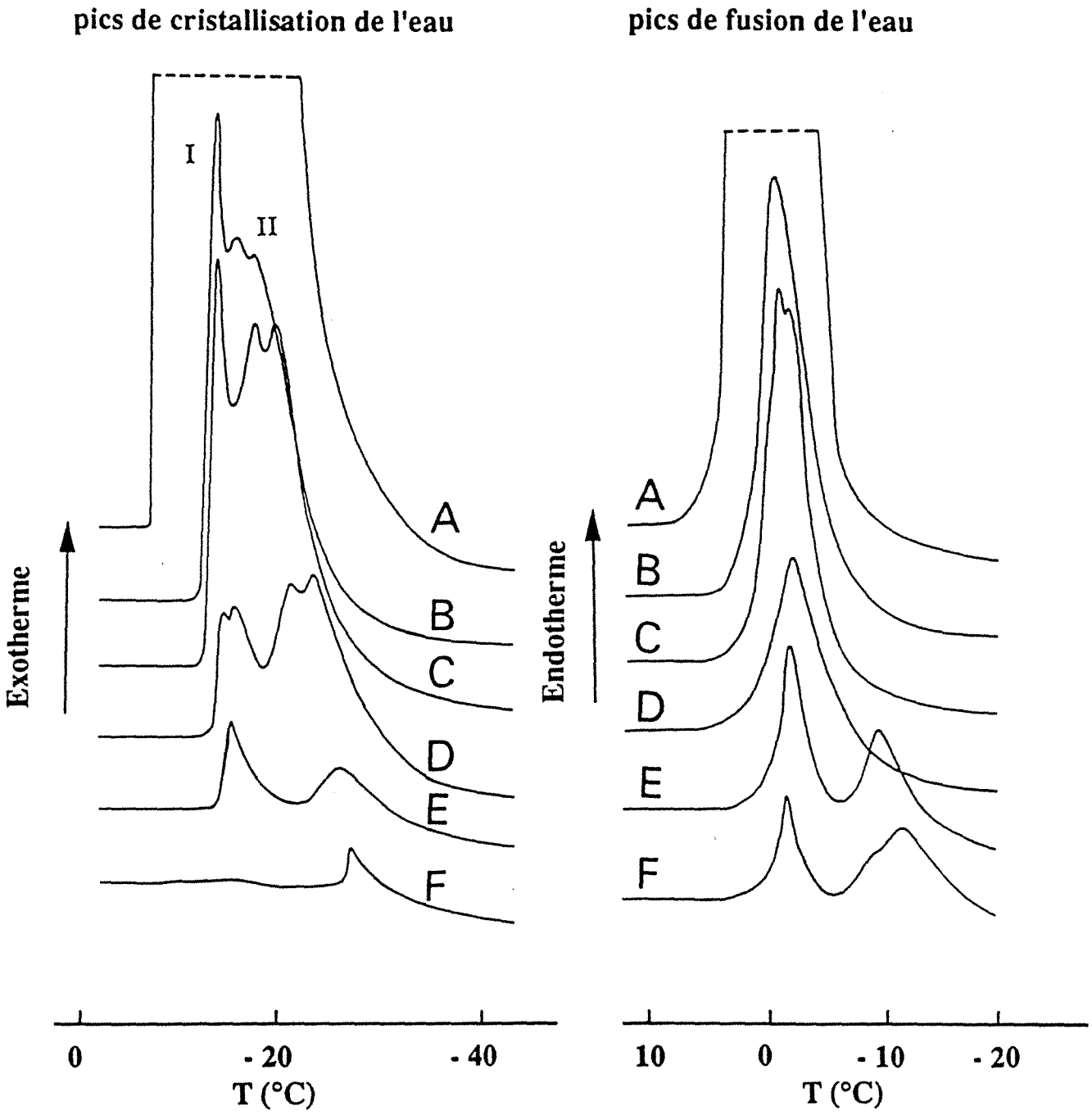


Fig. IV.17 *Spectres obtenus par DSC lors du refroidissement et du réchauffement des films en alcool polyvinylique de cristallinités différentes (entre 25 et 65%) gonflés dans l'eau à 40°C jusqu'à équilibre.*

spectre	A	B	C	D	E	F
cristallinité	25%	30%	33%	40%	56%	65%
gonflement	233%	136%	131%	93%	62%	21%

Pour cela, nous avons étudié le gonflement à l'équilibre dans de l'eau distillée à 40°C de films de 25 à 65% de taux de cristallinité à l'état sec. La fig IV.17 présente les thermogrammes DSC de ces échantillons, en fonction de leur cristallinité. L'étude de cette figure amène plusieurs observations:

- pour le film à 25% de cristallinité, dont le gonflement atteint 233%, on obtient deux pics regroupés, qui correspondent pratiquement à ceux de l'eau pure.

- au fur et à mesure que la cristallinité augmente, le gonflement total diminue rapidement et l'aspect des courbes DSC change sensiblement. La diminution de l'aire des pics d'eau "à l'état liquide" (I) est plus accentuée que celle des pics d'eau confinée (II). Pour l'échantillon le plus cristallin, le pic d'eau "à l'état liquide" a pratiquement disparu.

- les deux pics I et II se séparent pour les échantillons plus cristallins, comme sur la fig.IV.11 qui présente l'évolution de ces pics au cours du gonflement du film à 25% de cristallinité.

Il apparaît très clairement que les états de l'eau dans le PVA, ainsi que la quantité d'eau se trouvant dans chacun de ces états dépendent fortement de la structure physique (organisation spatiale des chaînes) du PVA. La formation d'eau "liquide" est fortement perturbée par la présence des cristallites au sein du PVA.

Les contraintes préexistantes dans les échantillons cristallins empêchent le développement d'amas de molécules absorbées de taille importante : si ceux-ci sont peu volumineux, ils ne peuvent contenir que de l'eau "confinée". **Un cristallite peut être assimilé à un centre de réticulation multifonctionnel. Il gêne la cristallisation du liquide absorbé dans le film.**

IV.5.2.3 Influence des cristallites sur le gonflement

Nous poursuivons la comparaison des films de cristallinité différente en gonflement, dans le but de confirmer l'effet de "réticulation multichaîne" dû à la présence des cristallites. Pour cela, nous avons calculé les proportions d'eau cristallisable en fonction du taux de cristallinité de chaque film.

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2. Le gonflement global G, et les gonflements partiels Gc et Gnc, représentent respectivement la fraction massique d'eau qui cristallise (en donnant naissance aux pics I et II) et celle qui ne peut pas cristalliser.

cristallinité du film sec	25%	30%	40%	56%	60%
G = Gc + Gnc	233%	136%	93%	62,5%	53,4%
Gnc	24%	34,6%	27%	25%	30%
Gc	209%	101%	66%	38%	23%
n* (molécules eau / site hydroxyle)	0,8	1,2	1,1	1,4	1,8

Tableau IV.2 *Influence de la cristallinité des films en PVA sur les gonflements partiels en eau cristallisable (Gc) et non cristallisable (Gnc), ainsi que sur le nombre seuil n* de molécules d'eau nécessaire sur chaque site hydroxyle dans les régions amorphes pour que l'on puisse observer, par DSC, l'apparition de l'eau cristallisable.*

Le gonflement total "G", ainsi que le gonflement partiel Gc diminuent sensiblement lorsque la cristallinité augmente. Le calcul du gonflement total rapporté à la fraction amorphe (G/fa) montre que ce nombre n'est pas constant. Ceci serait le cas si les cristallites étaient imperméables et si les fractions amorphes étaient équivalentes pour n'importe quel taux global de cristallinité de l'échantillon. Or, les cristallites sont bien imperméables pour les films traités thermiquement (cf. § IV.4). Donc, les fractions amorphes ne sont certainement pas équivalentes.

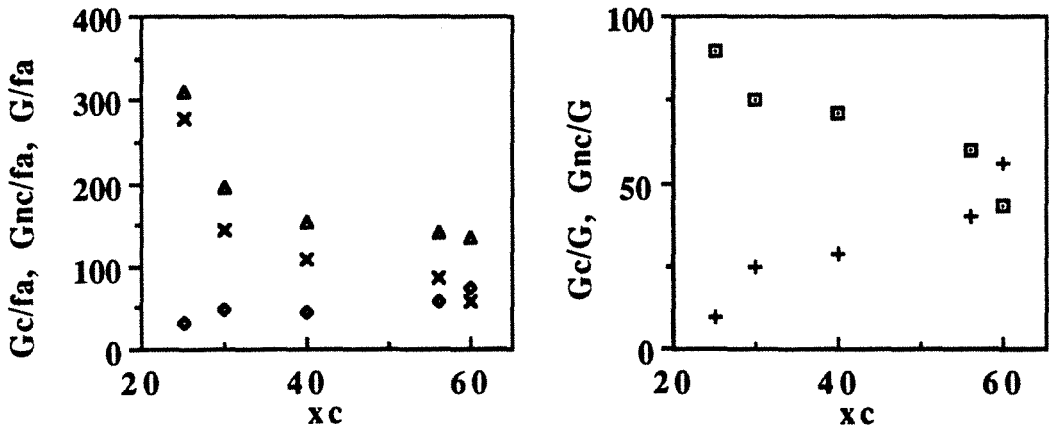


Fig.IV.18 *Influence du taux de cristallinité des films en PVA sur Gc/fa (×), Gnc/fa (•), G/fa (▲), Gc/G (▫) et Gnc/G (+). Gc et Gnc sont respectivement les gonflements partiels en eau cristallisable et non cristallisable.*

La fig. IV.18 montre que le rapport Gc/G diminue, tandis que Gnc/G augmente avec la cristallinité. Nous pensons que ceci est dû au fait que l'eau peut de moins en moins facilement cristalliser dans les régions amorphes des échantillons cristallins. En particulier, la formation des cristaux d'eau "libre" est fortement perturbée, comme l'indique d'ailleurs la disparition progressive du pic I sur la fig. IV.17. Les chaînes dans ces régions apparaissent donc comme moins flexibles,

car elles sont soumises à des tensions de la part des zones rigides (cristallites) auxquelles elles appartiennent en partie. Le calcul du gonflement en eau non cristallisable (respectivement cristallisable) rapporté au volume de phase amorphe dans le polymère (Gnc/fa respectivement Gc/fa) permet d'aboutir aux mêmes conclusions : plus l'échantillon est cristallin, moins l'eau peut cristalliser dans les régions amorphes. Par conséquent, ces régions ne peuvent pas être considérées comme équivalentes dans une série de films de cristallinités différentes.

Pour expliquer ce phénomène, revenons sur le processus d'absorption. Au début, l'eau absorbé est sous forme non cristallisable. Au delà d'un certain seuil, une partie de l'eau absorbée le devient. Soit n* le nombre seuil de molécules d'eau nécessaires sur chaque site hydroxyle dans les régions amorphes pour que l'on puisse observer, par DSC, l'apparition de l'eau cristallisable. En tenant compte de la cristallinité de chaque film, nous avons pu calculer n* à partir de la valeur constante de la fraction d'eau non-cristallisable (G nc) :

$$n^* = \frac{Gnc}{100}\,\frac{44}{18}\,\frac{1}{fa} \qquad \text{(IV.6)}$$

où 18 et 44 sont respectivement les masses molaires de l'eau et du motif monomère de PVA.

Le nombre n* est pratiquement égal à 1 pour les films de cristallinité intermédiaire (cf. tableau IV.2). Higuchi et col. [37] ont abouti à une conclusion similaire : les molécules d'eau non cristallisables dans un polymère correspondent aux molécules d'eau fortement adsorbées sur les sites hydroxyle (ce qui les "immobilise" pratiquement et empêche leur cristallisation).

Le nombre n* augmente légèrement avec la cristallinité des films. Une premiere explication est basée sur le postulat de l'existence simultanée de trois types de chaînes dans le PVA, qui se trouvent dans trois régions morphologiquement différentes du polymère ;

a) régions ordonnées formant les mailles cristallines;
b) régions amorphes constituées de chaînes désorganisées;
c) régions comprenant des chaînes **moins mobiles** (à squelette tendu et avec moins de degrés de liberté) mais qui ne sont pas organisées en cristallites.

A notre avis, les chaînes dans les régions de type "c" jouent un rôle analogue à celui d'une **réticulation physique**, car elles entraînent la diminution globale de la mobilité des chaînes dans la fraction "amorphe" les contenant. Par conséquent, le processus de cristallisation de l'eau au sein du polymère, nécessitant un réarrangement des chaînes du PVA serait selon cette hypothèse plus difficile avec un matériau plus cristallin (c'est-à-dire contenant plus de chaînes rigides dans les régions amorphes). L'eau est absorbée dans les régions "b" et "c". Dans la région "c", les chaînes étant moins mobiles, elle cristallise plus difficilement, ce qui explique l'augmentation apparente de n*. Notre hypothèse est renforcée par les résultats de Trzebicka et col. [48] qui ont montré que les

valeurs des taux de cristallinité du poly(épichlorohydrine) obtenues par résonance magnétique nucléaire (RMN) et diffraction aux rayons X étaient différentes. Ceci s'explique par le fait que les chaînes appartenant à la catégorie "c" ne sont pas détectées par RX, mais uniquement par RMN.

Une autre explication de l'augmentation de n* avec la cristallinité des films est de supposer que l'absorption de l'eau se fait sur la surface des cristallites. Celles-ci, plus denses que le matériau amorphe, ont une densité de sites hydroxyle supérieure. Par conséquent, la quantité d'eau non cristallisable (directement liée aux chaînes) devrait augmenter avec la cristallinité.

Il est fort probable que ces deux phénomènes conjuguent leurs effets.

IV.5.3 Gonflement dans des mélanges eau - éthanol

Après l'étude du gonflement dans un liquide unique (l'eau), nous passons à l'étude du gonflement dans un liquide homogène binaire (système eau-éthanol).

Nous vérifions que les conclusions tirées de l'étude antérieure restent valables pour un mélange binaire. Ensuite, nous chercherons à déterminer la composition du liquide cristallisable dans le PVA.

Cette étude devra nous servir pour pouvoir aborder le cas plus complexe des systèmes à miscibilité incomplète.

IV.5.3.1 Influence de la cristallinité sur le gonflement total

Nous avons fait gonfler les films en PVA dans des mélanges eau-éthanol, pour observer par DSC dans quelles conditions le liquide peut cristalliser dans ces films, et vérifier le rôle de réticulation multichaîne joué par les cristallites.

Nous avons choisi pour cette étude deux films de cristallinités très différentes (25% et 65%, à l'état sec), que nous avons laissés gonfler, à 40°C, jusqu'à équilibre dans des solutions de concentrations connues et de volume suffisant pour négliger d'éventuelles variations de concentration (cf. § VI.2).

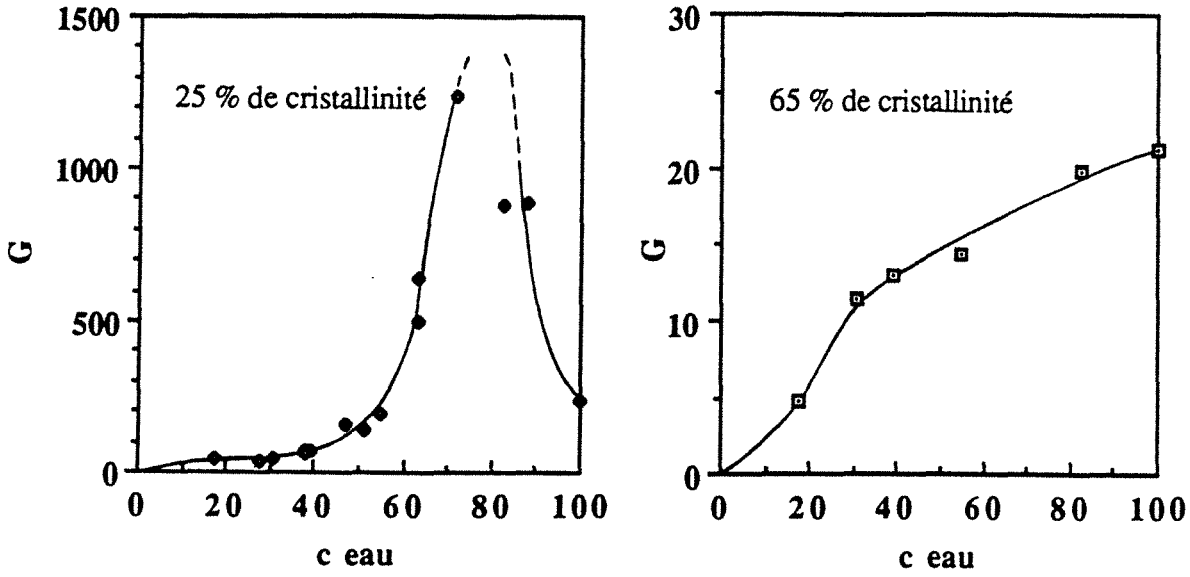


Fig. IV.19 *Gonflement total (G) mesuré à l'équilibre à 40°C dans des mélanges eau - éthanol contenant une fraction massique d'eau "c eau". Etude de films en PVA titrant 25 % et 65 % de taux de cristallinité.*

Les gonflements totaux G varient fortement avec la cristallinité (fig. IV.19). Pour le film à 25% de taux de cristallinité, nous avons observé un maximum de G très prononcé. Il s'agit d'un phénomène de "couplage d'absorption" (ou couplage thermodynamique) : le polymère gonfle plus dans un mélange d'un non solvant (l'éthanol) et d'un bon agent gonflant (l'eau) que dans les solvants purs. Ceci s'explique par les intéractions fortes qui existent entre les molécules d'eau et d'éthanol à l'intérieur du PVA. En partant de la théorie de Flory-Huggins, Dondos [52] a démontré que le "couplage d'absorption" peut être prévu à partir des paramètres d'interaction dans le système ternaire constitué par le polymère et les deux solvants.

Le phénomène de couplage est moins intense lorsque la cristallinité des films augmente et disparaît pratiquement pour l'échantillon à 65% de cristallinité (fig. IV.19). Tandis que le film ne contenant que 25% de taux de cristallinité se dissout pratiquement complètement dans un mélange eau-éthanol contenant entre 70 et 80% d'eau, le film titrant 65% de taux de cristallinité ne gonfle dans ce même mélange que légèrement moins que dans l'eau pure. Il y a une forte probabilité pour que le nombre de chaînes de type "c" (définies dans le § IV.5.2.3) augmente avec le taux de cristallinité. Nous pensons que ce sont les cristallites qui **assurent la cohésion du réseau** à fort gonflement grâce aux multiples connexions entre les chaînes qui appartiennent simultanément à plusieurs cristallites (chaînes de type "c", analogues à des ponts de réticulation effectuée par voie chimique).

Dans le cas du film à 25% de taux de cristallinité, l'existence d'un domaine de teneur en eau (entre 60 et 90 %) dans lequel le gonflement augmente rapidement, jusqu'à dissolution totale,

indique que la situation peut être complexe. La dissolution de l'échantillon suggère que l'effet de "réticulation" des cristallites n'était pas suffisant dans cet échantillon pour empêcher le réseau de polymère de se dissocier. Plusieurs causes sont possibles : le nombre des points de réticulation est peut-être insuffisant à cause de la taille réduite des cristallites (le réseau réticulé ne s'étend pas dans tout le volume), ou il y a dissolution des cristallites de faible taille.

En conclusion, le gonflement du PVA dans un mélange binaire dépend fortement du taux de cristallinité des films. La présence des cristallites peut empêcher la dissolution totale des échantillons dans le liquide en contact.

IV.5.3.2 Composition du liquide cristallisable

Avec le film à 25% de cristallinité, des cristaux de liquide absorbé dans le polymère apparaissent par DSC à partir d'un pourcentage massique d'eau de 38% (dans une solution eau/éthanol). Il s'agit d'un pic unique, d'abord large lorsque les gonflements sont faibles, puis de plus en plus prononcé et fin à gonflement élevé. Il n'est pas possible de déterminer la composition du liquide qui cristallise à partir des courbes DSC ; toutefois, il est possible d'entamer une discussion qualitative en comparant la température de cristallisation de l'eau dans le polymère avec la température de cristallisation de l'eau dans le liquide ayant gonflé le film.

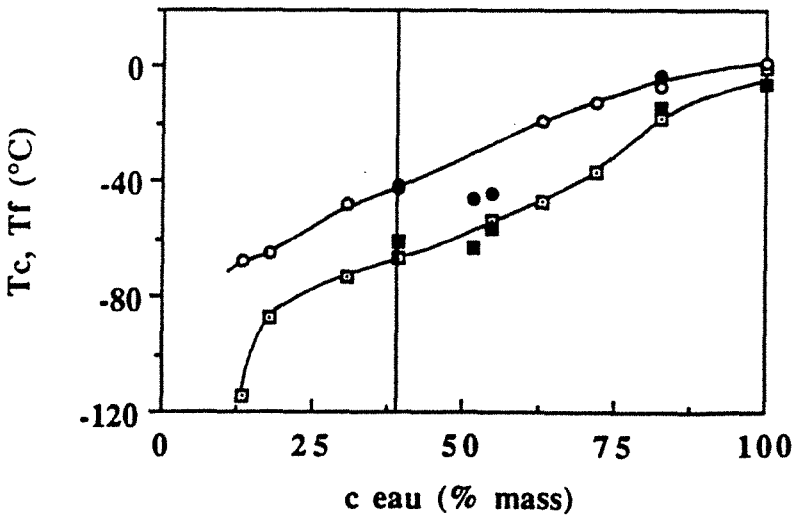


Fig. IV.20 *Comparaison des températures de cristallisation (Tc) et de fusion (Tf) du liquide dans des mélanges eau - éthanol (de teneur massique en eau c eau) avec celles du liquide qui donne lieu à la formation de cristaux dans un film en PVA de 25% de taux de cristallinité (gonflé à l'équilibre dans des mélanges eau - éthanol à 40°C). Liquide : Tc (▫) et Tf (○). Polymère gonflé : Tc (■) et Tf (●). La droite verticale indique l'apparition des cristaux observables par DSC.*

La fig. IV.20 présente les variations des températures de cristallisation Tc et de fusion Tf des cristaux formés dans les films gonflés en fonction de la composition des mélanges eau-éthanol en contact avec ces films. Nous avons aussi rapporté les températures Tc et Tf correspondant aux mélanges eau-éthanol seuls. Dès que l'eau commence à cristalliser dans le film, il y a une bonne correspondance entre les températures de cristallisation de l'eau dans le film et dans le liquide en contact avec celui-ci. Ceci nous conduit à supposer que **la composition du liquide ayant cristallisé** (dans les "cavités temporaires" définies au § IV.5.2.1.1) **n'est autre que celle du liquide en contact avec le film**. Le liquide qui pénètre dans un réseau constitué de chaînes fortement mobiles à cause de l'effet plastifiant des molécules absorbées sur les chaînes (diminution de Tg, voir paragraphe IV.7) ne subit pratiquement plus d'interaction spécifique de la part des chaînes du polymère.

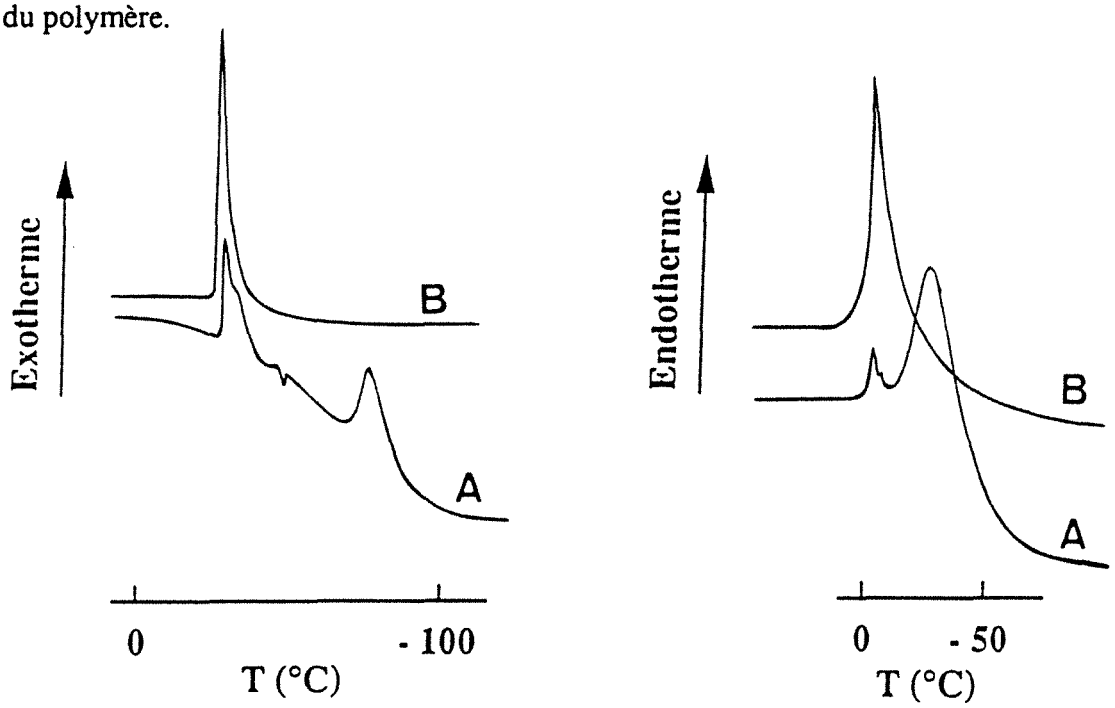


Fig. IV.21 *A: pics de cristallisation et de fusion de l'eau dans un film en PVA titrant 65% de taux de cristallinité, gonflé à équilibre dans un mélange eau-éthanol contenant 83% massique d'eau.*
***B:** pics de cristallisation et de fusion de l'eau dans un mélange eau-éthanol contenant 83% massique d'eau.*

Dans le film fortement cristallin (65%), l'eau cristallise très difficilement. Les premiers pics observés par DSC correspondent à un échantillon gonflé dans un mélange riche en eau (83% massique). On observe cette fois deux pics (cf. fig. IV.21) :

- un pic fin qui correspond à une phase liquide vraisemblablement identique au mélange eau-éthanol en contact avec la membrane, car il y a coïncidence entre les températures de cristallisation et de fusion du liquide dans le polymère et du liquide dans lequel a eu lieu le gonflement.

- un pic plus large, à des températures plus basses, qui correspond au liquide confiné dans des régions amorphes. Ce liquide est probablement enrichi en eau, car le PVA absorbe préférentiellement l'eau [4, 5].

Ces résultats montrent qu'il existe au moins trois états du liquide absorbé dans le polymère : un liquide non cristallisable et deux types de liquide, donnant naissance aux deux pics observés. L'apparition d'un liquide cristallisable dans certaines régions des films n'a pas pu être évitée en augmentant la cristallinité des films. A des gonflements suffisamment importants, même le film le plus cristallin qu'on ait pu fabriquer par traitement thermique (65% de cristallinité) permettait à une partie du liquide de cristalliser. Nous supposons que ce processus a principalement lieu dans des régions "amorphes", mais qui seraient plutôt des défauts dans ce matériau très cristallin.

IV.5.4 Comportement en sorption dans deux liquides en équilibre

Nous pouvons aborder maintenant le cas des systèmes à miscibilité partielle, pour essayer d'expliquer le gonflement inégal dans deux liquides considérés comme équivalents du point de vue thermodynamique (les activités de chaque composé sont par définition égales dans chacune des phases liquides en équilibre). Pour cela, nous avons utilisé des mélanges liquides à miscibilité partielle choisis dans la famille eau-alcool (1-butanol et 1-octanol).

Nous laissons gonfler les films en PVA de cristallinités différentes dans chacune des phases liquides conjuguées, dans des récipients thermostatés à 40°C, jusqu'à stabilisation du poids (trois pesées successives proches). Comme nous l'avons précisé au § II.1.3.1, d'après les concepts habituels de la thermodynamique, un film en polymère devrait gonfler de manière identique dans deux phases liquides en équilibre. Cependant, nous avons observé des différences de gonflement avec des films en PVA placés alternativement en contact avec les deux phases des systèmes eau-1-butanol et eau-1-octanol. Ce phénomène est modulé par le taux de cristallinité du PVA, ainsi que le montre la fig. II.7. Ceci veut dire qu'à **activité égale** des deux composés dans le polymère (l'eau et l'alcool) **deux états de gonflement différents** coexistent. La fonction qui associe à chaque valeur d'activité en solution une valeur du gonflement du polymère en contact avec le liquide n'est donc pas injective.

Les fig. IV.22 à IV.24 présentent les thermogrammes de refroidissement et de réchauffement de divers échantillons, comparés avec ceux du liquide pur de gonflement. Comme nous l'avons déjà observé lors de l'étude du gonflement dans le mélange eau-éthanol, avec les films titrant 25% de taux de cristallinité, il y a une bonne corrélation entre les températures de cristallisation et de fusion du liquide absorbé dans le film et dans le mélange liquide en contact avec celui-ci. Bien qu'il ne soit pas possible de donner une estimation quantitative de la composition du mélange de solvants

cristallisé dans le polymère, il est fort probable que du liquide de composition pratiquement identique à celle du surnageant soit entré dans les membranes sans subir d'interaction significative. En effet, la probabilité pour qu'une phase du liquide absorbé ait les mêmes températures de fusion et de cristallisation que celles du liquide en contact avec ces films à cause d'autres facteurs que l'identité de composition entre ces phases nous semble très faible, et par conséquent ne pourrait pas se reproduire systématiquement, quelle que soit la cristallinité du PVA.

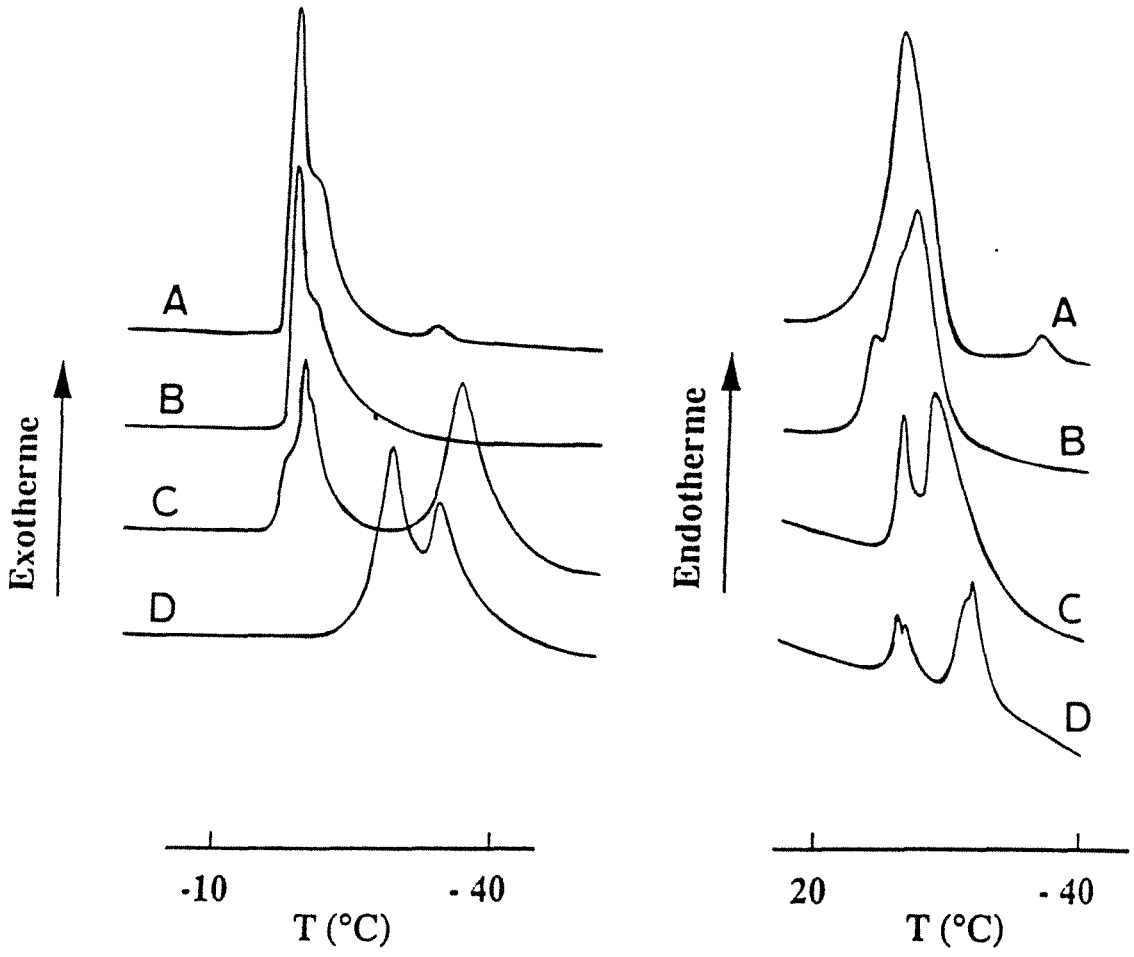


Fig. IV.22 *Courbes DSC des films semicristallins en PVA gonflés à l'équilibre, à 40°C, dans la phase aqueuse du mélange eau/ 1-octanol (99,9% massique d'eau). Films de 25 % (B), 40 % (C) et 56 % (D) de cristallinité. Courbes de la phase aqueuse seule (A).*

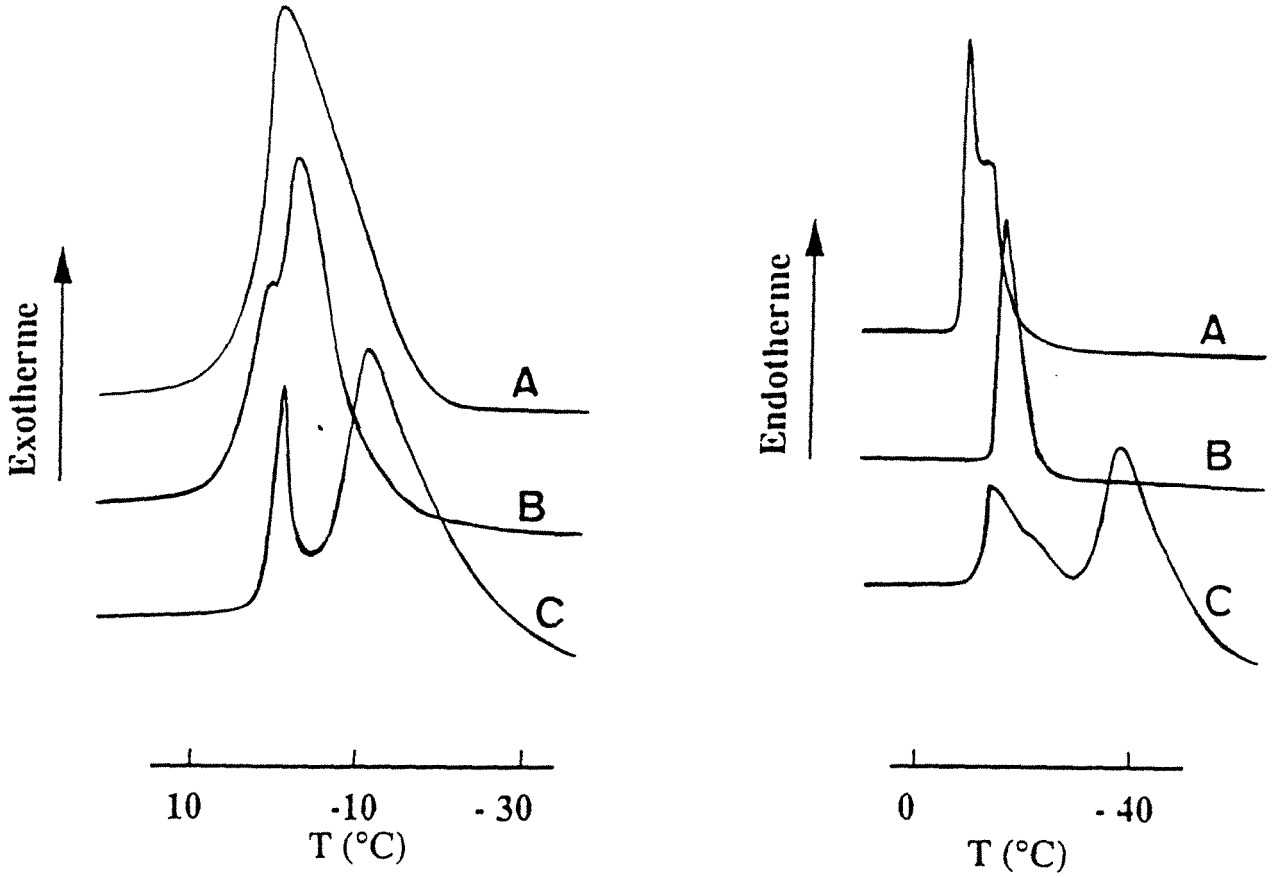


Fig. IV.23 *Courbes DSC des films semicristallins en PVA gonflés à l'équilibre, à 40°C, dans la phase aqueuse du mélange eau/ 1-butanol (93,4% massique d'eau). Films titrant 25% (B) et 40 % (C) de taux de cristallinité. Courbes de la phase aqueuse seule (A).*

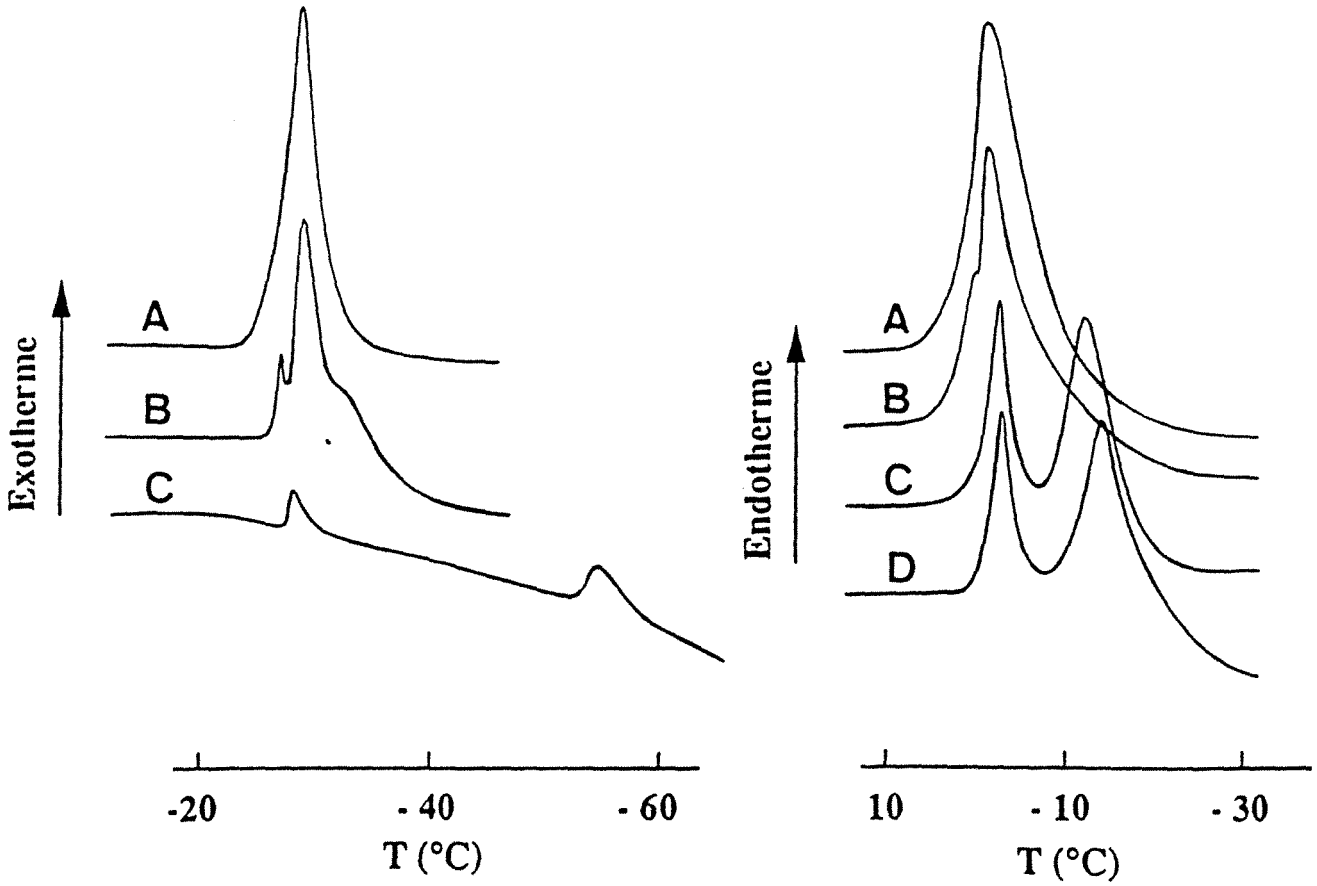


Fig. IV.24 *Courbes DSC des films semicristallins en PVA gonflés à l'équilibre, à 40°C, dans la phase organique du mélange eau/ 1-butanol (20,3% massique d'eau). Films de 25 % (B), 40 % (C) et 56 % (D) de cristallinité. Courbes de la phase organique seule (A).*

Pour des films plus cristallins, on observe parfois deux pics de cristallisation et de fusion des solvants dans le polymère. Ces pics apparaissent à des températures abaissées par rapport aux films les moins cristallins (titrant 25% de taux de cristallinité).

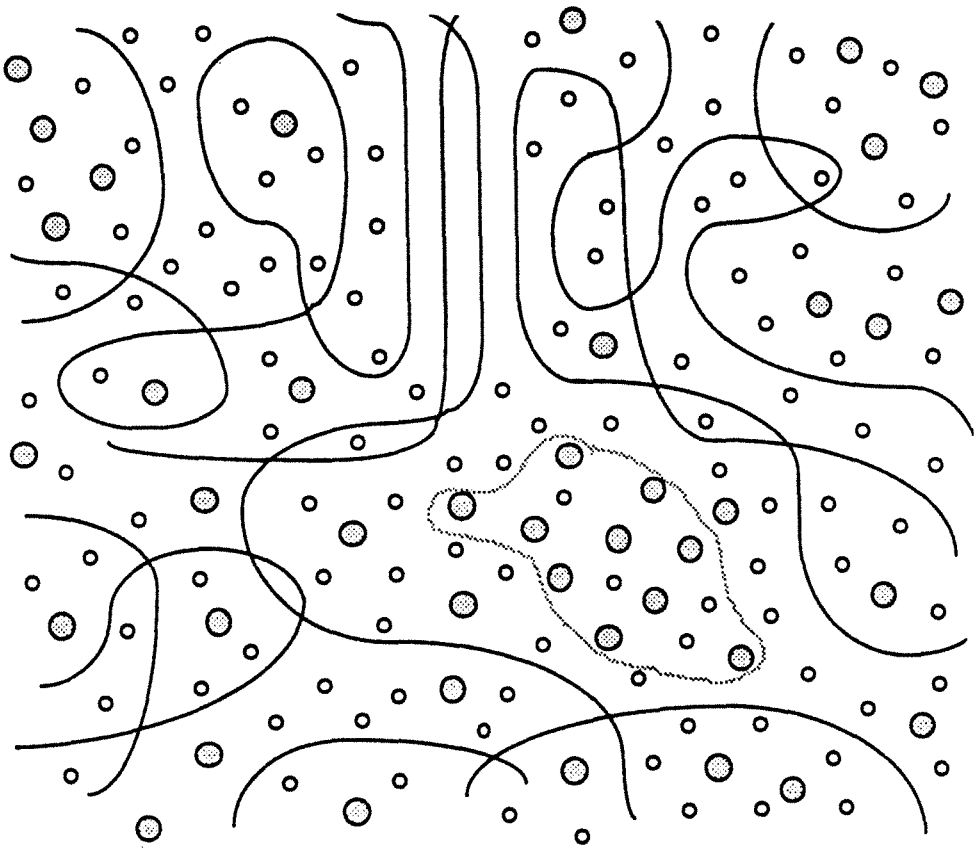


Fig. IV.25 *Représentation simplifiée d'un film en PVA fortement gonflé contenant des molécules d'eau (o) et d'éthanol (◎). Le polymère est assimilé à un système à deux phases : une phase "polymère" (chaînes mobiles solvatées) et une phase "liquide" (fraction du liquide d'imprégnation entrée pratiquement sans sélectivité dans le réseau du matériau) representée en pointillé.*

Nous supposons que le liquide cristallisable de même composition que le surnageant est le principal responsable des différences de gonflement de ces films dans deux liquides en équilibre thermodynamique. Une image simplifiée d'un film fortement gonflé est celle d'un système à deux phases (fig. IV.25) :

- une phase "polymère", constituée de chaînes mobiles solvatées, dont la cohésion est assurée par des liaisons intermoléculaires et par la présence de cristallites. Cette phase peut contenir des molécules de solutés en forte interaction avec le polymère.

- une phase "liquide" (composée de "cavités temporaires"), qui correspond à une fraction du liquide d'imprégnation entrée dans le polymère par suite d'une expansion du réseau constitué de chaînes plastifiées. Il est possible que des échanges de matière plus ou moins faciles (selon la cristallinité de l'échantillon examiné) aient lieu entre la phase "liquide" et le liquide d'imprégnation extérieur.

A partir de nos observations, nous proposons de définir comme liquide "lié" le liquide contenu dans la phase "polymère". Par différence, le liquide supplémentaire imbibé dans les polymères qui gonflent différemment dans ces phases serait le liquide "libre".

Nous pouvons ainsi expliquer les différences de gonflement d'un film placé succesivement en contact avec l'une puis l'autre des deux phases liquides qui s'équilibrent dans un système à deux phases. Lors de la formation de la phase "polymère", les sites hydroxyle sont principalement entourés par des molécules d'eau. La phase "liquide" peut alors entrer dans le film. Si le polymère est en contact avec la phase aqueuse (riche en eau), celle-ci aura plus d'affinité avec la phase "polymère" et gonflera plus le film.

IV.6 Mobilité des chaînes dans un film gonflé

Dans l'optique d'un modèle d'une membrane contenant des "cavités temporaires", il serait intéressant de connaitre la mobilité des chaînes, en fonction du gonflement des films. Pour ce faire, nous avons utilisé l'analyse dynamique mécanique et thermique (DMTA), qui permet de mesurer la température de transition vitreuse du PVA, qui donne des informations sur la mobilité des chaînes. L'appareillage utilisé pour ces expériences, ainsi que les conditions de travail sont décrits dans le paragraphe VI.3.3.

La température de transition vitreuse (Tg) est la température en dessous de laquelle le polymère possède un comportement vitreux et au dessus de laquelle il devient caoutchouteux. Nous nous proposons d'étudier en quoi la présence de molécules d'eau et d'éthanol modifie la Tg du polymère.

La figure IV.26 présente les spectres DMTA d'un film de 25% de cristallinité (à l'état sec) gonflé dans l'eau distillée à 40°C à divers taux de gonflement (G). Un pic unique apparait quel que soit le gonflement du polymère. Son maximum indique la Tg. A des gonflement suffisamment importants, un autre pic aparait vers 0°C. Il correspond à la fusion de l'eau "libre" (ou de la glace ordinaire) dans le polymère.

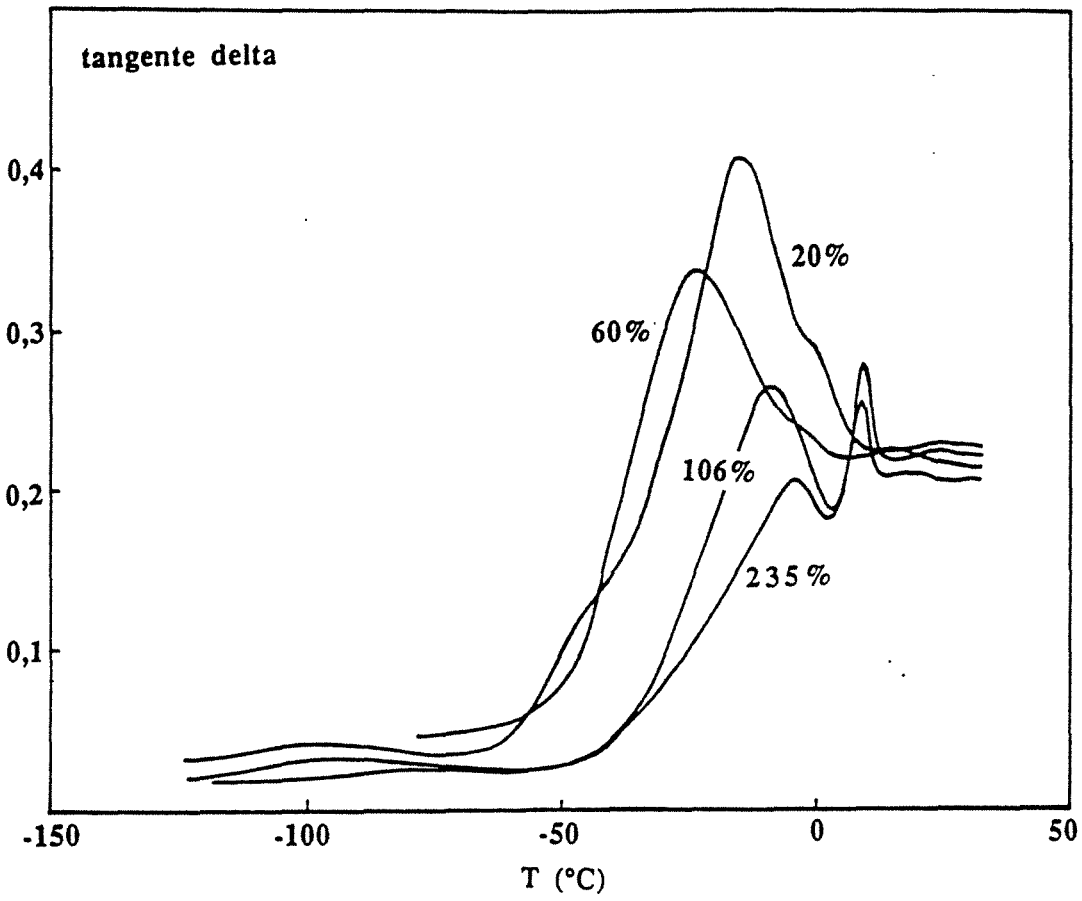


Fig. IV.26 Spectres obtenus par DMTA lors du réchauffement (4°C/min) d'un film en PVA (25% de cristallinité), à différents taux de gonflement dans l'eau à 40°C.

Sur la figure IV.27, nous avons rapporté les valeurs de la température de transition vitreuse calculées d'après les spectres DMTA. Il y a un bon accord entre la Tg ainsi obtenue et celle calculée par Takayanagi [45] avec un film à 38% de cristallinité. La Tg varie comme suit:

- elle diminue de façon brusque avec la quantité d'eau absorbée dans le film, jusqu'à une valeur de gonflement G*, qui correspond à la teneur en eau dans le polymère à partir de laquelle on a observé par DSC l'apparition des premiers **pics de cristallisation de l'eau.**

- jusqu'à un gonflement égal à G*, la température de transition vitreuse suit l'équation de Fox et Flory [46] ;

$$\frac{1}{T_g} = \frac{c}{T_g^p} + \frac{1 - c}{T_g^e} \qquad \text{(IV.7)}$$

où "c" est la fraction massique de l'eau dans le PVA. T_g^p est la température de transition vitreuse du PVA sec (égale à 75°C [20]) et T_g^e est celle de l'eau (égale à -135°C, d'après Angell [47]).

- à partir de G*, la température de transition vitreuse commence à **augmenter** et tend assymptotiquement vers 0°C.

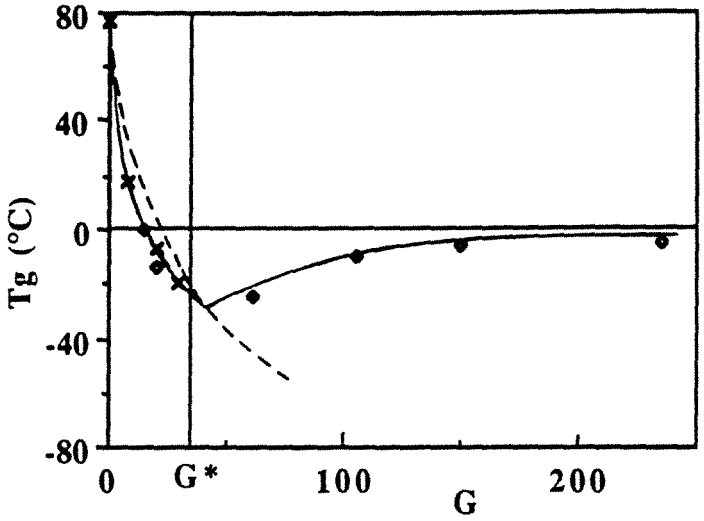


Fig. IV.27 Température de transition vitreuse Tg (•) du PVA mesurée par DMTA en fonction du gonflement partiel "G" du polymère dans l'eau, à 40°C. La Tg du PVA titrant 38 % de taux de cristallinité (✖), a été calculée par Takayanagi [45]. Nous avons représenté en pointillés la Tg calculée d'après la loi de Fox et Flory [46]. G est le gonflement seuil au-delà duquel nous avons observé par DSC la cristallisation de l'eau dans le PVA.*

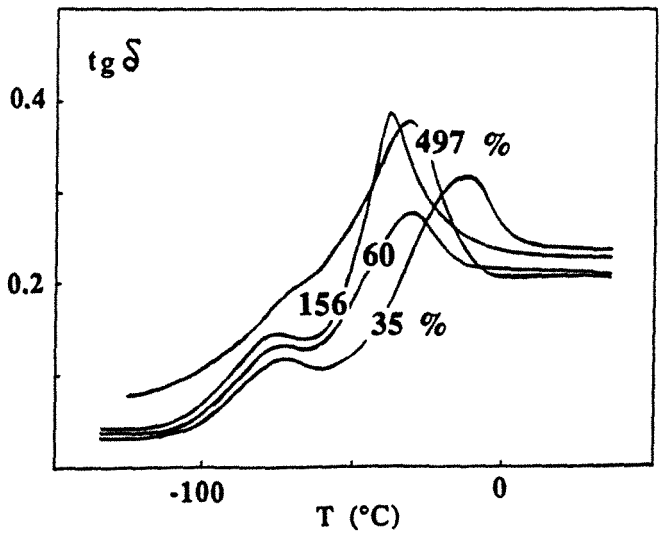


Fig. IV.28 Spectres obtenus par DMTA (4°C/min) avec un film en PVA (25% de cristallinité) gonflé à 40°C dans des mélanges eau-éthanol. Les valeurs du gonflement total sont indiquées sur chaque spectre.

A notre connaissance, il n'a pas été encore rapporté dans la littérature de tels phénomènes (augmentation, puis diminution de la mobilité des chaînes d'un polymère avec la quantité de liquide absorbé). Tout se passe comme si, au delà d'un certain gonflement global, l'eau commençait à jouer un rôle "**antiplastifiant**" vis-à-vis du PVA, en contribuant à réduire la mobilité des chaînes.

Nos observations ont été reproduites avec un film de 25% de cristallinité gonflé dans des mélanges eau-éthanol (cf. spectres DMTA, fig. IV.28). La Tg diminue, puis augmente avec le gonflement. Le début de l'accroissement de Tg s'effectue à une température à laquelle on commence à observer par DSC la cristallisation du liquide absorbé.

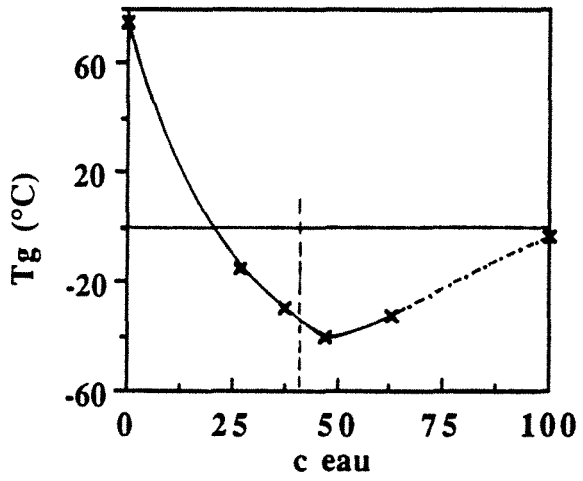


Fig. IV.29 *Influence de la teneur massique en eau "c eau" du liquide de gonflement (mélange eau-éthanol) sur la température de transition vitreuse (Tg) d'un film de 25% de cristallinité. Nous avons tracé en pointillé la limite au-delà de laquelle on commence à détecter le liquide* ***cristallisable*** *par DSC.*

Le seuil de composition dans le mélange eau-éthanol pour lequel nous avons observé la formation des premiers cristaux de liquide dans le PVA est de 38% massique en eau. Nous observons sur la fig. IV.29 qu'au delà de cette teneur en eau dans le mélange eau-éthanol dans lequel nous avons laissé gonfler les films (qui correspond à un gonflement total G* de 60 %), la température de transition vitreuse commence à augmenter.

En conclusion, nous pouvons distinguer deux domaines de gonflement (G<G* et G>G*) qui nous permettent de concevoir un modèle moléculaire décrivant le mécanisme de sorption de l'eau dans l'alcool polyvinylique:

- dans le premier domaine de concentration d'eau (G<G*) dans le PVA, l'absorption se fait directement sur les sites hydroxyle. Les interactions par liaisons hydrogène intermoléculaires sont cassées au fur et à mesure que l'eau gonfle le PVA. Ceci explique la forte diminution de

la température de transition vitreuse. Le liquide ne peut pas cristalliser à l'intérieur du polymère, car il subit de fortes interactions.

- dans le deuxième domaine de concentration (G>G*), lorsqu'environ une molécule d'eau occupe chaque site hydroxyle dans les régions amorphes du PVA, de l'eau cristallisable commence à s'accumuler dans le film. La discontinuité de température de transition vitreuse observée au voisinage du gonflement égal à G* pourrait s'expliquer par la mobilité réduite du liquide "libre" (ou cristallisable) qui enduirait une gêne stérique sur les chaînes avoisinantes. En effet, V. Stannett et col. [51] ont montré que l'apparition d'eau auto-associée dans le polyacrylonitrile (polymère hydrophile) s'accompagnait d'une diminution importante du coefficient de diffusion de l'eau.

IV.7 Conclusion

Nous avons fabriqué des films denses en PVA de différentes cristallinités, mesurées par densimétrie et à partir de spectres Infra-Rouge. Il s'est avéré que suivant le traitement thermique auquel étaient soumis les échantillons, une disparition de certaines des cristallites les moins bien développés pouvait avoir lieu (le traitement thermique accroit la taille des cristallites et les rend moins perméables à l'eau).

Nous nous sommes intéressés à l'état des solvants dans les films gonflés, qui devrait avoir des conséquences importantes sur le mécanisme de transport en pervaporation.

En première étape, nous avons étudié le gonflement dans l'eau. Il existe une certaine valeur critique de gonflement des films en PVA semi-cristallins en dessous de laquelle il n'y a pas de cristallisation du liquide absorbé dans ceux-ci. L'absorption a pour effet une diminution très importante de la température de transition vitreuse du PVA (phénomène de plastification).

Au dessus de cette valeur (égale à 24 % massique pour un film de 25% de cristallinité), une partie du liquide imbibé dans les films est cristallisable. Avec l'augmentation du gonflement, il y a apparition d'un pic de cristallisation de l'eau (pic II) à une température inférieure à 0°C, puis d'un autre pic supplémentaire (I) vers 0°C. Ceci nous conduit à supposer l'existence de trois états distincts du liquide absorbé. Nous avons attribué le pic I à l'eau "libre" qui cristallise dans le polymère comme un corps pur et qui se comporte donc comme l'eau à l'état liquide au dessus de son point de fusion et le pic II à l'eau confinée dans le système lamellaire du polymère.

Le gonflement des films en PVA dans un liquide donné dépend fortement de leur cristallinité. A partir des résultats obtenus par DSC, nous avons expliqué ceci en considérant le **rôle double** des domaines cristallins: ce sont des régions pratiquement imperméables, qui induisent des contraintes de mouvement des chaînes dans le matériau, similaires à celles d'un matériau réticulé par voie chimique. Les chaînes appartenant simultanément à plusieurs cristallites (chaînes **rigides** et **tendues** lors du gonflement) empêchent en partie l'expansion du réseau, donc

l'apparition du liquide cristallisable. Cet effet est d'autant plus important que le gonflement des films est grand : la dissolution du polymère peut être empêchée par la présence des cristallites.

A de forts gonflements, nous avons observé que les températures de cristallisation et de fusion du liquide dans le polymère et du liquide de gonflement étaient pratiquement identiques. Pour cette raison, nous concluons qu'une partie du surnageant a pu entrer dans le film, par suite d'une expansion du réseau constitué de chaînes plastifiées.

L'étude du gonflement des échantillons cristallins dans deux phases liquides en équilibre thermodynamique présente un intérêt sur le plan théorique. Les différences très accéntuées de gonflement des films de même cristallinité placés en contact successivement avec l'une, puis l'autre de ces phases (cf. fig. II.7) peuvent s'expliquer en partie par la présence de chaînes tendues entre plusieurs cristallites lors du gonflement, qui empêchent la pénétration du liquide dans le film. Ceci explique pourquoi les différences de gonflement entre deux phases conjuguées diminuent lorsque la cristallinité des films augmente. Cependant, ces différences subsistent toujours car même à des taux de cristallinité très élevés, une certaine quantité du liquide en contact avec les films en PVA se retrouve dans les "cavités temporaires".

Le polymère gonflé pourrait être représenté comme un système à deux phases : une phase "polymère", constituée de chaînes solvatées fortement mobiles, et une phase "liquide", contenant un liquide de composition pratiquement identique à celle du surnageant.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. A. Peppas, P. J. Hansen, *J. Applied Polymer Sci.*, **27**, 4787-4797 (1982)

2. N. A. Peppas, *European Polymer Journal*, **12**, 495-498 (1976)

3. C. A. Finch, dans "Polyvinylalcohol", John Wiley and Sons (1973)

4. Jos W. F. Spitzen, Thèse de Doctorat : "Pervaporation: Membranes and Models for the Dehydration of Ethanol", Hengelo, Hollande, 14 Octobre 1988

5. J. Elyassini, Thèse INPL "Déshydratation des mélanges eau-éthanol par pervaporation à travers des membranes à base d'alcool polyvinylique", Nancy (1987)

6. A. Essamri, Thèse INPL "Déshydratation des mélanges eau-acide acétique par pervaporation à travers des membranes à base d'alcool polyvinylique", Nancy (1987)

7. Z.-H. Ping, Q. T. Nguyen, R. Clément, J. Néel, *Proceedings of Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Nancy, Ed. R. Bakish, Bakish Mat. Corp., New Jersey, 231-238 (1988)

8. F. Halle, W. Hofmann, *Naturwissenschaften*, **23**, 770 (1935)

9. R.C.L. Mooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2828 (1941)

10. C. W. Bunn, *Nature*, No. 4102, 929-930 (1948)

11. J. F. Kenney, G. W. Willcockson, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **4**, 679-698 (1966)

12. P. Molyneux, chap. IV dans "Water Soluble Synthetic Polymers : Basic Properties and Uses", Polymer Monographs, vol.4, Gordon & Breach, New York (1970)

13. K. Yamaura, K. Ide, S. Matsuzawa, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B7(**2**), 359-374 (1973)

14. K. Tsuboi, T. Mochizuki, U.S. Patent n° 3.427.298, brévété le 11 fév. 1969

15. D.W. Van Krevelen, dans "Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure", Elsevier Scientific Publishing Company (1976)

16. K. Hermann, O. Gerngross, W. Abitz, *Zheitung Physik. Chem.*, B 10, 371 (1930)

17. R. Hosemann, *Polymer*, **3**, 349 (1962)

18. M. L. Miller, dans "The structure of Polymers", Polymer Science and Engineering Series, New York Reinhold Publishing Corporation, 1966

19. S. Kavesh, J.M. Schultz, *Polymer Eng. Sci.*, **9**, 5 (1969)

20. J.G. Pritchard, chap.3 (Properties of the solid state), dans "Poly(vinylalcohol): Basic Properties and Uses", Polymer Monographs, vol.4, Gordon & Breach, New York (1970)

21. H. Halboth, G. Rehage, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **38**, 111-127 (1974)

22. E. Nagai, S. Hima, S. Kuribayashi, N. Sagane, *Konbunshi Kagàku*, **12**, 199 (1955)

23. N. A. Peppas, *Makromol. Chem.* **178**, 595-601 (1977)

24. D. I. Bower, W. F. Maddams, dans "The Vibrational Spectroscppy of Polymers", Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press (1989)

25. C. Y. Liang, F. G. Pearson, *J. Polym. Sci.*, Vol. XXXV, Issue no. 128, Letters to the Editors, 303-307 (1959)

26. H. Tadokoro, K. Kozai, S. Saki, I. Nitta, *J. Polym. Sci.*, Vol. XXVI, Issue no. 114, 379-382 (1957)

27. N.A. Peppas, E.W. Merrill, *J. Polym. Sci.*, Polym. Chem. Ed., **14**, 441-457 (1976)

28. I. Sakurada, Y. Nukushina, Y. Sone, *Konbunshi Kagaku*, **12**, 506 (1955)

29. W. J. Priest, *Journal of Polymer Science*, Vol. VI, **6**, 699-710 (1951)

30. W.-Z. Zhang, M. Satoh, J. Komiyama, *J. Membrane Sci.*, **42**, 303-314 (1989)

31. A. Higuchi, T. Iijima, *Polymer* , **26**, 1207 (1985)

32. T. Hatakeyama, A.Yamamuchi, H. Hatakeyama, *Eur. Polym. J.*, **20**, 61 (1984)

33. A. Takizawa, T. Kinoshita, O. Nomura, Y. Tsujita, *Polymer J.*, **17**, 747 (1985)

34. T. Hatakeyama, Y. Ikeda, H. Hatakeyama, *Makromol. Chem.*, **188**, 1875 (1987)

35. Y. Taniguchi, S. Horigone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2743 (1987)

36. H. G. Burghoff, W. Push, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 473 (1979)

37. A. Higuchi, M. Abe, J. Komiyama, T. Iijima, *J. Membrane Sci.*, **21**, 113 (1984)

38. A. Higuchi, H. Fushimi, T. Iijima, *J. Membrane Sci.*, **25**, 171 (1985)

39. S.R. Lustig, N.A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 735 (1988)

40. M. Yoshikawa, S. Ochiai, M. Tanigaki, W. Eguchi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **9**, 559 (1988)

41. R.J. Scheuplein, *Biophysical Journal*, **6**, 1-17 (1966)

42. H. Fushimi, I. Ando, T. Iijima, *Polymer* , **32**, 241 (1991)

43. M. Brun, J.F. Quinson, C. Eyrauld, J. Desbrières, M. Rinaudo, *Proceedings of the European Congress on Filtration*, Filtra 80, Société Française de Filtration (Cachan), 327 (1980)

44. Y. Abe, D. Clark, *J. of Material Sci. and Letters*, **9**, 244-245 (1990)

45. M. Takayanagi, *Mem. Fac.Eng. Kyushu University*, **23**, 1 (1963)

46. T.G. Fox, P.J. Flory, *J. Polymer Sci.*, **14**, 315 (1954)

47. C.A. Angell, dans "Water ; a comprehensive treatise", F. Franks Ed., **7**, 1, 1-81, (1982)

48. B. Trzebicka, E. Turska, *Polymer*, **29**, 1689 (1988)

49. T.A. Orofino, H.B.Hopfenberg,V.Stannett, *J. Memb. Sci. , Phys.*, B3, 751 (1969)

50.Y.Taniguchi, S.Horigome, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2743 (1975)

51. V. Stannett, M. Haider, W.J. Koros, H.B. Hopfenberg, *Poly. Eng. Sci.*, **20**, 300 (1980)

52. A. Dondos,*C. R. Acad. Sciences, Paris*, **267** , 370-374 (29 juillet 1968)

Chapitre V

PERVAPORATION A TRAVERS DES MEMBRANES SEMI - CRISTALLINES EN ALCOOL POLYVINYLIQUE

Chapitre V

PERVAPORATION AU TRAVERS DES FILMS SEMICRISTALLINS EN ALCOOL POLYVINYLIQUE

Nous avons montré dans le chapitre précédent ("Propriétés physiques des membranes semicristallines en alcool polyvinylique") que les cristallites jouent un double rôle dans les membranes : ils sont à la fois des obstacles pratiquement imperméables (pour les films en PVA ayant subi un traitement thermique) et sont analogues à des centres de réticulation (pour les chaines qui appartiennent simultanément à plusieurs cristallites). Dans ce qui suit, nous chercherons à modéliser l'influence de la cristallinité des membranes en PVA sur leurs propriétés de transport en pervaporation de mélanges eau-alcool (éthanol, 1-butanol et 1-octanol). En particulier, nous analyserons la pervaporation de deux phases conjuguées. L'étude faira ressortir l'influence de la cristallinité des membranes sur leurs propriétés en pervaporation (flux et sélectivité).

V.1 La pervaporation au travers de films semicristallins

Malgré l'importance reconnue de l'influence de la structure physique des films sur leurs propriétés en transport et la tendance de beaucoup de polymères à cristalliser, il n'existe que relativement peu d'études dans la littérature concernant la pervaporation à travers des membranes de diverses cristallinités [1 à 5].

Michaels et col. [1, 2] ont été les premiers à mettre en évidence le rôle de la cristallinité des membranes en polyéthylène sur leurs propriétés en pervaporation. Plus récemment, J. Spitzen [3] a montré que des variations de perméabilité des membranes en PVA pouvaient avoir lieu, selon le traitement thermique auquel était soumise la membrane. Cependant, aucune corrélation quantitative reliant le taux de cristallinité des membranes à leurs propriétés de transport en pervaporation n'a été établie.

Le but de ce chapitre est d'établir, si possible, une corrélation entre la cristallinité et la perméabilité des films en PVA. L'eau ne pénètre pratiquement pas dans les cristallites des films en PVA ayant subi des traitements thermiques (cf. paragraphe IV.4). Ces cristallites agissent comme autant d'obstacles pour le passage des molécules qui sont obligées de les contourner. Dès lors, la morphologie cristalline (taille, forme et orientation des cristallites) devrait avoir une grande influence sur les propriétés de transport. Si la diffusion n'avait lieu que dans les régions amorphes

de la membrane, la sélectivité ne devrait pas être grandement affectée par la cristallinité. Au contraire, on s'attend à observer une influence importante de la cristallinité sur le flux. La perméabilité maximale avec un matériau donné devrait être obtenue avec un film complètement amorphe [6, 7]. Ainsi, il serait d'un grand intérêt pour les applications potentielles de la pervaporation de connaître les conditions de fabrication d'un film entièrement amorphe mais aussi, d'estimer les éventuelles évolutions de sa cristallinité suite à sa mise en contact avec le liquide à séparer.

V.2 Modélisation du transport en pervaporation au travers des films cristallins en PVA

Nous avons démontré dans le chapitre IV que la présence de cristallites au sein de l'alcool polyvinylique entraînait au moins deux conséquences importantes pour le transport de matière :

a) les cristallites sont des entités **pratiquement imperméables**. Leur capacité d'absorption est donc négligeable, ce qui réduit le gonflement global du matériau. D'autre part, au cours du transfert de matière, les molécules doivent les contourner. Dans un tel matériau, on peut définir une tortuosité τ, qui sera fonction de la taille, de la forme et de l'orientation des cristallites.

b) les cristallites jouent le rôle des **centres réticulants multichaînes**. Une chaîne peut appartenir simultanément à plusieurs cristallites; ceci induit des restrictions de gonflement, comme nous l'avons observé précedemment (chapitre IV) et des contraintes de mouvement pour les molécules migrantes. En effet, ces molécules doivent se frayer un passage à travers le réseau en écartant les chaines [8] ; ce processus est géné par la présence de chaines "tendues" (moins mobiles) entre des cristallites.

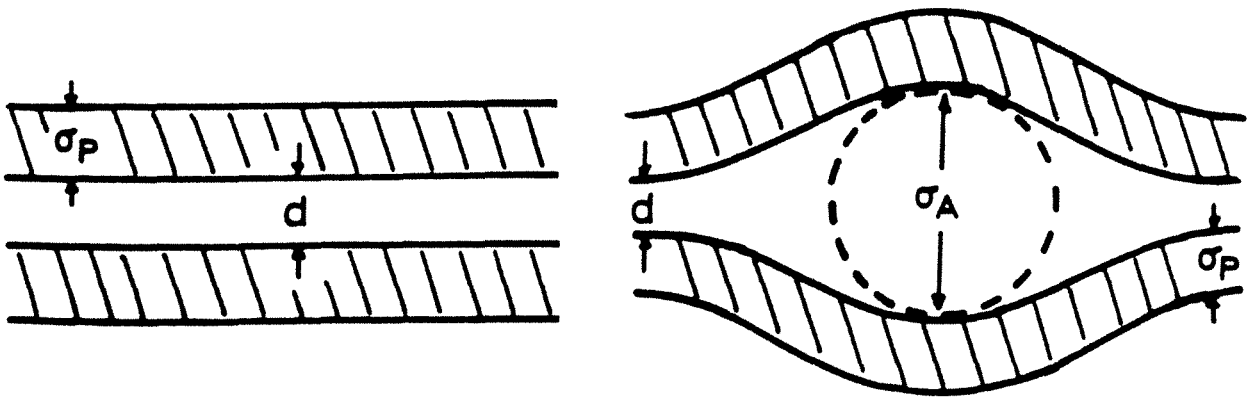


Fig. V.1 Pour passer à travers un réseau dont les chaines sont distantes de "d", une molécule de diamètre σ_A doit les écarter de "σ_A - d" (d'après Stannett [7]).

Selon ces dernières considérations, on peut établir une analogie entre la migration à travers un polymère cristallin et un polymère réticulé par voie chimique. On peut définir pour un matériau cristallin un facteur "b", appelé facteur de blocage qui exprime la réduction des coefficients de diffusion à cause de la diminution de la mobilité des chaînes accessibles au transport de matière, situées dans les zones amorphes.

Dans ce qui suit, nous analyserons plus en détail les effets simultanés des cristallites sur les deux étapes essentielles de la pervaporation, l'absorption et la diffusion.

V.2.1 L'absorption

Comme nous l'avons affirmé auparavant (§ I.3.1.1), on considère généralement que l'absorption, première étape de la pervaporation, a lieu selon un équilibre de partage, gouverné par les lois de la thermodynamique, entre la membrane et le liquide en contact avec celle-ci. A des faibles gonflements, la solubilité d'un composé dans un matériau cristallin est souvent considérée comme étant proportionnelle à la fraction volumique de la phase amorphe, f_a [2, 6, 7]. La manière la plus simple d'exprimer ce partage est de supposer l'existence d'une relation de proportionnalité entre la concentration du composé préférentiellement absorbé dans le liquide, "c_l", et sa concentration dans la membrane à l'interface, "c_{ml}", à l'aide du coefficient de solubilité "**S**":

$$c_{ml} = \mathbf{S}\, c_l\, f_a \qquad (V.1)$$

Les résultats de la littérature [10, 11] prouvent en effet qu'une telle relation de proportionnalité est vérifiée pour des membranes en PVA gonflées dans un mélange eau-éthanol contenant moins de 40% (massique) d'eau, malgré le caractère non idéal du gonflement. Ce système complexe se comporte comme s'il obéissait à la loi de Henry.

L'expression simple (V.1) ne prend pas en considération l'effet de "réticulation physique" introduit par les cristallites. Nous avons démontré dans le chapitre IV, par une analyse calorimétrique, que cet effet était particulièrement important dans le cas de forts gonflements. Comme ceci ne sera pas le cas lors de cette étude, nous utiliserons l'expression (V.1).

V.2.2 La diffusion

La diffusion d'un pénétrant dans un polymère dépend simultanément des propriétés de la membrane (donc en particulier de sa cristallinité) et de celles des différents solutés. Le coefficient de diffusion intrinsèque "D" qui prend en compte le double effet (d'imperméabilité et de réticulation) des cristallites pourra s'exprimer comme suit:

$$D^* = \frac{D_a^*}{\tau\, b} \qquad (V.2)$$

"D_a*" étant le coefficient de diffusion dans le matériau entièrement amorphe. Les étoiles expriment le fait que ces coefficients sont extrapolés à dilution infinie.

On peut trouver dans la littérature de nombreuses analyses théoriques aboutissant au calcul de la tortuosité τ dans un matériau contenant des zones imperméables (des exemples sont donnés dans la réference [9]). Selon l'ensemble de ces modèles, pour un matériau semi-cristallin contenant une fraction donnée de zones imperméables (cristallites), la tortuosité est fonction uniquement de la cristallinité globale et non de la forme, de la taille ou de l'orientation des cristallites.

Après analyse des modèles dans la littérature, nous avons opté pour une relation exponentielle reliant le produit "τb" à la fraction amorphe dans le polymère :

$$\frac{1}{\tau\, b} = (f_a)^m \qquad (V.3)$$

Par rapport aux autre modèles, cette expression est simple et n'a qu'un paramètre inconnu ("m") à déterminer à partir des résultats expérimentaux. Michaels et col. [2] ont montré avec des films en polyéthylène que la tortuosité peut s'exprimer par une relation exponentielle:

$$\frac{1}{\tau} = (f_a)^n \qquad (V.4)$$

où le coefficient "n" prend des valeurs différentes, selon le mode opératoire de synthèse du polymère, en particulier suivant la nature du catalyseur utilisé [6].

La diffusivité de l'eau dans le PVA varie exponentiellement avec la fraction d'eau absorbée [8]. Ce phénomène, connu sous le nom de "plastification", correspond à l'accroissement de la mobilité des chaînes avec l'adsorption de molécules d'eau (cf. paragraphe IV.7).

Au cours de la pervaporation, la membrane est inégalement gonflée dans son épaisseur. Vraisemblablement un gradient de température de transition vitreuse existe dans la membrane, ce qui implique que la mobilité des chaînes diminue progressivement, de la couche "gonflée" à la couche "sèche" ; les coefficients de diffusion évoluent de la même manière.

La relation empirique qui rend le mieux compte de ces observations est celle proposée initialement par Mc Call [10]. C'est l'équation phénoménologique la plus communément acceptée [11, 12] lorsque l'on observe expérimentalement des variations importantes des coefficients de diffusion D avec la concentration :

$$D = D^* e^{\alpha c} \qquad (V.5)$$

où α est le coefficient de plastification, caractéristique du système à une température donnée. "c" est la concentration locale d'eau dans le polymère. D* est appelé "diffusivité extrapolée à concentration nulle" ou "diffusivité à dilution infinie". Le coefficient α serait constant quelle que soit la cristallinité, si le passage des molécules avait lieu uniquement dans les zones amorphes et s'il n'y avait pas de microfractures (chemins préférentiels) à la frontière des cristallites.

V.2.3 Expression du flux de matière

Finalement, l'intégration de la première loi de Fick, en utilisant la relation (V.5) aboutit à l'expression suivante du flux d'eau à travers un film en PVA de cristallinité donnée:

$$J = \frac{D^*}{\delta \alpha} \left(\exp (\alpha c_{m1}) - \exp (\alpha c_{m2}) \right) \qquad (V.6)$$

où "δ" est l'épaisseur de la membrane et "c_{m1}" et "c_{m2}" représentent respectivement les concentrations en eau dans la membrane, du côté amont (en contact avec le liquide à séparer) et du côté aval (en contact avec la phase vapeur). Comme la pression en aval est maintenue à un niveau très faible, on suppose que la face aval de la membrane est pratiquement sèche. Dans ces conditions, on peut négliger "c_{m2}", ce qui aboutit à une expression simple :

$$J = \frac{P_a^*}{\alpha} \left(\exp (\alpha c_{m1}) - 1 \right) \qquad (V.7)$$

où P_a^* (égal au rapport entre D_a^* et δ) est la perméance intrinsèque du PVA amorphe.

Il faut attirer l'attention sur le fait que le modèle phénoménologique exponentiel (V.5) a été développé pour décrire le processus de perméation d'un **composé pur**. Dans ces conditions, la validité de la relation (V.7) a été testée en étudiant le profil de concentration du pénétrant dans la membrane [13, 14]. Le modèle pourrait s'appliquer dans le cas de mélanges binaires, à condition que le transfert se fasse de manière indépendante pour chaque composé, ce qui revient à dire que le couplage des flux est négligeable. La validité de cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe V.3.1.1.

En faisant intervenir l'effet de la cristallinité sur l'équilibre de partage amont entre la membrane et le liquide (par l'équation (V.1)) et sur le coefficient de diffusion (par l'équation (V.5)), la forme analytique finale du flux d'eau devient:

$$J = \frac{P_a^* (f_a)^m}{\alpha} \left(\exp (\alpha \mathbf{S} f_a c_l) - 1 \right) \qquad (V.8)$$

Cette expression devrait permettre de prédire le flux à travers une membrane de cristallinité donnée, en contact avec un mélange liquide de concentration connue. Réciproquement, il devrait être possible de connaître la cristallinité d'un film sélectif uniquement en connaissant le flux qui passe à travers celui-ci, lors de la pervaporation d'un liquide donné. Plus encore, si l'équation (V.8) était valable, il serait possible de déceler d'éventuelles modifications de cristallinité des membranes au cours de la pervaporation d'un liquide de concentration donnée, en observant les variations dans le temps du flux d'eau.

Généralement, la loi d'Arrhénius est utilisée pour prendre en compte l'influence de la température sur le flux en pervaporation [5, 14, 15]. L'expression (V.8) devient dans ce cas:

$$J = \frac{D^*}{\delta \alpha} \left(\exp (\alpha S f_a c_l) - 1 \right) \exp \left(- \frac{E_a}{\mathcal{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right) \right) \qquad (V.9)$$

où E_a est l'énergie d'activation de la perméation, $\mathcal{R}$ est la constante des gaz parfaits, T est la température (isotherme) de l'expérience et T° est la température de référence.

V.3 Résultats obtenus en pervaporation à travers des films cristallins en PVA

Le montage automatisé de pervaporation est décrit en détails dans le chapitre VI (§ VI.1.4). Il permet la détermination précise de flux relativement faibles, et réduit la durée de temps nécessaire à chaque expérience (pour minimiser d'éventuelles variations de cristallinité au cours de la pervaporation).

Nous avons étudié des films en PVA de 25 à 56% de cristallinité, obtenus selon la méthode expérimentale décrite dans le paragraphe IV.3. Ces membranes, d'épaisseurs comprises entre 20 et 25 µm, ont été utilisées pour extraire préférentiellement l'eau à partir de mélanges eau-alcool (éthanol, 1-butanol et 1-octanol). Seuls l'éthanol et l'eau sont miscibles en toute proportion; ce mélange, dont la séparation est une des applications industrielles principales de la pervaporation, servira de référence pour cette étude.

V.3.1 Pervaporation du mélange eau-éthanol

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]. Nous avons étudié en première étape l'influence de la structure physique (cristalline) des films en PVA sur leur perméabilité en pervaporation.

Les figures V.2 et V.3 présentent les flux partiels d'eau et d'éthanol obtenus en régime stationnaire avec des membranes en PVA de cristallinités différentes. Seule la membrane à 27% de taux de cristallinité n'a subi aucun traitement thermique. La cristallinité des autres films a été modifiée par chauffage à 130°C et 150°C d'échantillons à 27% de cristallinité (cf. tableau IV.1). Comme on pouvait s'y attendre, on observe une diminution de perméabilité pour chacune des espèces migrantes avec l'augmentation de la cristallinité des films.

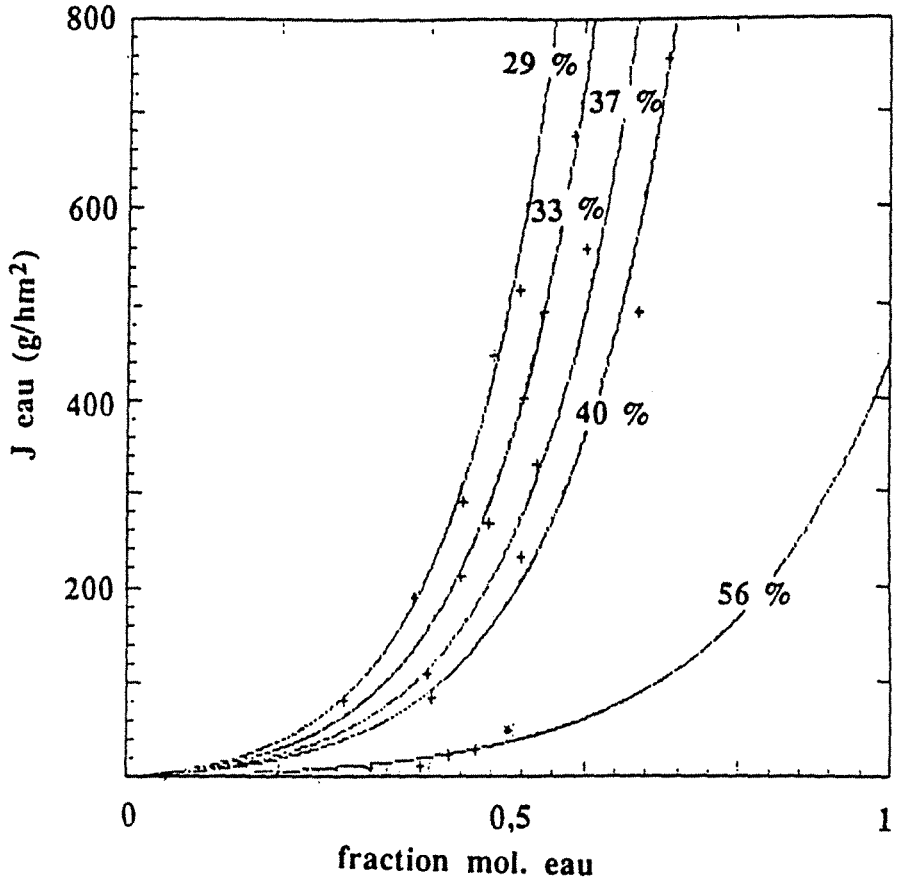


Fig. V.2 *Flux partiel d'eau obtenu lors de la pervaporation du mélange eau-éhanol, à 40°C, à travers des membranes en PVA de cristallinités différentes. Les courbes en continu représentent les résultats de l'optimisation simultané des points expérimentaux par l'équation (V.8).*

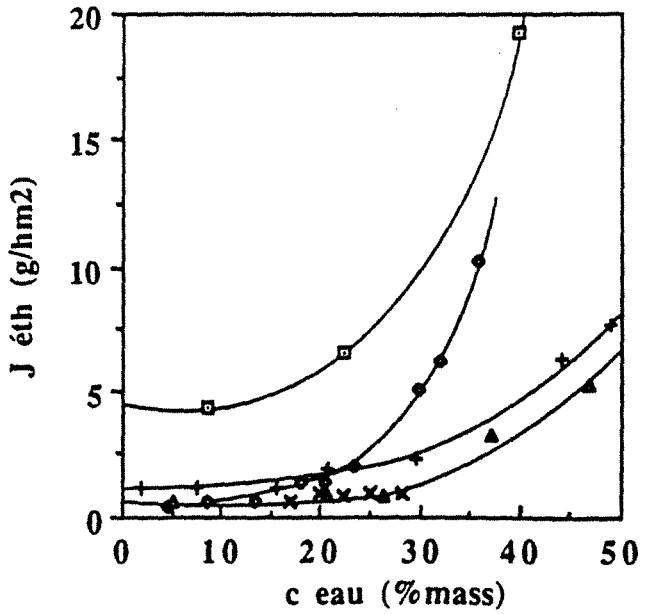


Fig. V.3 *Influence de la cristallinité des membranes en PVA de 25 µm d'épaisseur sur les flux partiels d'éthanol obtenus lors de la pervaporation, à 40°C, de mélanges eau-éthanol (teneur massique en eau "c eau"). Cristallinités étudiées: 27 % (▫), 33 % (•), 37 % (▲), 40 % (+) et 56 % (×).*

V.3.1.1 Validation du modèle de transport

Dans une première approche, nous avons utilisé l'équation (V.8) pour modéliser le transport de l'eau (le composé préférentiellement permeé) ; comme on peut le constater sur la fig. V.2, il y a un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Le modèle à deux paramètres (éq. (V.7)) qui nous a servi de base a déjà été testé [13, 14] lors de la pervaporation de composés uniques (cas académique, sans application pratique). Son applicabilité dans notre cas signifie que la présence de molécules d'éthanol dans la membrane n'affecte pas de manière significative la perméation des molécules d'eau (pas de "couplage de flux"). Cependant, l'équation (V.7) n'est probablement pas généralisable au cas du transport simultané qui a souvent lieu lors de la pervaporation ; selon notre opinion, ce modèle ne devrait pouvoir s'appliquer que si la sélectivité de la membrane était suffisante pour pouvoir négliger le flux du composé minoritaire dans le pervaporat. Ceci a en effet été observé par Q.T.Nguyen [18], avec des membranes en Cuprophane (cellulose régénérée), très sélectives pour l'eau. De manière plus générale, l'équation (V.7) a été utilisée avec succès pour modéliser l'extraction par pervaporation de composés à l'état de trace, comme les contaminants organiques des solutions aqueuses [19, 20].

L'équation unique pour le flux d'eau obtenue par optimisation simultanée des résultats obtenus avec des membranes titrant entre 29 et 56 % de taux de cristallinité et pour des teneurs en eau dans le mélange à séparer allant jusqu'à 60 % molaire en eau, à l'aide de l'équation (V.8) s'écrit :

$$J_{eau}\ (g/hm^2) = 20.6\ (f_a)^{2.2}\left(\exp\left(11.1\ c_l\ f_a\right) - 1\right) \qquad (V.14)$$

La valeur de l'exposant "m" que nous avons obtenue par simulation (égale à 2,2) apparait comme relativement élevée. Les valeurs de "m" trouvées dans la littérature varient entre 1,88 pour le polyéthylène [2] et environ 1 pour le polyéthylènetéréphtalate [21]. Les variations de "m" selon la nature du polymère s'expliquent par les différences de taille et de forme des cristallites d'un polymère à l'autre. Nous avons fait varier la cristallinité des films en PVA en les exposant à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse, ce qui a entraîné une augmentation de la taille des cristallites (cf. § IV.3). Ceci a pour conséquence un accroissement du chemin parcouru dans le matériau par les molécules migrantes et explique les fortes variations de la perméabilité avec la cristallinité.

En conclusion, une équation phénoménologique aussi simple que (V.7) s'est avèrée adaptée pour le système eau/éthanol/PVA de cristallinité différente et cela même à des teneurs en eau relativement importantes. L'équation (V.8) pourrait être généralisée à des membranes d'épaisseurs différentes, si l'hypothèse que le flux d'eau est inversement proportionnel à l'épaisseur des membranes est valable.

V.3.1.2 Quelques considérations sur le flux d'éthanol

Les membranes en PVA ont une bonne sélectivité pour l'eau (cf. fig. V.2 et V.3) ; les flux partiels d'éthanol ne dépassent généralement pas 10 g/hm^2, tandis que les flux d'eau peuvent dépasser 1 kg/hm^2, à des teneurs en eau importantes dans le liquide à séparer.

Comme on peut l'observer sur la fig. V.3, le flux d'éthanol décroit sensiblement lorsque les films ont subi un traitement thermique au préalable : le film de 33% de taux de cristallinité est pratiquement cinq fois moins perméable à l'éthanol que le film à 27% de cristallinité. Ceci est probablement dû au fait que les cristallites de faible taille dans la membrane à 27% de cristallinité peuvent se dissoudre partiellement suite à l'absorption d'eau (cf. paragraphe IV.4). Comme la taille des cristallites augmente lors du traitement thermique, celles-ci deviennent pratiquement imperméables à l'eau et fort probablement aussi à l'éthanol, ce qui explique la chute brusque de perméabilité des films traités thermiquement. Nous vérifierons cette hypothèse lors de l'étude de la perméation de deux autres alcools (paragraphe V.3.3.2).

Nous avons précisé dans le paragraphe I.3.1 qu'il est généralement admis que la force motrice en pervaporation est le gradient d'activité d'une espèce migrante, entre les deux côtés de la membrane. Cette affirmation est contredite par l'augmentation exponentielle du flux d'éthanol avec la diminution de la force motrice de ce composé (augmentation de la concentration en eau). Une explication pourrait être l'existence d'un couplage de flux d'eau et d'éthanol.

V.3.2 Le couplage de flux

Le flux d'éthanol est négligeable à de faibles teneurs en eau en phase liquide. Il ne peut s'accroître en dépit de la diminution de la force motrice de l'éthanol qu'à cause d'un phénomène de "couplage", qui peut avoir lieu dans l'étape d'absorption ou dans l'étape de diffusion. Hauser et col. [8] ont prouvé qu'un "couplage thermodynamique" avait lieu lors du gonflement du PVA dans des mélanges de type eau-alcool. L'absorption d'alcool était d'autant plus prononcée que la teneur en eau dans le liquide était importante. Selon l'alcool utilisé, l'absorption d'eau pouvait être elle aussi perturbée par celle de l'alcool.

Comme les flux d'alcool sont très faibles comparés aux flux d'eau, on peut penser que le phénomène d'entraînement de l'eau par l'alcool (couplage diffusionnel) est négligeable. Dans ce cas, si la force motrice régissant la perméation d'eau était uniquement le gradient d'activité de ce composé entre les deux faces de la membrane, on devrait obtenir, à activité égale, les mêmes flux d'eau lors de la pervaporation de différents mélanges eau-alcool.

En particulier, la pervaporation de deux phases liquides en équilibre thermodynamique devrait donner les mêmes flux partiels.

Pour vérifier ces considérations, nous avons étudié la pervaporation des mélanges à séparation de phase (eau / 1-butanol et eau / 1-octanol).

V.3.3 Pervaporation de mélanges eau / 1-butanol et eau / 1-octanol

V.3.3.1 Flux partiels d'eau

Nous avons étudié deux mélanges partiellement miscibles : eau/1-butanol et eau/1-octanol. Les figures V.4 et V.5. montrent que la cristallinité des membranes a une influence très nette sur les flux partiels d'eau, comme c'était le cas pour le système eau-éthanol.

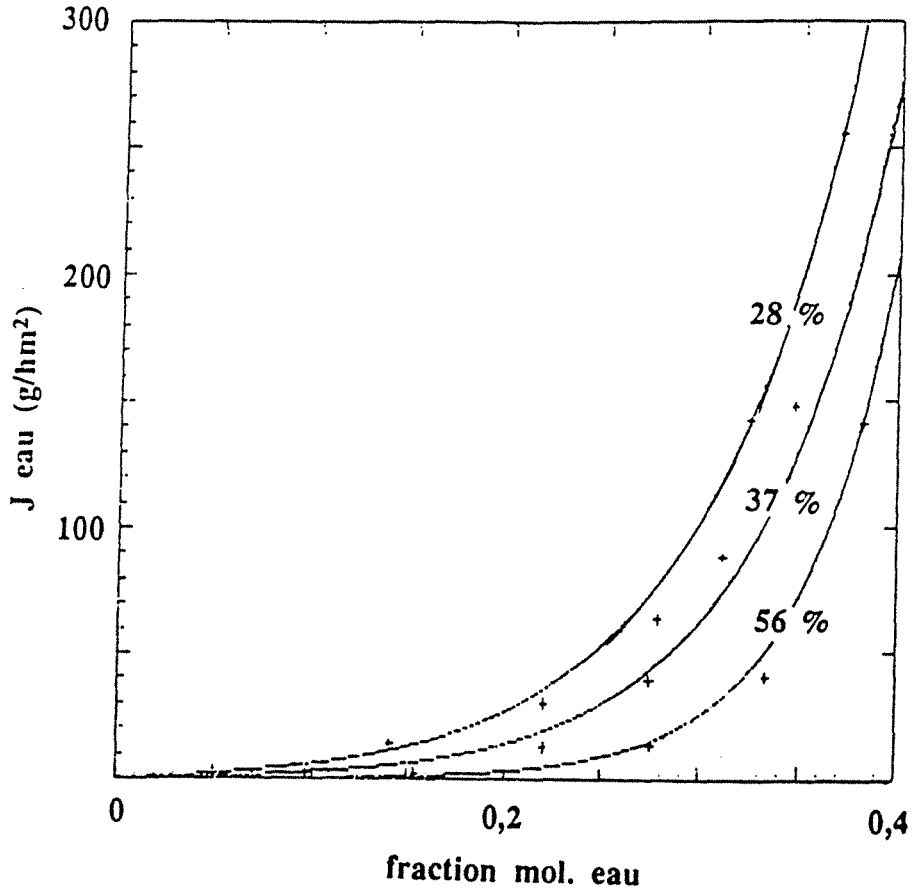


Fig. V.4 *Flux partiel d'eau obtenu lors de la pervaporation du mélange eau / 1- butanol, à 40°C, à travers des membranes en PVA de cristallinités différentes et de 25 µm d'épaisseur.*

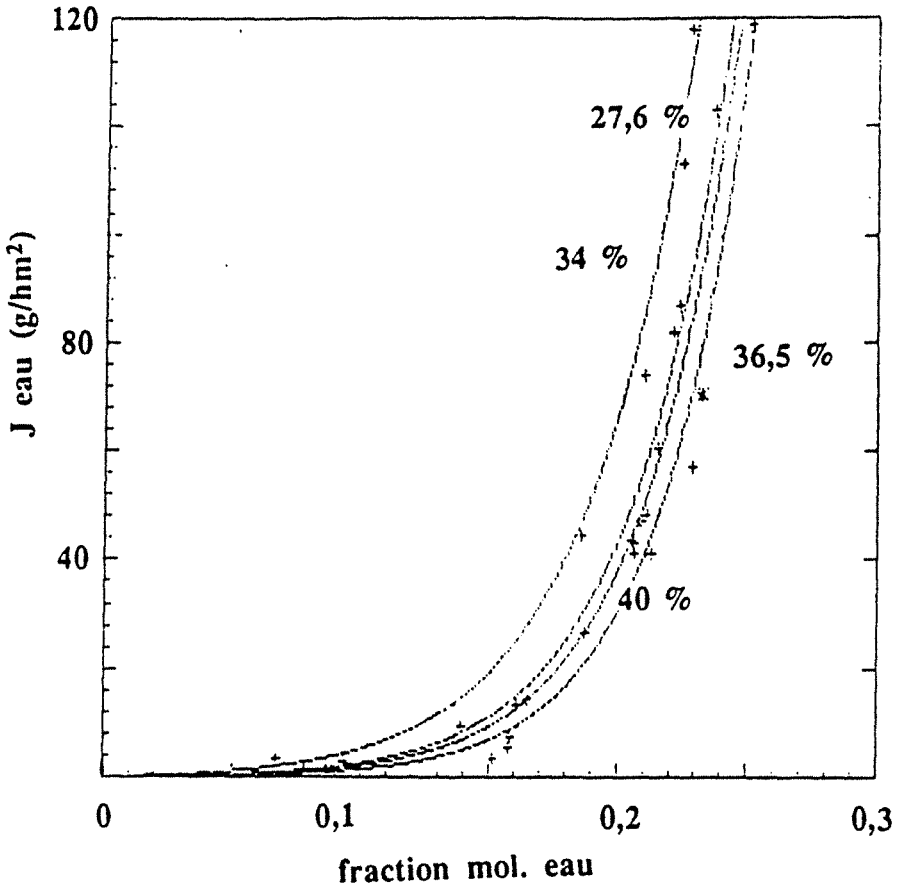


Fig. V.5 *Flux partiel d'eau obtenu lors de la pervaporation du mélange eau / 1- octanol, à 40°C, à travers des membranes en PVA de cristallinités différentes et de 25 µm d'épaisseur.*

Bien que nous n'ayons pas pu modéliser l'effet de la cristallinité sur le flux partiel d'eau à l'aide de l'équation (V.8) (probablement parce que les lois d'équilibre membrane/solution sont plus complexes dans ce cas), nous concluons que la présence des cristallites au sein du PVA joue un rôle très important sur le flux de matière en pervaporation. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à l'effet des cristallites sur la sélectivité.

V.3.3.2 La sélectivité en pervaporation avec des membranes semicristallines

Comme les flux partiel d'eau, le flux de 1-butanol à travers un film de 27 % de cristallinité a une allure exponentielle (fig. V.6). Il décroit très vite avec la cristallinité des membranes (il est pratiquement nul pour un film de 56% de cristallinité).

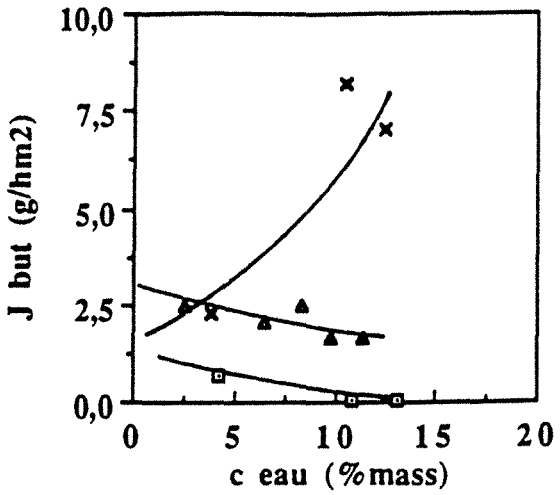


Fig. V.6 *Flux partiels de 1-butanol obtenus lors de la pervaporation des mélanges eau-1-butanol, à 40°C, à travers des membranes en PVA de cristallinités différentes (28 % (×), 37 % (▲) et 56 % (□)) et de 25 µm d'épaisseur.*

Quelle que soit la cristallinité des échantillons étudiés et la teneur en eau dans la charge, les flux partiels de 1-octanol sont inférieurs à 2 g/hm^2 (tout-à-fait négligeables) ; il est impossible d'étudier l'effet de la cristallinité sur ces flux.

La comparaison des flux des trois alcools **purs**, (fig. V.7) nous a permis d'expliquer la dépendence de la sélectivité des membranes de la longueur de la chaine de l'alcool.

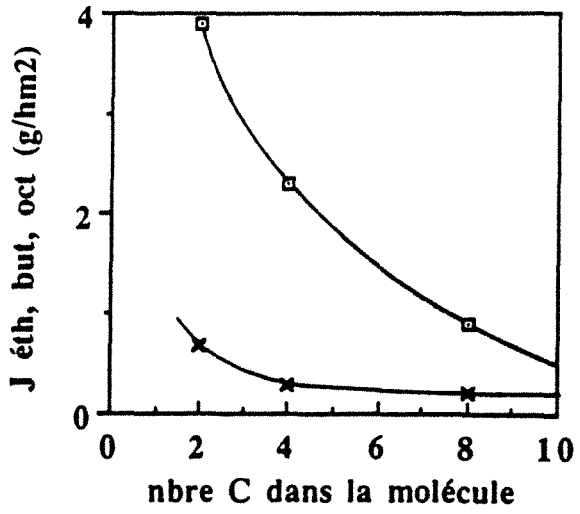


Fig. V.7 *Influence du nombre de carbones dans la chaine de l'alcool sur le flux d'alcool pur en pervaporation à 40°C avec des films en PVA de 25% (□) et 56% (×) de cristallinité. Flux de composés purs : éthanol (J éth), 1-butanol (J but) et 1-octanol (J oct).*

En effet, deux paramètres contrôlent simultanément la sélectivité des membranes :

- La longueur de la chaine hydrocarbonée

Les trois alcools linéaires ont une section moléculaire pratiquement identique. Les différences de flux sont donc dues à l'augmentation de la **longueur de la partie hydrophobe** de la chaine de l'alcool, qui n'a pratiquement pas d'affinité pour le PVA ; le polymère est beaucoup moins perméable au 1-butanol qu'à l'éthanol. Il est pratiquement imperméable au 1-octanol.

- L'aire droite de passage des molécules

Les régions amorphes contiennent des chaines "rigides", tendues entre les cristallites (cf. chap. IV). Le passage des molécules de grande taille se fait d'autant plus difficilement que le matériau est cristallin, car il faut dépenser plus d'énergie pour contourner les chaînes moins flexibles et qui ne peuvent pas être écartées comme dans le modèle de Stanett (voir fig. V.1). L'effet global de ces chaînes "rigides" se traduit par une réduction de l'aire droite de passage.

Michaels et col [1] ont aussi observé une diminution de la perméabilité des isomères de xylène avec l'augmentation de leur taille, lors de la pervaporation avec des films semicristallins en polyéthylène : ils expliquent ce phénomène par la présence de cristallites, qui agissent comme un tamis moléculaire. L'espace interlamellaire amorphe constitue les "trous" qui confèrent à la membrane un effet sélectif supplémentaire basé sur la différence de taille entre les molécules migrantes.

Nous pensons qu'un effet similaire se produit dans les membranes semicristallines en PVA. Dans leur couche "sèche", caractérisée par un faible gonflement, les cristallites sont plus rapprochées les unes des autres et l'effet sélectif basé sur des différence de taille devrait être important. Le passage des molécules de taille importante est gêné par la présence de nombreuses chaînes tendues entre plusieurs cristallites.

V.4 Pervaporation des deux phases conjuguées du système eau/1-octanol

Nous avons démontré que le gonflement des films en PVA dans les deux phases conjuguées issues du système eau/1-octanol était très différent (§ II.3.2). L'analyse calorimétrique des films gonflés révélait la présence de "cavités temporaires" dans la phase aqueuse contenant 99,9% massique d'eau (cf. paragraphe IV.5.4). Le liquide absorbé à partir de la phase organique

(contenant 4,7 % massique d'eau à 40°C) ne cristallisait pas, ce qui nous avait conduit à supposer qu'il était "lié".

Il est intéressant de comparer les flux en pervaporation de ces deux phases avec des membranes de cristallinités différentes (fig.V.8). Le PVA est très sélectif pour l'eau lors de la pervaporation de mélanges eau-octanol ; le pervaporat est pratiquement de l'eau pure (il n'y a pas de séparation de phase, ce qui veut dire qu'il contient plus de 99,9% massique d'eau).

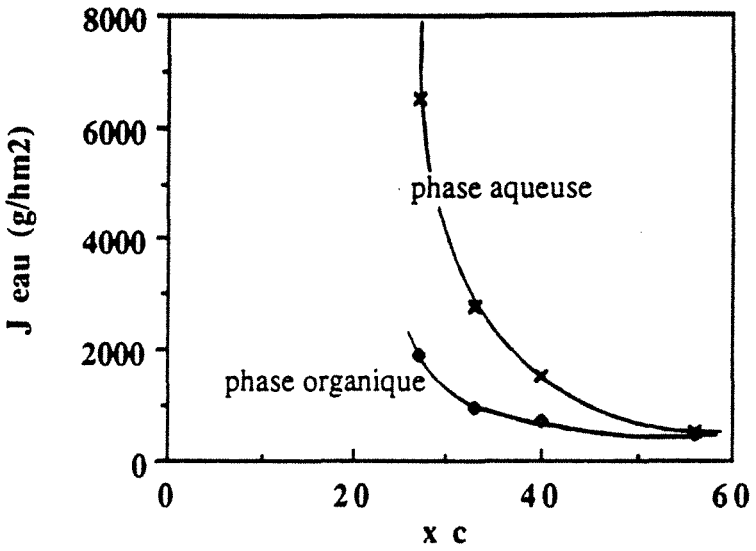


Fig. V.8 *Comparaison des flux d'eau en pervaporation à 40°C à travers des membranes en PVA de cristallinités "xc" différentes, à partir des deux phases conjuguées (aqueuse et organique) issues du système eau/1-octanol.*

Nous avons obtenu avec une membrane titrant **56% de taux de cristallinité** des **flux très proches** dans les deux phases en équilibre thermodynamique (les écarts ont été réduits à 16%) . Nous avons obtenu des résultats similaires avec une membrane GFT (à base de PVA réticulé) ; les flux étaient pratiquement identiques dans deux phases conjuguées (cf. § II.2.1.1). Ceci vient confirmer l'analogie **cristallisation - réticulation physique** énoncée dans le chapitre IV, après l'étude du gonflement des films en PVA dans trois mélanges eau-alcool.

Le film à 56% de taux de cristallinité est pratiquement dépourvu de "cavités temporaires" (voir paragraphe IV.5.4) ; le liquide absorbé subit des fortes interactions de la part du PVA. Ceci devrait être le cas aussi lors du transport en pervaporation. Il est probable que les molécules individualisées sur les sites d'adsorption migrent en effectuant des sauts de site en site, suivant un mécanisme comme celui imaginé par Stanett [7] (voir fig. V.1).

Les considérations "classiques" strictément thermodynamiques sur le transport en pervaporation présentées dans le paragraphe II.1.3.1 sont vérifiés pour la membrane titrant 56% de taux de cristallinité. Ceci n'est plus le cas pour les films moins cristallins, pour lesquels les différences de flux entre les deux phases sont très importantes. Nous expliquons ceci par la

présence de "cavités temporaires" dans la couche "gonflée" de ces films et qui devrait avoir des conséquences sur le mécanisme de transport. Le liquide auto-associé contenu dans ces cavités qui apparaissent reversiblement lors du gonflement dans la couche "gonflée", pourrait être assimilé à de molécules de taille importante et devrait donc migrer avec difficulté à travers la couche "sèche" contenant des cristallites (par analogie avec l'étude du § V.3.3.2).

Pour un même matériau, le mécanisme de transport peut être différent, suivant la cristallinité de la membrane en PVA étudiée. Nous pensons que si le liquide absorbé dans le polymère est "lié", le transport a lieu selon le mécanisme "classique" (flux identiques dans deux phases en équilibre thermodynamique) ; au contraire, une membrane contenant des "cavités temporaires" ne devrait pas être considérée comme un système homogène (voir § IV.5.4), dans lequel le transport a lieu selon le mécanisme "classique".

Au debut du processus de gonflement, les molécules d'eau sont littéralement absorbées sur les sites hydroxyle du PVA sec, par des liaisons tellement fortes qu'il devient très difficile de désorber complètement l'échantillon très peu gonflé. Les chaînes "bordées" par ces molécules sont de plus en plus mobiles (cf. § IV.6) et, selon les contraintes imposées par les cristallites, laissent se former des "cavités temporaires" de taille et de forme variable. Nous considérons qu'un film reste "homogène" tant qu'il ne se forme pas d'amas de molécules détectables expérimentalement dans celui-ci, donc tant que le liquide absorbé se distribue sur les chaînes, et que l'auto-association des molécules à l'intérieur du polymère reste négligeable. Lors du processus de pervaporation, les "cavités temporaires" ont des propriétés de transport distinctes de celles du liquide directement adsorbé sur les chaînes.

Il est intéressant de préciser que l'acétate de cellulose dense gonflé dans des mélanges eau-alcool de toute composition ne donne pas naissance à des pics de cristallisation ou de fusion [24, 25]. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe II.3.1, ce polymère gonfle de façon identique dans deux phases conjuguées. Les flux sont eux aussi identiques dans deux phases liquides conjuguées. Cela vient renforcer notre hypothèse, selon laquelle les différences de comportement dans deux phases sont dûes à la présence de "cavités temporaires" à l'intérieur du polymère.

Si le gradient d'activité entre les deux faces de la membrane et sa structure cristalline étaient les seuls facteurs qui contrôlent le transport de matière, alors pour une membrane de cristallinité donnée, les flux d'eau devraient être identiques, à activité égale, avec les trois mélanges du type eau-alcool étudiés lors de la pervaporation. Dans ce qui suit, nous allons comparer ces flux.

V.5 Comparaison des flux partiels d'eau

La fig. V.8 montre que, pour une membrane de 27 % de taux de cristallinité et quelle que soit la variable choisie (activité ou concentration molaire en solution), les flux d'eau sont différents selon la nature de l'alcool dans le mélange (éthanol, 1-butanol ou 1-octanol). Si l'activité de l'eau est portée en abscisse, le flux le plus important est obtenu à partir du mélange eau-éthanol, tandis que le plus faible flux d'eau résulte de la pervaporation de mélanges eau-octanol.

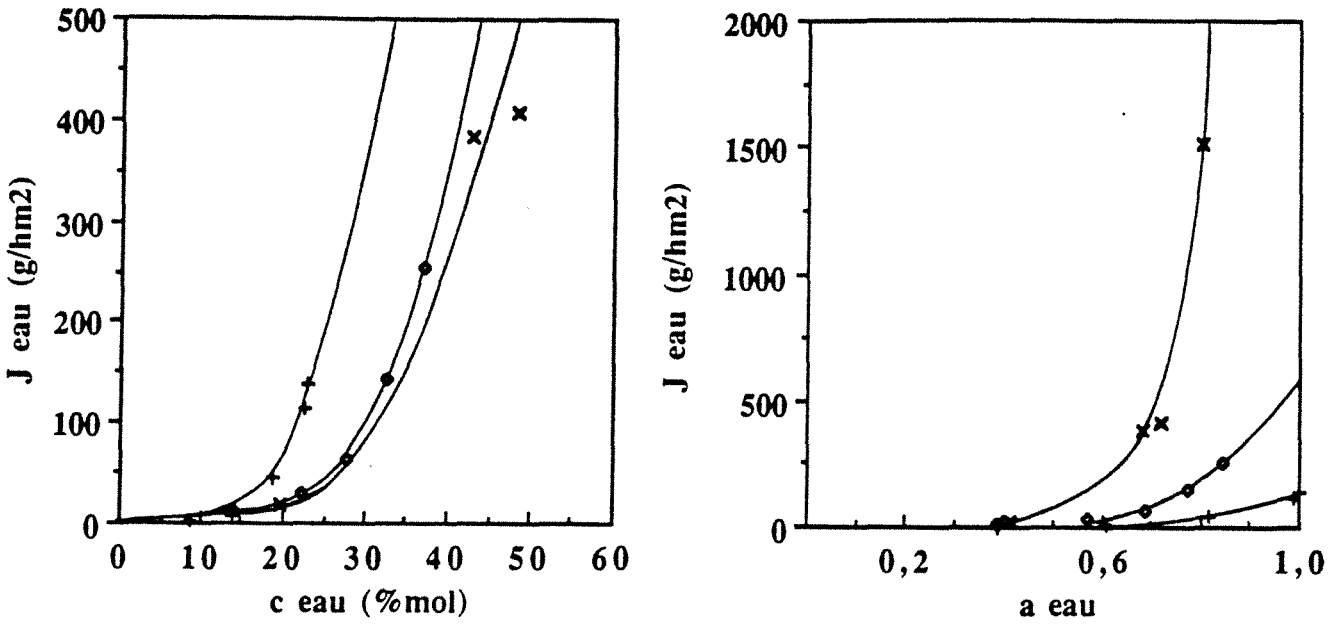


Fig. V.8 *Comparaison des flux d'eau (J eau) obtenus lors de la pervaporation isotherme à 40°C (à travers un film de 25% de cristallinité) de trois mélanges eau-alcool (éthanol (×), 1-butanol (•) et 1-octanol (+)), en fonction de la teneur molaire en eau (c eau) et de l'activité de l'eau dans le liquide (a eau).*

Les différences de flux d'eau pourraient s'expliquer par un couplage de flux (phénomène d'entrainement de l'eau par l'alcool). En effet, nous avons montré dans le paragraphe V.3.3.2 que les membranes sont plus perméables à un alcool que la longueur de la chane de celui-ci est réduite. Or, comme ces flux partiels sont très faibles par rapport aux flux d'eau, nous pensons que le couplage diffusionnel des flux ne peut pas être entièrement responsable des différences très importantes de flux d'eau sur la fig. V.8.

A notre avis, c'est non seulement **l'activité** du composé qui traverse la membrane, mais aussi la **nature du mélange liquide à séparer** qui déterminent conjointement la teneur en eau dans le polymère et ceci, même pour des liquides de nature chimique très voisine (mélanges eau-alcools à chaînes linéaires). Nous voudrons insister sur l'importance des interactions au sein du

polymère gonflé dans un mélange liquide binaire. Les différences de flux sur la fig. V.8 sont dûes à des differences de gonflement partiel en eau des films en PVA dans les trois mélanges étudiés. Il n'est en principe pas possible d'extrapoler, d'un système à l'autre, les flux d'un composé à une même activité.

La thermodynamique n'est pas remise en cause : la force motrice en pervaporation est bien le gradient d'activité. Nos résultats montrent cependant que l'état du polymère gonflé dépend d'au moins trois facteurs importants :

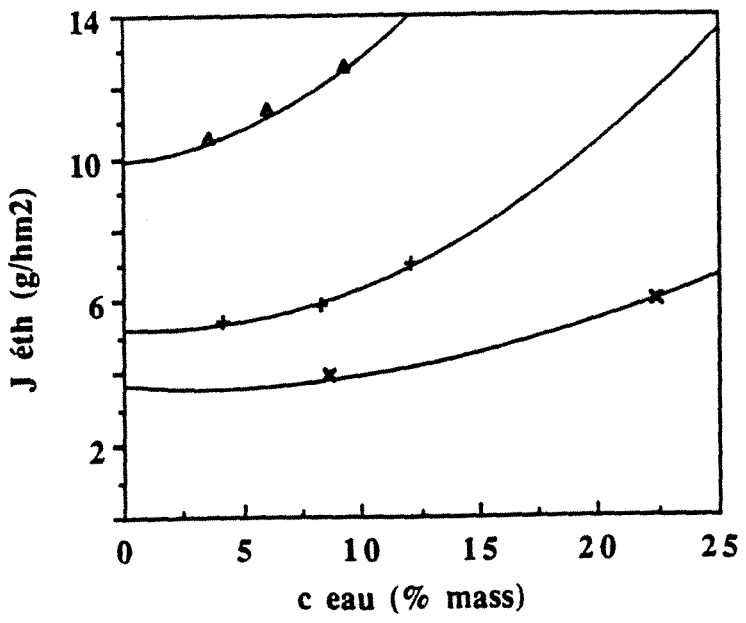
- l'activité en phase liquide
- la nature du liquide en contact avec la membrane (par les interactions tripartites dans le film)
- la cristallinité du film

Le rôle de la structure cristalline sera étudié dans ce qui suit à différentes températures, dans le but de généraliser les observations.

V.6 Influence de la température sur la perméabilité de l'eau

Nous avons vérifié dans quelle mesure les conclusions de la pervaporation isotherme à 40°C restaient valables à des températures différentes.

Comme lors des expériences effectuées à 40°C, dans une gamme de températures comprises entre 40 et 80°C, les flux partiels d'eau et d'alcool ont une allure exponentielle (cf. exemple concernant le mélange eau-éthanol, fig. V.9).



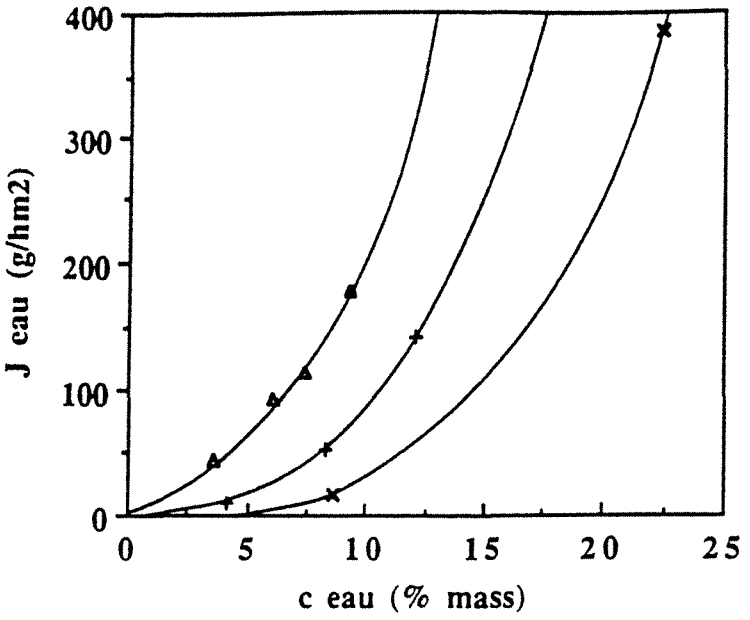


Fig.V.9 *Flux partiels d'eau (J eau) et d'éthanol (J éth) obtenus lors de la pervaporation de mélanges eau-éthanol à trois températures différentes; 42°C (×), 63°C (+) et 77°C (▲) avec une membrane en PVA de 27 % de taux de cristallinité et de 25 µm d'épaisseur.*

L'énergie d'activation de perméation peut être calculée pour chaque film cristallin, par lissage simultané des résultats expérimentaux avec l'expression (V.9). Il y a un bon accord entre le modèle (éq. V.9) et les résultats expérimentaux (cf. fig. V.10).

La cristallinité exerce une très forte influence sur l'énergie d'activation apparente Ea de la pervaporation (cf. tableau V.1).

a) mélange **eau / éthanol** :

cristallinité	28 %	39 %	56 %
Ea (Kcal/mol)	11,4	23,1	20,8

b) mélange **eau / 1-butanol** :

cristallinité	28 %	37 %	44 %	56 %
Ea (Kcal/mol)	5,6	8,4	9,2	12,7

Tableau V.1. *Energie d'activation apparente de la perméation de l'eau (Ea) à travers des membranes en PVA de cristallinités différentes, calculée d'après les resultats expérimentaux obtenus à des températures comprises entre 40 et 80°C et à des teneurs en eau dans la charge allant jusqu'à 30 % molaire.*

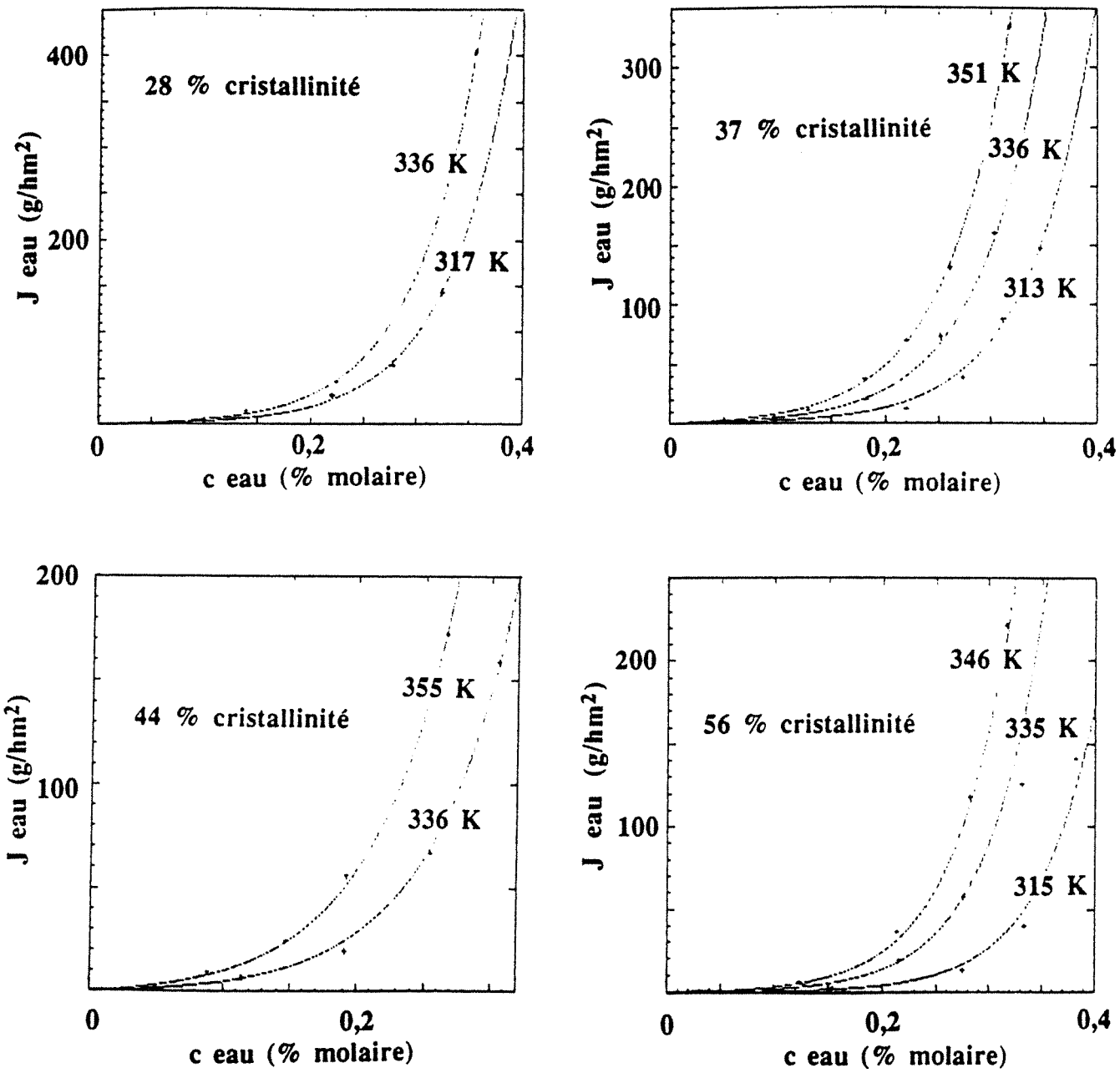


Fig. V.10 *Modélisation de l'effet de la température sur les flux d'eau obtenus lors de la pervaporation de mélanges eau-butanol à travers de membranes en PVA de cristalinités différentes et de 25 µm d'épaisseur.*

L'énergie d'activation "Ea" est une mesure de la difficulté qu'éprouve une molécule pour passer à travers le polymère. Elle se compose d'une énergie d'absorption (généralement négligé [15, 22]) et d'une énergie de diffusion. Pendant le processus de diffusion, les deux effets des cristallites (obstacles pratiquement imperméables et centres de réticulation multi-chaîne) contribuent chacun à gêner le passage des molécules. "Ea" est pratiquement égale à l'énergie requise pour séparer les chaînes du polymère, ce qui permet les sauts de site en site des molécules qui migrent à travers le film. Ce processus est d'autant plus difficile que le matériau est cristallin. En effet, on observe une très forte augmentation de "Ea" avec la cristallinité.

L'énergie d'activation de la perméation de l'eau dépend aussi de la nature du mélange en contact avec la membrane. Pour pouvoir expliquer ceci, il serait nécessaire d'éffectuer des expériences complémentaires de gonflement dans chaque mélange et à différentes températures.

L'étude de l'effet de la température sur le flux d'eau confirme l'effet de "réticulation physique" induit par la présence des cristallites et souligne l'importance du taux de cristallinité et de la nature du liquide en contact avec les membranes sur leurs propriétés en perméation.

V.7 Conclusion

Nous avons étudié la pervaporation de trois mélanges eau-alcool (éthanol, 1-butanol et 1-octanol) avec des membranes en alcool polyvinylique. Les résultats obtenus soulignent l'influence très nette de la cristallinité des films en PVA sur les trois critères essentiels utilisés en pervaporation :

- les flux partiels d'eau et d'alcool;
- la sélectivité des membranes;
- l'énergie d'activation de la perméation.

Nous avons développé un modèle quantitatif pour exprimer la dépendance du flux d'eau obtenu lors de la pervaporation du mélange eau/éthanol vis-à-vis de la cristallinité des membranes.

La sélectivité depend de deux facteurs : la longueur de la chaîne hydrocarbonnée de l'alcool linéaire étudié et de la cristallinité des membranes, qui réduit l'aire droite de passage des molécules.

L'énergie d'activation de perméation de l'eau, qui est une mesure de la difficulté éprouvée par ces molécules pour passer à travers la memebrane, dépend fortement de la cristallinité des films en PVA (ce qui confirme l'effet de "réticulation physique" induit par la présence des cristallites) et de la nature du mélange étudié.

L'étude de la pervaporation de trois mélanges de la même famille (eau-alcools) a permis de tirer plusieurs conclusions sur le mécanisme de transport en pervaporation. A activité égale en phase liquide, nous avons comparé :

- le flux partiel d'eau obtenu lors de la pervaporation des trois mélanges avec une même membrane, de cristallinité connue;

- le flux partiel d'eau obtenu avec des membranes de cristallinités différentes lors de la pervaporation de deux phases en équilibre thermodynamique.

Il résulte que les flux dépendent de trois facteurs :

- l'activité en phase liquide;
- la nature du liquide en contact avec la membrane;
- la cristallinité du film.

Le rôle de la structure cristalline sur les propriétés de transport à été mis en évidence lors de la pervaporation de deux phases en équilibre thermodynamique. Les films les plus cristallins, dans lesquels tout le liquide absorbé se trouve sous la forme liée, ont pratiquement les mêmes flux dans les deux phases. Ceci n'est plus le cas avec des films peu cristallins : le mécanisme de transport est différent selon le taux de cristallinité du PVA.

Dans ces conditions, il faudrait envisager deux possibilités de passage (en parallèle) des molécules, selon la force des interactions qu'elles subissent de la part des sites hydroxyle du PVA.

BIBLIOGRAPHIE

1. A.S. Michaels "Conditioned Polyethylene as a Permselective Membrane", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1**, (1), 14-25, (1962)

2. A.S. Michaels, R.B. Parker, *J. Polym. Sci.*, **41**, 53 (1959)

3. J. Spitzen "Pervaporation : membranes and models for the dehydration of ethanol", Ph. D. Thesis, Enschede, Hollande (1988)

4. A. Essamri, Thèse INPL "Déshydratation des mélanges eau-acide acétique par pervaporation à travers des membranes à base d'alcool polyvinylique", Nancy (1987)

5.G.-T. Lee, K.R. Krovvidi, D.B. Greenberg "Pervaporation of trace chlorinated organics from water through irradiated polyethylene membrane", *J. Memb. Sci.*, **47**, 183-202 (1989)

6. A. Peterlin "Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers", J. Macromol. Sci.-Phys., B11(1), 57-87 (1975)

7. J. Comyn, dans "Polymer Permeability"; Elsevier Applied Science, London & New York, (1988)

8. V.T. Stannett, dans "Diffusion in Polymers", Ed. J. Crank et G.S. Park, Academic Press, New York (1968)

9. C.E. Rogers, dans "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", vol. 2, chap. 6, Interscience Publishers, New York (1964)

10. J. Hauser, G.A. Reinhardt, F. Stumm, A. Heintz, *J. Membrane Sci.*, **47**, 261 (1989)

11. J. Elyassini, Thèse INPL "Déshydratation des mélanges eau-éthanol par pervaporation à travers des membranes à base d'alcool polyvinylique", Nancy (1987)

12. D.W. Mc Call, *J. Pol. Sci.*, **26**, 151, (1957)

11. H.W. Chandler, E.J. Henley, *A. I. Ch. E. J.*, **7**, 295, (1961)

12. R.B. Long, *I. & E. C. Fondamentals*, **4**, 445, (1965)

13. P. Aptel, J. Cuny, J. Josefonvicz, G. Morel, J. Néel, *J. Appl. Pol. Sci.*, **18**, 365 (1974)

14. R. François, "Fractionnement des mélanges hydro-organiques par pervaporation à travers des membranes échangeuses d'ions", thèse INPL (1988)

15. P. Aptel, J. Cuny, J. Josefonvicz, G. Morel, J. Néel, *J. Appl. Pol. Sci.*, **18**, 351 (1974)

16. J. Cabasso, Grodzinski, D. Vofsi, J. Jagur, *J. Appl. Pol. Sci.*, **18**, 2137 (1974)

17. H.E.A. Brueschke "State of Art in PV", *Proceedings of the Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Ed. R. Bakish, Bakish Mat. Corp., New Jersey, 1-12 (1990)

18. Q.T. Nguyen, *J. Membrane Sci.*, **34**, 165 (1987)

19.P. Côté, C. Lipski, *Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Ed. R. Bakish, Bakish Mat. Corp., New Jersey,449 (1988)

20. H. Eustache, G. Histi, *J. Membrane Sci.*, **8**, 105 (1981)

21. A.S. Michaels, W.R. Vieth, J.A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1, 13 (1963)

22. K. Kummerle, *Chem.-Ing. Tech.*, **36**, 916 (1964)

23. Z.-H. Ping, Q. T. Nguyen, R. Clément, J. Néel "Time-Dependent Phenomena in Pervaporation: Influence of the Cristallinity of Dense Poly(vinyl Alcohol) Membranes on their Pervaporation Performance" *Proceedings of Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Nancy, Ed. R. Bakish, Bakish Mat. Corp., New Jersey, 231-8 (1988)

24. T.A. Orofino, H.B.Hopfenberg,V.Stannett, *J. Memb. Sci. , Phys.*, B3, 751 (1969)

25.Y.Taniguchi, S.Horigome, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2743 (1975)

26 ref 7 art

27 ref 8 art

Chapitre VI

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre VI
PARTIE EXPERIMENTALE

VI.1 Mesure de flux en pervaporation

VI.1.1 Description de la cellule de pervaporation

Afin de contrôler les conditions hydrodynamiques dans le module de pervaporation, nous avons conçu une cellule (fig.VI.1) respectant les proportions d'un réacteur parfaitement agité [1]. Le corps de la cellule cylindrique est en verre à double paroi (pour la thermostatation par circulation d'eau), ce qui permet d'observer la surface de la membrane ; ceci s'avère utile dans le cas de la pervaporation de mélanges liquides biphasiques, car on peut se rendre compte si la phase dispersée adhère à la membrane.

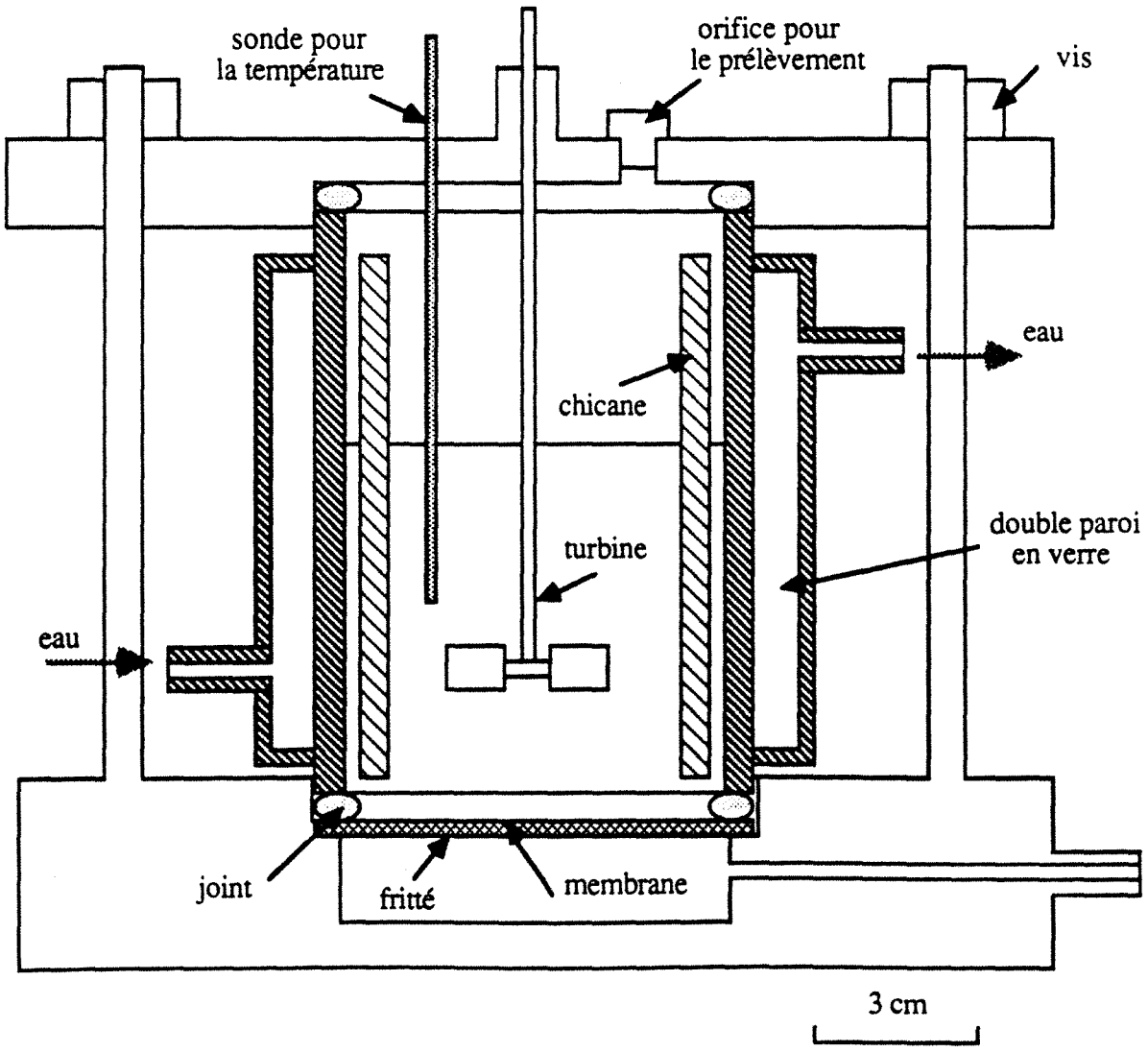


Fig VI.1 *Représentation schématique de la section de la cellule de pervaporation.*

Le mélange liquide à pervaporer est agité par une turbine à six pales située à une hauteur, par rapport à la membrane, égale au tiers du diamètre interne de celle-ci (7,3 cm). La vitesse d'agitation de la turbine est contrôlée à l'aide d'un tachymètre. Toutes les parties métalliques de la cellule sont en inox, matériau résistant vis-à-vis des mélanges étudiés. L'étanchéité de l'ensemble est obtenue à l'aide de deux joints en Viton et par serrage à l'aide de trois vis (cf. fig. VI.1).

VI.1.2 Montage expérimental pour l'étude de la polarisation de concentration

Le volume relativement important de la cellule (250 ml) permet de garder constante, avec une bonne approximation, la composition du mélange étudié au cours des expériences. Cependant, pour faciliter les déterminations de flux lors de l'étude de la polarisation de concentration avec des membranes en acétate de cellulose en contact avec la phase organique (système eau / 1-octanol contenant seulement 4,7 % massique d'eau), nous avons utilisé une circulation externe de la charge à travers un réservoir de deux litres (fig.VI.2).

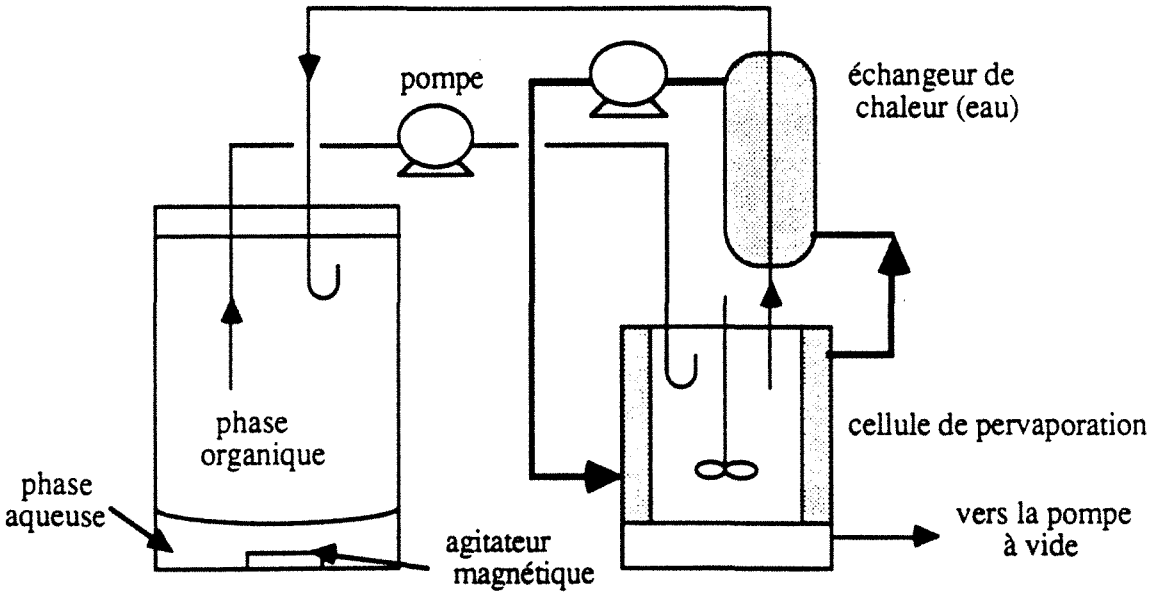


Fig VI.2 *Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour l'étude de la polarisation de concentration, dans le cas particulier de la pervaporation de la phase organique issue du système eau / 1-octanol (contenant 4,7 % massique d'eau).*
Circulation de la phase organique : ——
Circulation de l'eau pour la thermostatation de la cellule : ——

Ce montage tire parti du fait que deux phases liquides en contact ont la propriété de garder leur composition constante dans des conditions isothermes. Pratiquement, les deux phases (aqueuse et organique) sont maintenues en contact, sous agitation, dans un récipient thermostaté.

Ainsi, la phase organique, appauvrie en eau (composé préférentiellement extrait par la membrane) est enrichie en eau de nouveau, par transfert depuis la phase aqueuse. Elle est recirculée dans la cellule de pervaporation et entre dans celle-ci par un tube en forme de "U", afin de ne pas atteindre directement la membrane. Ce montage permet de maintenir la composition au sein de la solution à pervaporer sensiblement constante au cours du temps.

VI.1.3 Le montage "classique" de pervaporation

Le montage expérimental "classique" pour la pervaporation est représenté schématiquement sur la fig.VI.3. Le compartiment aval de la cellule, maintenu constamment sous vide de pompe à palettes, est connecté à deux pièges montés en parallèle (P1 et P2) refroidis par de l'air liquide pour la récupération du pervaporat par condensation. Un piège supplementaire (P3) évite la pénétration de toute vapeur dans la pompe à vide. La pression du pervaporat est contrôlée par une jauge de Pirani. Dans toutes les expériences effectuées, elle est comprise entre 0,5 et 1 mm Hg.

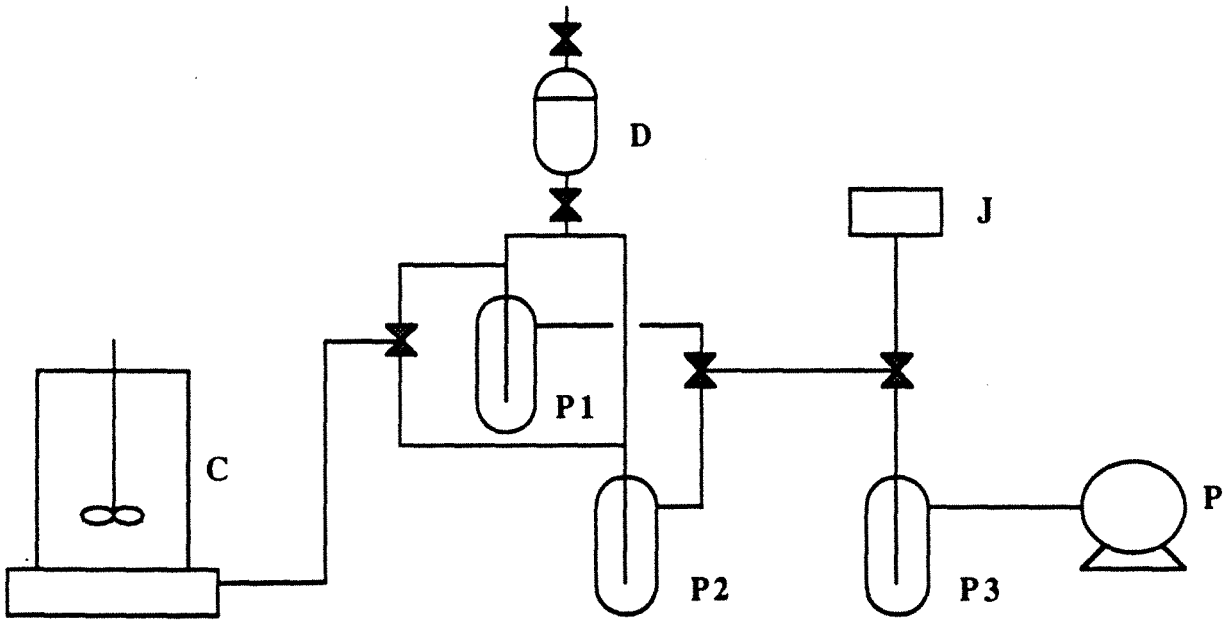


Fig VI.3 *Représentation schématique du montage expérimental "classique" utilisé pour déterminer les performances (flux, sélectivité) d'une membrane de pervaporation.*

***C** : corps de la cellule* — ***J** : jauge de Pirani*

***P1, P2, P3** : pièges à air liquide* — ***P** : pompe à vide*

***D** : dessicateur pour la mise à l'atmosphère* — ⧗ : *robinet à une ou deux voies*

Après mise à pression atmosphérique par l'intermédiaire du déssicateur D, les pièges sont réchauffés lentement et pesés pour determiner le flux total de matière. La composition du pervaporat est obtenue en injectant une fraction de celui-ci dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur catharométrique (Delsi Instruments).

VI.1.4 Description du montage automatisé de pervaporation

Nous avons utilisé un dispositif automatisé de pervaporation (représenté schématiquement sur la fig.VI.4) pour mesurer avec une bonne précision des flux de matière relativement faibles (comme c'est le cas lors de la pervaporation de mélanges pauvres en eau à l'aide de membranes en PVA) dans des temps raisonnables et sans que la membrane subisse de variation significative de cristallinité au cours des mesures.

En effet, cet appareil a été conçu pour la mesure précise de faibles flux [2, 3] ; une quantité de pervaporat juste suffisante pour une analyse chromatographique (environ 0,6 µl) est prélevée par condensation dans une boucle, puis, après vaporisation par réchauffement (à l'aide d'un ruban chauffant enroulé autour de la boucle et maintenu à 100°C), elle est entrainée par le gaz vecteur du chromatographe. Le signal fourni par le détecteur catharomètrique est traité par convertisseur analogique (Progetec) à gain variable par puissances de deux. Un programme écrit en Basic interprété permet ensuite de calculer chaque flux partiel de matière.

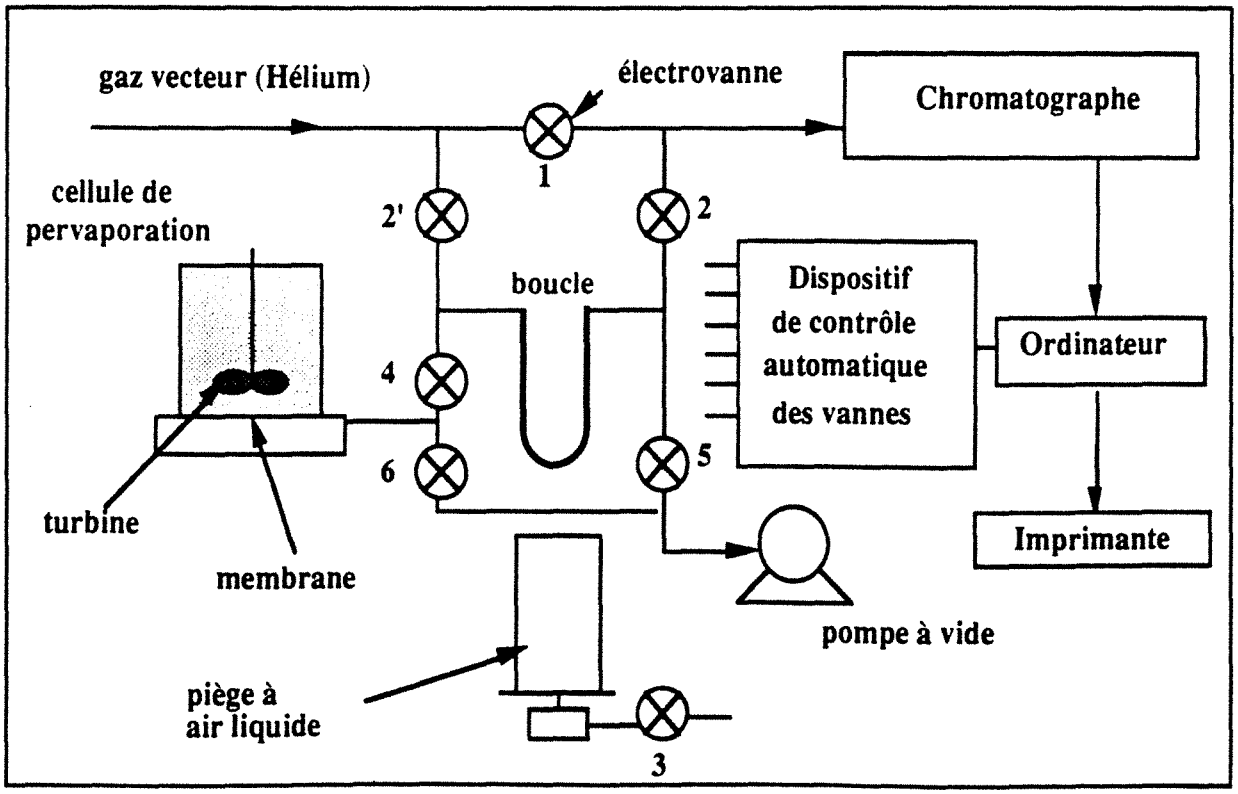


Fig. VI.4 *Représentation schématique du dispositif automatisé pour la mesure des flux de matière en pervaporation.*

Un cycle d'analyse (durée nécessaire à une détermination de flux et de sélectivité) est composé de sept étapes différentes, schématisées sur la figure VI.5. Pendant ces étapes, les électrovannes sont ouvertes ou fermées, dans le but de garder la face aval de la membrane en permanence sous vide (pas de variations de ses caractéristiques au cours du temps). Les sept électrovannes (Bürkert type 121), ayant un temps de commutation de 20 millisecondes, sont commandées par l'intermédiaire d'un relais externe (carte PIA 2T de Progetec).

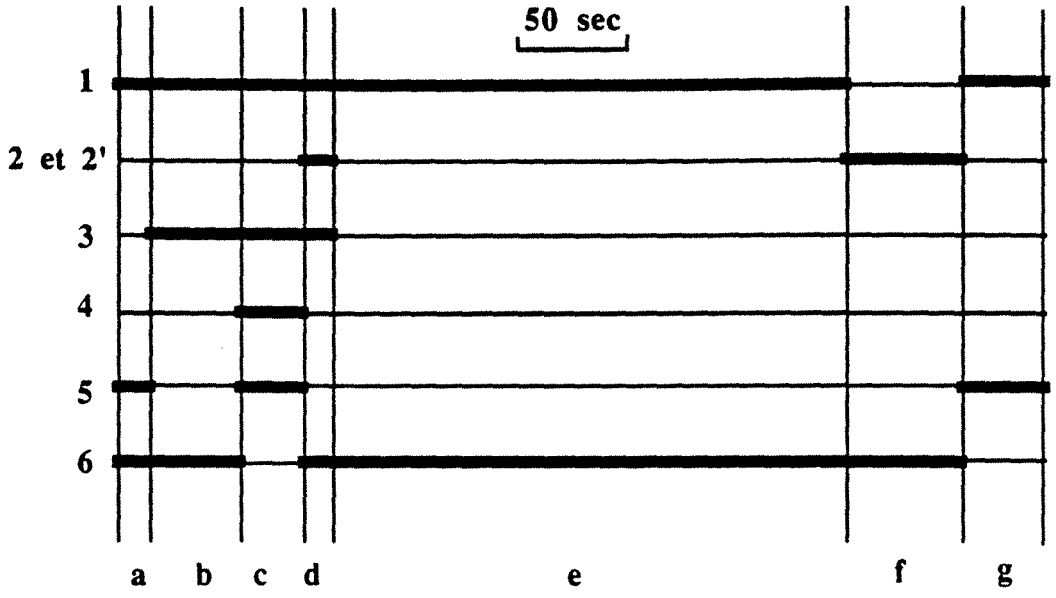


Fig. VI.5 *Diagramme temporel de l'état des vannes 1 à 6 (cf. fig. VI.4) au cours du temps (fermée : —— et ouverte : ▬), selon les sept étapes du cycle d'analyse:*

***a** : purge de la boucle d'échantillonnage*
***b** : refroidissement de la boucle*
***c** : prélèvement d'une quantité bien définie de pervaporat*
***d** : mise sous pression de la boucle*
***e** : évaporation du pervaporat par chauffage de la boucle à 100°C, par effet Joule*
***f** : injection du pervaporat dans le chromatographe et acquisition du signal*
***g** : purge de la boucle et impression des valeurs de flux*

L'ordinateur assure les fonctions suivantes:
- la commande des vannes (numérotées de 1 à 6, cf. fig.VI.4)
- l'acquisition et le traitement du signal
- le calcul du flux et de la sélectivité
- l'optimisation des conditions expérimentales (calcul de la masse optimale de pervaporat à prélever, des délais d'échantillonage et ajustage du gain d'acquisition)

Avec cet appareil automatisé, il est possible d'effectuer des mesures fréquentes de flux (toutes les huit à dix minutes, selon la durée de prélevement dans la boucle). Cependant, comme on peut l'observer sur le diagramme temporel du cycle d'analyse (fig.VI.5), la vaporisation par effet Joule du pervaporat condensé dans la boucle d'échantillonage est l'étape la plus longue du cycle d'analyse. Elle limite donc la fréquence des déterminations de flux et sélectivité.

La longueur de la colonne (d'un diamètre d'un quart de pouce) remplie avec du Porapak Q (granulométrie 100 à 120 Mesh) a été optimisée pour chaque type de mélange étudié, de manière à obtenir une bonne séparation des pics, tout en minimisant la durée d'analyse. Nous avons opté pour les longueurs suivantes:

1,5 m pour le mélange eau-éthanol
0,4 m pour le mélange eau / 1-butanol
0,05 m pour le mélange eau / 1-octanol

Nous avons branché avant la pompe à vide un dispositif "classique" de pervaporation (fig. VI.3). En fermant les vannes 4 et 5 de l'automate (cf. fig. VI.4) nous déterminons les flux de pervaporation par pesée des pièges, puis nous comparons les valeurs obtenues à celles fournies par l'automate. Les expériences effectuées de cette manière nous ont permis de calculer les coefficients de réponse massiques relatifs à chaque espèce, sans qu'il soit nécessaire d'étalonner le chromatographe.

VI.2 Détermination du gonflement

Le gonflement total G d'un film en polymère est défini comme le rapport entre la masse totale de liquide absorbée dans le film et le poids du polymère sec.

La masse des fragments de films secs est obtenue par pesée sur une balance précise au milligramme. Les échantillons sont laissés gonfler jusqu'à équilibre (obtention d'un poids stable sur plusieurs pesées successives) dans un excès de liquide (pour s'assurer que l'absorption préférentielle d'un des composés ne modifie la composition du liquide d'imprégnation). Les films sont ensuite essuyés rapidement puis pesés (pour déterminer la valeur du gonflement à l'équilibre).

La composition du liquide absorbé est déterminée par désorption, à l'aide du montage schématisé sur la fig. VI.6.

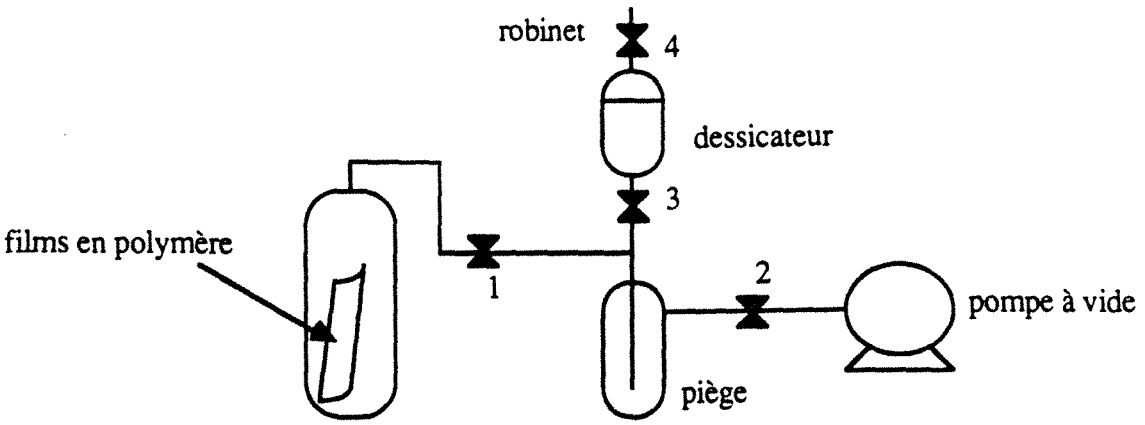


Fig. VI.6 *Montage expérimental utilisé pour la désorption de films gonflés.*

Les films gonflés sont placés dans un récipient en verre. Le vide est fait dans l'installation (le robinet 1 étant fermé). Le piège est ensuite refroidi avec de l'air liquide. On ferme 2, puis on ouvre 1 pour permettre la condensation du liquide absorbé dans le piège.

Le temps de désorption varie en fonction de la nature du polymère et de son épaisseur. A la fin du processus, on chauffe légèrement le récipient contenant les films pour faciliter la désorption.

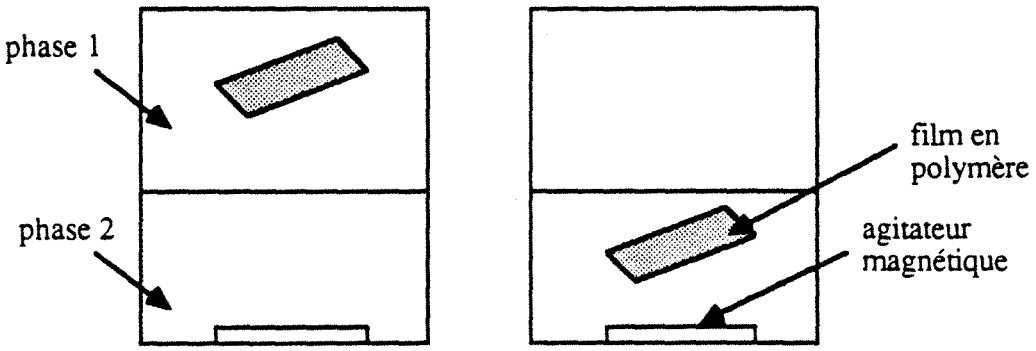


Fig. VI.7 *Montage expérimental utilisé pour la mesure du gonflement des films dans deux phases liquides conjuguées (phase 1 et phase 2) maintenues en contact sous agitation.*

Pour la mesure du gonflement dans deux phases liquides conjuguées, nous avons utilisé des récipients thermostatés de grand volume (fig. VI.7). Pour éviter de modifier la composition de la phase dans laquelle le film était pongé, nous avons toujours maintenu la phase conjuguée à son contact et nous avons opéré sur des volumes assez grandes pour que la variation de composition globale du liquide reste négligeable (volume supérieur à 200 ml pour des masses de polymère de l'ordre de 2 grammes).

VI.3 Appareillage pour l'étude des propriétés physiques des films cristallins en PVA

VI.3.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les thermogrammes obtenus par analyse calorimétrique différentielle (DSC) reflètent les changements d'énergie du système étudié, d'origine chimique ou physique. La technique DSC se révèle particulièrement utile pour l'étude des polymères, car les changements structurels de ceux-ci sont invariablement accompagnés par des effets énergétiques. En particulier, la cristallisation, la fusion des cristallites, la transition vitreuse présentent des courbes DSC caractéristiques. La température d'apparition et l'amplitude de ces phénomènes fournissent une "empreinte" de chaque matériau.

Nous avons enregistré les thermogrammes DSC de films en alcool polyvinylique gonflés dans l'eau ou dans des mélanges eau-alcool (éthanol, 1-butanol et 1-octanol) pour déterminer :

- les températures de cristallisation et de fusion du liquide absorbé dans le polymère ;
- les enthalpies de fusion et de cristallisation du liquide absorbé dans le polymère et par déduction, les quantités respectives de liquide ayant changé de phase à l'intérieur du film étudié.

Le principe de la technique est schématisé sur la fig. VI.8. Le flux de chaleur entre deux cellules (l'une contenant l'échantillon et l'autre vide servant de référence) est utilisé pour la détection des changements de l'état du polymère.

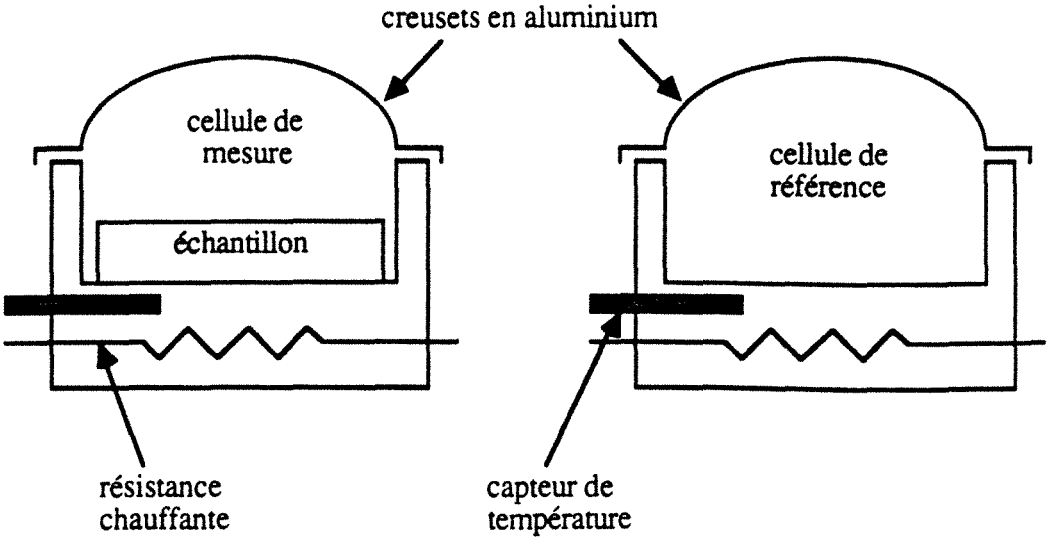


Fig. VI.8 *Représentation schématique du fonctionnement d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle (DSC).*

Nous avons utilisé un appareil Mettler DSC 30. Pour obtenir une bonne précision sur les mesures, nous avons utilisé des fragments de films qui pèsent au moins 8 mg. Les échantillons ayant un gonflement déterminé sont introduits dans des creusets en aluminium qui sont scellés par voie mécanique, puis analysés immédiatement par DSC.

La montée et la descente en température se font à la vitesse constante de 5°C/min. En refroidissant les échantillons de 20°C à -150°C, nous avons obtenu les pics exothermiques de cristallisation du liquide imbibé dans l'alcool polyvinylique ; en réchauffant les films à la même vitesse, de -150°C à 20°C, nous avons obtenu les pics endothermiques de fusion des cristallites. Ces thermogrammes sont enregistrés dans la mémoire de l'appareil, qui effectue ensuite les corrections nécessaires sur les températures de cristallisation et de fusion. En effet, les retards à la cristallisation et à la fusion sont dus à un transfert de chaleur imparfait à l'intérieur de la cellule de mesure et dépendent des vitesses de refroidissement ou de chauffe, ainsi que de la masse de l'échantillon.

*** Etude de films en PVA au cours de leur gonflement dans l'eau**

La masse des échantillons secs est obtenue par pesée sur une balance de précision. Après les avoir laissé gonfler dans l'eau jusqu'à équilibre (obtention d'un poids stable sur plusieurs pesées successives), les films sont essuyés rapidement puis pesés (pour déterminer la valeur du gonflement à l'équilibre). On laisse ensuite s'évaporer très lentement une partie de l'eau absorbée en plaçant les films dans une enceinte fermée de volume réduit à température ambiante. Les échantillons se trouvent alors en équilibre avec de la vapeur d'eau à une certaine pression partielle, ce qui permet d'obtenir une homogénéité du gonflement dans toute l'épaisseur du film. De cette manière, le gonflement total G (défini comme le rapport entre la masse totale d'eau absorbée dans le film et le poids du polymère sec) peut être aisément modifié.

Pour obtenir une bonne précision sur les mesures, nous avons utilisé des fragments de films (découpés dans des films étudiés au préalable en gonflement) de telle façon que l'échantillon pèse au moins 8 mg après gonflement par l'eau. Les échantillons ayant un gonflement déterminé sont analysés immédiatement par DSC.

VI.3.2 La diffraction aux rayons X aux grands angles

Les rayons X (RX) sont sensibles à la répartition des électrons dans la matière, donc à l'organisation cristalline. Nous avons utilisé la technique de diffraction aux rayons X aux grands angles pour suivre l'augmentation de la cristallinité des films secs en alcool polyvinylique au cours de leur chauffage à diverses températures et l'évolution de la taille des cristallites. Plus l'aire du pic

de cristallinité est importante, plus l'échantillon est cristallin . D'après la relation de Bragg, plus la demi-largeur du pic de cristallinité est faible, plus les lamelles sont épaisses.

Nous avons utilisé un diffractomètre (Rigaku), muni d'un compteur linéaire proportionnel relié à un ordinateur pour l'enregistrement et le traitement des données. Le compteur est fixé à un angle égal à $2\Theta = 19°$ par rapport au rayon direct. Nous avons utilisé la raie Ka1 du cuivre ($\lambda = 1,542$ Å), une tension de 25 KV et une intensité de 10 mA.

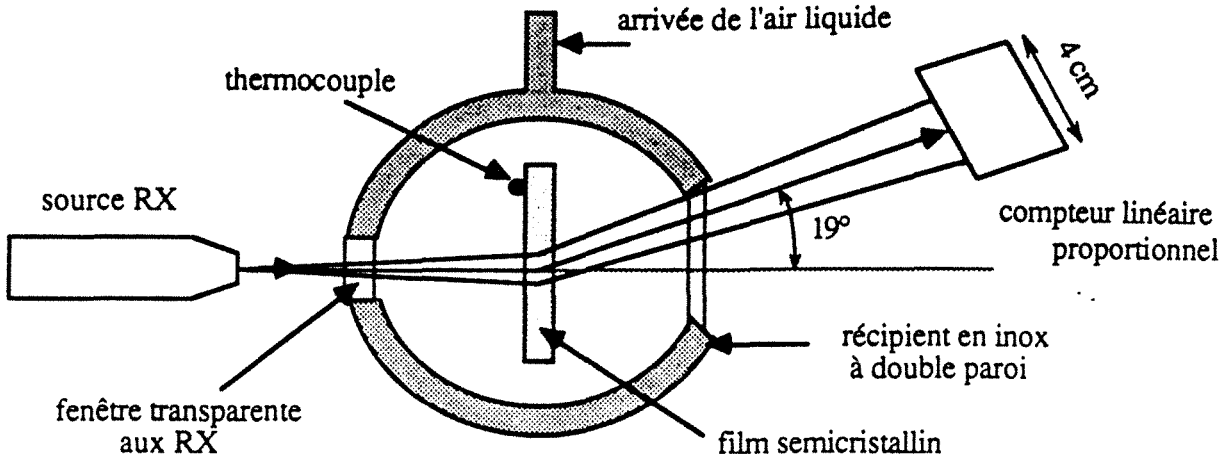


Fig. VI.9 *Dispositif pour le suivi de l'apparition des cristaux d'eau au sein de films en alcool polyvinylique gonflés.*

Un dispositif adapté (fig. VI.9) a permis de suivre l'apparition des pics de cristallisation de l'eau dans des films en PVA préalablement gonflés dans l'eau. Les échantillons sont placés dans une enceinte cylindrique à double paroi en inox, dans laquelle arrive un très faible débit d'air liquide, qui refroidit progressivement la membrane (à raison d'environ 2°C/min). La température du film est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé en contact avec celui-ci. Nous avons enregistré une série de spectres RX en fonction de la température au niveau du film et déterminé de cette façon la cinétique d'apparition de cristaux d'eau.

VI.3.3 Analyse mécanique et thermique différentielle (DMTA)

La réponse d'un matériau solide à une contrainte sinusoïdale appliquée dépend de la nature de ce dernier. Ainsi, la déformation d'un matériau parfaitement élastique se produira en phase avec la contrainte appliquée, tandis que la réponse d'un matériau parfaitement visqueux sera en déphasage de 90° (quelle que soit la fréquence) par rapport à la contrainte. Pour un matériau de type visco-élastique, on définit un module réel (dynamique) E' et un module immaginaire E", respectivement égaux à :

$$E' = \frac{\text{amplitude de la composante de la réponse en phase avec la contrainte}}{\text{amplitude de la déformation}}$$

$$E'' = \frac{\text{amplitude de la composante de la réponse déphasée de 90° par rapport à la contrainte}}{\text{amplitude de la déformation}}$$

E' représente la réponse élastique, tandis que E" représente la réponse visqueuse (énergie perdue sous forme de chaleur par frottements internes). On définit la tangente de l'angle de perte "tan δ" (égale au rapport E"/E'). On observe un maximum de perte d'énergie ("tan δ" est maximal) lorsque la fréquence des mouvements internes dans le polymère est égale à la fréquence de la contrainte imposée. La DMTA impose une contrainte sinusoïdale en mode tension ou flexion et enregistre E' ainsi que "tan δ" en fonction de la température externe et de la fréquence imposée. Lorsqu'on fait varier la température à une fréquence déterminée, le maximum de "tan δ" a lieu à une température égale à la température de transition vitreuse du polymère [4].

La température de transition vitreuse (Tg) est la température en dessous de laquelle le polymère possède un comportement vitreux et au dessus de laquelle il devient caoutchouteux. On considère qu'il s'agit d'une transition thermodynamique de second ordre, par opposition aux transitions du premier ordre qui correspondent aux changements de phase classiques.

Il s'agit d'un phénomène **cinétique**, s'opérant dans un domaine de température assez étroit et dont l'ampleur dépend fortement de la vitesse de variation des paramètres propres à la technique d'identification utilisée. Si l'expérience se déroule de manière infiniment lente, la transition ne sera pas détectée. Il existe donc une vitesse optimale de travail, permettant une bonne détection de ce phénomène.

Nous avons utilisé l'analyse dynamique mécanique et thermique (DMTA: Polymer Lab.), pour déterminer de façon fiable la valeur de la température de transition vitreuse des films cristallins en alcool polyvinylique gonflés dans l'eau. Les films sont préalablement refroidis à -140°C, à raison de 30°C/min. L'eau contenue dans les films cristallise entièrement. Les échantillons sont ensuite réchauffés à la vitesse de 4°C/min (bon compromis entre un signal d'ampleur suffisante et un faible retard de réponse). Nous avons effectué les expériences en mode flexion : une vibration (de fréquence égale à 3 Hertz) est appliquée perpendiculairement à la surface des échantillons.

VI.3.4 Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres vibrationnels d'un polymère fournissent des données importantes non seulement sur sa structure chimique, mais aussi sur la configuration et l'organisation spatiale des chaînes qui le composent. Nous avons utilisé les spectres Infra-Rouge (IR) de plusieurs films semi-cristallins en alcool polyvinylique pour établir une corrélation entre l'intensité du pic à 1142 cm^{-1} (sensible à la cristallinité des films) et la densité des films.

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre (Bruker IFS-85) à Transformée de Fourier, avec une résolution de 2 cm^{-1} et 128 scan.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Villermaux, dans "Génie de la réaction chimique ; conception et fonctionnement des réacteurs", Technique et Documentation, Lavoisier (1982)

2. R. Clément "Réalisation d'un appareil automatique destiné à la mesure des performances d'une membrane en pervaporation", comptes rendus du *Congrès sur les méthodes informatiques dans l'enseignement en chimie*, Pau, pg. 80-84, 11-13 sept. 1989

3. A. Bengelloun "Test et mise au point d'un automate destiné à la mesure des performances des membranes utilisées en pervaporation", microthèse ENSIC-LCPM, Nancy (1988)

4. T. Murayama, dans "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material", Elsevier Scientific Publishing Comp., 1978

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous avons analysé le mécanisme de pervaporation par le biais des systèmes à miscibilité partielle, en tirant parti du fait qu'ils se séparent en deux phases de compositions qui peuvent être très différentes, mais qui ont le même potentiel chimique pour chaque composant.

L'hypothèse de base émise en pervaporation consiste à postuler l'existence d'un équilibre thermodynamique à l'interface membrane/solution. Autrement dit, il y a égalité de l'activité de chaque constituant dans la membrane et dans le liquide avoisinant. Par conséquent, comme la force motrice en pervaporation est le gradient d'activité tel qu'il s'établit à l'intérieur de la membrane, on s'attend à observer expérimentalement les mêmes flux de chaque constituant en traitant l'une ou l'autre des phases conjuguées issues d'un même mélange à démixtion.

Une première étape nous a naturellement amené à vérifier cette affirmation, en particulier pour les membranes de fabrication industrielle. Nous avons en effet vérifié sur plusieurs systèmes les hypothèses de la pervaporation.

Cependant, une déviation par rapport à ce "cas idéal" a été identifiée. Ceci nous a incité à élargir l'étude et à examiner en détail le processus de gonflement, que nous avons jugé responsable des différences de flux entre les deux phases.

Les membranes industrielles étant impossible à étudier en gonflement, à cause des exigences de fabrication (films très fins collés sur un support inerte), nous avons fabriqué au laboratoire des membranes permettant une étude plus approfondie (gonflement, pervaporation, influence de la structure physique). Le choix des polymères (alcool polyvinylique et acétate de cellulose) a été guidé par leur intéret industriel.

L'acétate de cellulose (AC) est un polymère au comportement "idéal" dans deux phases conjuquées : il absorbe la même quantité de matière (d'une même composition) quelle que soit la phase. En pervaporation, les flux sont identiques comme le laisse prévoir le modèle "d'absorption-diffusion" (modèle qui considère séparément les effets de chaque étape du processus de pervaporation). Nous montrons que la seule raison pour laquelle on pourrait assister à d'éventuelles différences de flux est la polarisation de concentration : son effet, relié à la concentration en solution, peut être différent selon la composition de chaque phase. Nous utilisons le modèle des "résistances en série" pour étudier le cas concret de la pervaporation d'un phase pauvre en composé préférentiellement permeé : la phase organique du système eau /

1-octanol. Les caractéristiques intrinsèques des membranes en AC dans cette phase ont été déterminées par trois méthodes différentes, pour ensuite pouvoir les comparer avec celles de la phase aqueuse.

Le phénomène de polarisation de concentration, dont l'importance est souvent négligée en pervaporation (sauf lors de l'extraction de composés à l'état de traces), s'est révélé être significatif lors de notre étude, et ceci même pour des teneurs relativement élevées dans la charge (4,7% massique en eau).

Nous avons cherché à mieux comprendre le rôle des cristallites d'un matériau sur ses propriétés de gonflement et de transport. Malgré la tendance de la plupart des polymères à cristalliser, peu d'études dans la littérature de la pervaporation sont consacrées à la relation propriété / structure des matériaux.

La calorimétrie différentielle (DSC) est un moyen d'investigation des interactions entre le liquide absorbé et le polymère, que nous tenons pour responsable des différences de gonflement. A partir des résultats obtenus par cette technique, nous avons cherché à caractériser les "états" du liquide à l'intérieur du polymère :

- le liquide fortement adsorbé, qui ne peut cristalliser;
- le liquide intermédiaire, qui peut cristalliser, mais est perturbé par le voisinage des chaînes de polymère;
- le liquide "libre", qui cristallise pratiquement de la même manière que s'il était en solution liquide.

Pour aborder le cas très complexe du gonflement dans deux phases conjuguées, nous avons décidé de faire évoluer progressivement l'étude en partant du cas simple du polymère gonflé dans l'eau.

Ceci a permis de distinguer les trois états du liquide dans le polymère. Il est apparu que les cristallites jouaient un rôle analogue à une réticulation induite par voie chimique.

L'étude du gonflement dans un mélange homogène (eau / éthanol) confirme cette observation. Par ailleurs, la composition du liquide "libre" apparait comme pratiquement identique à celle du liquide de gonflement.

Finalement, l'étude comparative du gonflement dans deux phases conjuguées montre que quelle que soit la cristallinité du film, une certaine fraction du liquide dans lequel avait été plongé le polymère y pénètre et ne subit pratiquement pas d'interaction.

Par ailleurs, une étude de la mobilité des chaînes dans les films gonflés (menée grâce à lanalyse différentielle thérmique et mécanique (DMTA)) fournit des résultats originaux, prouvant une nette augmentation suivie d'une diminution de la mobilité des chaînes avec le gonflement total. La bonne corrélation entre le seuil de gonflement à partir duquel il y a une diminution de la mobilité des chaînes et le gonflement à partir duquel on commence à observer du liquide "libre" dans le polymère (par DSC) nous a incité à bâtir un modèle qualitatif pour expliquer le gonflement. Le polymère fortement gonflé est supposé être un système hétérogène, composé d'une part de chaînes entièrement solvatées, et d'autre part d'un liquide entré par suite de l'expansion du réseau (dans les limites de son élasticité imposée en partie par l'effet de réticulation multichaîne dû aux cristallites), qui ne subit pas d'interaction spécifique.

C'est la présence de ce liquide qui explique les différences de gonflement enregistrées.

Nous avons ensuite tenté de connaitre le comportement en pervaporation d'un tel système et de cerner les principaux paramètres gouvernant ses propriétés de transport.

En première étape, une étude de la pervaporation du mélange "témoin" eau / éthanol a permis de confirmer le rôle essentiel du taux de cristallinité du polymère sur sa perméabilité aux deux composés. Nous avons pu construire un modèle empirique rendant bien compte du transfert et faisant intervenir la cristallinité à deux niveaux : sur l'étape de gonflement et sur la diffusion.

L'étude a été généralisée aux systèmes partiellement miscibles, pour lesquels nous n'avons pas trouvé de relation simple décrivant le gonflement. L'étude comparative des flux partiels d'eau et d'alcool a permis de tirer des conclusions sur le mécanisme de pervaporation :

- à activité en solution égale, les flux partiels d'eau sont différents : l'activité n'est donc pas le seul paramètre qui régit le transfert, car les fractions volumiques de chaque espèce dans la membrane sont aussi déterminées par les interactions croisées entre les espèces dans la membrane;

- les flux de composés organiques dépendent fortement de la cristallinité des membranes. La présence de cristallites aboutit à un effet sélectif supplémentaire basé sur les différences de tailles entre les molécules. Nous pensons que cet effet est particulièrement important dans la couche "sèche" de la membrane.

Lors de la pervaporation de deux phases conjuguées issues du même système à démixtion, nous avons observé que les différences relatives de flux diminuaient lorsque la cristallinité augmentait. Le fait que la quantité de liquide "libre" diminue aussi, renforce notre hypothèse selon laquelle c'est ce liquide "libre" qui aboutit à des différences de flux.

Pour l'échantillon le plus cristallin, les diffférences de flux entre les deux phases étaient de l'ordre de seulement 10%. Nous avons établi le parallèle entre ces résultats et ceux obtenus avec du PVA réticulé chimiquement.(membrane "GFT") Nous pensons que la présence de chaînes appartenant simultanément à plusieurs cristallites induit un effet de "réticulation multichaîne" qui impose des contraintes de gonflement, et en particulier empêche la formation d'eau "libre" par expansion du réseau.

Etant donné la complexité du problème abordé, nous avons parfois été amenés à en rester à des considérations qualitatives. Néanmoins, ces études apportent des éclaircissements sur le mécanisme intime de la pervaporation et permettent de mieux comprendre la relation entre la structure physique d'un matériau macromoléculaire et son comportement vis-à-vis de la diffusion et de la solubilité des molécules.

Les résultats obtenus pourraient être appliqués au choix d'un matériau optimal pour une séparation donnée. De manière générale, on choisit un polymère ayant une très forte affinité pour le composé qu'on veut extraire préférentiellement. Pour empêcher le gonflement excessif qui pourrait entraîner des baisses de sélectivité, on réticule chimiquement le matériau. Par analogie avec notre étude, il se peut que selon le degré de réticulation, plusieurs états du solvant absorbé coexistent dans le polymère, chacun ayant ses propriétés spécifiques.

Moyennant des équipements adaptés, plusieurs des thèmes abordés dans ce travail pourraient être poursuivis. Il serait par exemple intéressant d'étudier les mobilités respectives des diverses catégories de molécule absorbées dans le polymère (individualisées sur des chaînes ou auto-associées). En particulier, il serait intéressant de savoir dans quelle mesure la migration du composé préférentiellement perméé modifie celle des composés minoritaires dans une membrane contenant une fraction importante de liquide "libre".

L'étude de l'influence du taux de cristallinité des membranes en alcool polyvinylique (modifié grâce à des traitements thermiques) a montré le rôle primordial de l'organisation des chaînes sur les propriétés de transport. De manière plus générale, toute l'histoire thermomécanique du PVA devrait modifier ces propriétés et une étude des modifications apportées par voie mécanique (étirement) pourrait apporter des éléments nouveaux sur le choix des membranes de pervaporation.

L'étude du gonflement d'un polymère dans deux phases liquides conjuguées issues d'un même système à démixtion pose des problèmes d'ordre fondamental. Il serait intéressant d'entreprendre une étude thermodynamique destinée à prévoir, selon le système examiné, quel sera son comportement en gonflement dans deux phases en équilibre thermodynamique.

ANNEXES

Annexe I

GONFLEMENTS DE POLYMERES DANS DEUX PHASES CONJUGUEES ISSUES D'UN MELANGE BINAIRE A MISCIBILITE PARTIELLE

Gonflement de films en acétate de cellulose

température (°C)	nature du liquide	composition des phases (en équilibre)	gonflement total
25°C	**eau / 1-butanol**	inf: 1,92 % mol. 1-butanol	20
		sup: 51,2 % mol. eau	19
40°C	**eau / 1-butanol**	inf: 1,71 % mol. 1-butanol	28
		sup: 52,7 % mol. eau	26
25°C	**eau / 1-octanol**	inf: 0,00703 % mol. octanol	13,6
		sup: 20,7 % mol. eau	13,6
25°C	**eau / propionate de propyle**	inf: 0,0919 % mol. ester	17,2
		sup: 6,35 % mol. eau	16,3
25°C	eau / dichloroethane	inf: 0,527 % mol. eau	273
		sup: 99,081 % mol. eau	85
25°C	eau / chloroforme	inf: 0,586 % mol. eau	gel mou (impossible à peser)
		sup: 99,881 % mol. eau	30,5
25°C	eau / 2-butanone	inf: 92,37 % mol. eau	très gonflé, craquelures
		sup: 34,2 % mol. eau	dissous

Tableau A1 *Gonflement total de films en acétate de cellulose dans deux phases liquides en équilibre thermodynamique. Les compositions respectives des phases inférieure (inf) et supérieure (sup) sont indiquées en pourcentages mol.aires.*

Gonflement de films en alcool polyvinylique

Les films en alcool polyvinylique sont semi-cristallins. Leur gonflement dépend de la proportion de la phase amorphe dans les échantillons. Cet aspect a été étudié en détail dans le chapitre IV. Nous rapportons ici quelques résultats obtenus avec les membranes les moins cristallines qu'on ait pu fabriquer, titrant 25% de taux de cristallinité.

température (°C)	nature du liquide	composition des phases (en équilibre)	gonflement total
25°C	eau /	inf: 0,00703 % mol. octanol	41
	1-octanol	sup: 20,7 % mol. eau	119
60°C	eau /	inf: 1,63 % mol. ester	427
	acétate d'éthyle	sup: 13,88 % mol. eau	79
25°C	**méthanol** /	inf: 20,2 % mol. hexane	1,0
	hexane	sup: 21 % mol. méthanol	0,8
25°C	eau /	inf: 1,92 % mol. 1-butanol	125
	1-butanol	sup: 51,2 % mol. eau	362

Tableau A3 *Gonflement total de films en alcool polyvinylique dans deux phases liquides en équilibre thermodynamique. Les compositions respectives des phases inférieure (inf) et supérieure (sup) sont indiquées en pourcentages mol.aires.*

Annexe II

MECANISME DE TRANSFERT EN PERVAPORATION A TRAVERS DES MEMBRANES EN ACETATE DE CELLULOSE

FUNDAMENTALS OF MASS TRANSPORT IN PERVAPORATION. NEW APPROACH

P.Schaetzel, Q.T. Nguyen, R. Gref

LCPM-URA 494, ENSIC : 1, rue Grandville, Nancy, France

Prepared for presentation at AIChE Annual Meeting, 18-22 November 1991, Industrial Membranes Processes
November 1991
Copyright © P.Schaetzel, R. Gref, Q.T. Nguyen
UNPUBLISHED

AIChE shall not be responsible for statements or opinions contained in papers or printed in its publications

Abstract

A set of transport equations on the basis of the Stefan-Maxwell multi-component diffusion theory is developed in the dusty-gas model to describe the permeation in pervaporation. The local equilibrium at the liquid-membrane interface is computed by the Flory-Huggins equation. In the exact theory developed, the local activity in the membrane is expressed by the Flory-Huggins equilibrium relationship. In the simplified version the activity coefficient in the polymer is taken as a constant. To compare these two theories new experimental results concerning pervaporation of aqueous salt solutions through a cellulose acetate membrane are reported. The mutual diffusion coefficient is determined from pure water pervaporation. The Flory-Huggins parameter is determined from an equilibrium experiment in pure water. The concentration profile and the Fick's law diffusivity are then derived.

Introduction

Pervaporation is recognized as a promising method of separating liquid mixtures that are difficult to separate by conventional techniques. However, there is still some controversy in the

models for the permeants transport. This is mainly attributed to the fact that the behaviour of a membrane in contact with a mixture to be separated is much more complex in pervaporation than in reverse osmosis or in gas permeation. In the latter membrane processes, the simplest form of the solution-diffusion model, in which the sorption and the diffusion coefficients are constant, is largely sufficient for prediction purposes. For pervaporation, refinements of the simple solution-diffusion model have been proposed [1,2] with concentration dependent diffusivities. Equations with a rather large number of parameters result from these more complex models : for a binary mixture, six empirical parameters determined by independent experiments would be needed to model the diffusive permeation in the membrane phase. The determination of these parameters is generally difficult and time consuming. Another way for obtaining their value is to fit pervaporation data with adequate equations, with the risk of loss of physical meaning (for instance by the use of polymonial fitting).

Recently Matsuura [3] proposed a pore flow model: there is a swollen, sponge-like, material on the upstream side and a dense material on the downstream side. The model allowed their authors to account for the variations of permeation fluxes with the composition and the influence of operating conditions, on the determined parameters. However, the model in its present form does not take into account the physico-chemical properties of the membrane-solvent mixture couples and therefore independent measurements of the parameters cannot be performed.

In the present paper, we propose a new model for the solvent transport in pervaporation on the basis of the Stefan-Maxwell transport equation. This equation was successfully applied to the transport of permeant in gas-diffusion [4], ionomer [5] and reverse osmosis membranes [6]. In our approach a model compatible with irreversible thermodynamics is used. The polymer is represented by the "dusty gas" model [4] in which the medium (the swollen polymeric network) is visualized as a suspension of giant particles. The transport is expressed in terms of the generalized Stefan-Maxwell diffusion equation [7]. The step of sorption of the permeants into the membrane is described by the Flory-Huggins equilibrium. We propose two different computations of the mass transport. In the first one, called in this paper the "exact theory", the local activity coefficient in the polymer is expressed by the Flory-Huggins equilibrium. The second computation is called in this paper the "approximate approach" which is usefull when no relationship between activity and polymer swelling in the membrane is available. In order to check the validity of these two approaches an experimental exemple as simple as possible is chosen : the pervaporation of water from an electrolyte solution containing sodium or lithium chloride through a cellulose acetate membrane . The equations for the model are only developed in the single permeant case. In this case the source of experimental errors is minimized and the two versions of the theory can be easy checked. The complete calculation in the two components case will be reported in a further paper.

Interesting correlations, in single-component pervaporation, concerning downstream pressure influence,water diffusivities in the material, and the concentration profile are reported to show the great flexibility of the model.

Description of the classical solution-diffusion model

The mass-transfer model reported in this paper is a modified solution-diffusion model. In the classical solution-diffusion model the first step in pervaporation is the dissolution of the permeant species in the polymer at the upstream face, followed by a diffusion of the dissolved components through the membrane and the final step consists in the desorption into the vacuum.

In the classical description of pervaporation it is supposed that local equilibrium at the upstream and at the downstream inferfaces holds when mass transport occurs. This is the simple application of the local equilibrium assumption in the thermodynamics of irreversible processes theory. In general, concentrations at the membrane interfaces can be expressed by experimental relationships defined by :

$$y_A = f(x_A, x_B) \qquad y_B = g(x_A, x_B) \tag{1}$$

where x_A and x_B are mass fractions of components A and B in the solution and y_A and y_B are mass fractions of A and B in the membrane. These concentrations are measured by equilibrium experiments.

Sorption and desorption are generally considered as fast steps compared with the diffusion process through the membrane. Diffusion in the membrane is generally described by Fick's law:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} \tag{2}$$

J_i is the molar flux, D_i the diffusivity, c_i the molarity of permeant species i in the polymer.In general, D_i is concentration dependent. Some authors use a linear relationship [8] :

$$D_i = D_{i0} (1 + A\, c_i) \tag{3}$$

or :

$$D_i = D_{io} (1+A'\phi_i) \quad (4)$$

ϕ_i is the volume fraction of species i.But most authors use an exponential equation [9]:

$$D_i = D_{io} \exp (G_i c_i) \quad (5)$$

or:

$$D_i = D_{io} \exp (G'_i \phi_i) \quad (6)$$

G_i or G'_i are called plasticization coefficients depending of the polymer-penetrant couple. In the binary case the most popular empirical equation found in the litterature is [2] :

$$D_i = D_{io} \exp (G_1 c_1 + G'_2 c_2) \quad (8)$$

or :

$$D_i = D_{io} \exp (G'_1 \Phi_1 + G'_2 \Phi_2) \quad (9)$$

The coefficients D_{io} , A or G_i are in general computed by fitting the concentration profiles obtained by pervaporation experiments with a multi-layer membrane [2]. The experimental determination of the thin layers concentrations is time consuming and is a source of experimental errors.

Modified-solution diffusion model

The model differs from the classical solution-diffusion model [10] by the equilibrium relationships used to compute the concentrations at the interfaces, by the representation of the polymer and by the introduction of the multicomponent Stefan-Maxwell equation. The model is fully compatible with the linear thermodynamics of irreversible processes. We describe the model in the binary case, but the verification, in the first step of this work, needs only the computation in the single-species pervaporation case.

Sorption - desorption equilibrium

The sorption-desorption steps are described by the most general thermodynamic relationship available for solvent-polymer equilibrium i.e. the Flory-Huggins equilibrium equation. This relationship was first used by Mulder [2] in the field of pervaporation :

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1-\phi_1) - \phi_2 \frac{V_1}{V_2} - \phi_m \frac{V_1}{V_m} + \left(\phi_2 + \phi_m\right)(\chi_{12}\phi_2 + \chi_{1m}\phi_m) - \chi_{2m} \frac{V_1}{V_2} \phi_2 \phi_m \quad (9)$$

$$\ln a_2 = \ln \phi_2 + (1-\phi_2) - \phi_1 \frac{V_2}{V_1} - \phi_m \frac{V_2}{V_m} + \left(\phi_1 + \phi_m\right)\left(\chi_{12}\phi_1 \frac{V_2}{V_m} + \phi_m \chi_{2m}\right) - \chi_{1m} \frac{V_2}{V_1} \phi_1 \phi_m \quad (10)$$

where a_i and V_i are respectively the activity and the molar volume of species i.The χ_{ij} are binary interaction parameters between species i and j. χ_{1m} and χ_{2m} are determined by single-component equilibrium experiments. χ_{12}, as pointed out by Mulder [2], is concentration-dependent and can be computed from data of excess free energy of mixing.

Representation of the polymer

The representation of the polymer, the "dusty gas" model, is compatible with the picture described by Flory. Actually the "dusty gas" model was used by Spiegler [11] for modelling an ion exchange membrane. The name and the precise definition of the representation was given by Mason [4] for gas-diffusion computations. In the "dusty gas "model, the medium (i. e. the matrix of the swollen polymer) is vizualized as a suspension of giant molecules held stationnary in space. No assumption is made on the geometrical shape of the particles called polymer species. The swollen polymer is modelled as an homogeneous mixture or polymer particles held stationnary in space and of moving permeant particles (the permeant species).

The Stefan-Maxwell diffusion equation

The general Stefan-Maxwell diffusion equation was first used to describe mass transport through ion-exchange membranes by Scattergood and Lightfoot [7]. This equation is derived from the kinetic theory of gases. The isothermal unidirectional Stefan-Maxwell's diffusion equation is given by :

$$\sum_{j=1}^{j=n} \frac{c_j RT}{cD_{ij}} \left[\frac{J_i}{c_i} - \frac{J_j}{c_j} \right] = - \frac{d\mu_i}{dz} - V_i \frac{dp}{dz} \quad (11)$$

c is the total molarity of penetrant and polymer species in the material.

$$c = \sum_{j=1}^{j=n} c_j \qquad (12)$$

The D_{ij} are generalizations of Stefan-Maxwell diffusivities and have the symetrical property. T is the absolute temperature and R the constant of ideal gases. c_i and c_j represent the molarities, μ_i the concentration dependent part of the chemical potential, V_i the partial molar volume of species i, p the hydrostatic pressure and J_i the molar fluxes.

Since V_i is small for molecular permeants, the pressure term can be neglected, at least in the pressure ranges used in pervaporation. In unidimensional transfer of two species 1 and 2, eqn. (11) becomes :

$$\begin{aligned} -\frac{(c_1+c_2)}{RT}\frac{d\mu_1}{dz} &= \frac{J_1}{c_1}\left(\frac{c_m}{D_{1m}}+\frac{c_2}{D_{12}}\right)-\frac{J_2}{D_{12}} \\ -\frac{(c_1+c_2)}{RT}\frac{d\mu_2}{dz} &= -\frac{J_1}{D_{12}}+\frac{J_2}{c_2}\left(\frac{c_m}{D_{2m}}+\frac{c_1}{D_{12}}\right) \end{aligned} \qquad (13)$$

The numerical computation of the system in the general case will be performed in a further paper for the system celulose acetate-ethanol-water. The goal of this first paper is to check the applicability of the model for the single species transfer in pervaporation. We develope in the next paragraph the calculations of the flux when the upstream activity of the permeant species is changing.

Exact integration of the Stefan-Maxwell flux equation in the single permeant case

The system chosen for testing the model is the system polymer (m)-water (w). In the single species case, neglecting the hydrostatic pressure term, the Stefan-Maxwell equation (eqn. 11) becomes :

$$-\frac{d\ln(a_w)}{dz} = \frac{c_m}{(c_m+c_w)\,D_{wm}}\frac{J_w}{c_w} \qquad (14)$$

The volume fraction of water is defined by :

$$\phi_w = V_w c_w \tag{15}$$

The relationship betwen c_w and c_m is :

$$V_w c_w + V_m c_m = 1 \tag{16}$$

The Flory-Huggins equation [13] in the binary case is given by :

$$\ln a_w = \ln \phi_w + \left(1 - \frac{V_w}{V_m}\right)(1 - \phi_w) + c_{wm}(1 - \phi_w)^2 \tag{17}$$

From eqns. (14) to (17) we obtain the differential transport equation :

$$\frac{\phi_w}{(1-\phi_w)}[\phi_w V_m + (1-\phi_w) V_w]\left[1 - \frac{V_w}{V_m} + \frac{1}{\phi_w} - 2\chi_{wm}(1-\phi_w)\right] d\phi_w = -\frac{J_w V_w^2}{D_{wm}} dz \tag{18}$$

Equation (18) has to be integrated from the upstream side of the membrane ($z=0$, $\phi_w = \phi_{wo}$) to the downstream side ($z=z_e$, $\phi_w = \phi_{we}$). We assume that the Flory-Huggins interaction parameter χ_{wm} is concentration independent and that the mutual diffusivity D_{wm} is a constant. With these two assumptions the water flux J_w is given by :

$$J_w = \frac{D_{wm}}{V_w^2 z_e}\left[\left(V_m - 2V_w - 2\chi_{wm}V_w - \frac{V_w^2}{V_m}\right)\frac{(\phi_{wo}^2 - \phi_{we}^2)}{2} + \frac{2}{3}\chi_{wm}(V_w - V_m)(\phi_{wo}^3 - \phi_{we}^3) - V_w \ln\left(\frac{1-\phi_{wo}}{1-\phi_{we}}\right)\right] \tag{19}$$

ϕ_{wo} and ϕ_{we} are obtained from the Flory - Huggins relation (eqn. 17) assuming local equilibrium at the two faces of the membrane. This is the expression of the pervaporation flux in the single permeant case using the Flory-Huggins equilibrium relationship and the Stefan-Maxwell diffusion equation in the dusty gas membrane model.The flux is called J_{wo} when the feed is pure water.

The local Fick's law diffusivity for water in the membrane , D_w, defined by eqn. (2), is calculated from eqn. (18) :

$$D_w = \frac{D_{wm}}{V_w}\left[\phi_w\left(V_m - 2V_w - 2\chi_{wm}V_w - \frac{V_w^2}{V_m}\right) + 2\phi_w^2 c_{wm}(V_w - V_m) + \frac{V_w}{(1-\phi_w)}\right] \tag{20}$$

The limiting diffusivity when the water volume fraction ϕ_w tends to zero is the mutual diffusivity

D_{wm}. The concentration profile is obtained by integrating differential equn. (18) from ($z=z_e$, $\phi_w = \phi_{we}$) to ($z=z$, $\phi_w = \phi_w$) :

$$z_e - z = \frac{D_{wm}}{V_w^2 J_w}\left[\left(V_m - 2V_w - 2\chi_{wm}V_w - \frac{V_w^2}{V_m}\right)\frac{(\phi_w^2 - \phi_{we}^2)}{2} + \frac{2}{3}\chi_{wm}(V_w - V_m)(\phi_w^3 - \phi_{we}^3) - V_w \ln\left(\frac{1-\phi_w}{1-\phi_{we}}\right)\right] \quad (21)$$

A more concise relationship can be obtained by integrating the flux differiential equation for an upstream water volume fraction ϕ_w in the polymer to a downstream water volume ϕ_{we}. The flux, with these boundary conditions, is called $J_{w,\phi w}$ (for a membrane depth z_e):

$$J_{w,\phi_w} = \frac{D_{wm}}{V_w^2 z_e}\left[\left(V_m - 2V_w - 2\chi_{wm}V_w - \frac{V_w^2}{V_m}\right)\frac{(\phi_w^2 - \phi_{we}^2)}{2} + \frac{2}{3}\chi_{wm}(V_w - V_m)(\phi_w^3 - \phi_{we}^3) - V_w \ln\left(\frac{1-\phi_w}{1-\phi_{we}}\right)\right] \quad (22)$$

Equations (21) to (22) yield :

$$\frac{z}{z_e} = 1 - \frac{J_{w,\phi_w}}{J_w} \quad (23)$$

The local water concentration in the membrane is defined by :

$$C_w = \frac{\rho_w \phi_w}{(1-\phi_w)\rho_m} \quad (24)$$

ρ_w and ρ_m are the water and polymer densities. The curve representing C_w vs. z/z_e is the concentration profile.

Approximate flux equation, with the constant activity coefficient (on the molar scale) approximation

In most engineering mass-transfer calculations, with commercial membranes, no analytical relationships between local activities and concentrations of species in the polymer are available. In this case, we assume that the water activity coefficient (on the molar scale) γ_w is constant:

$$a_w = \gamma_w c_w \quad (25)$$

Some good results have been obtained by Schaetzel [5], in the field of diffusion through ion exchange membranes, with this approximation. The activity gradient becomes :

$$\frac{d\ln(a_w)}{dz} = \frac{d\phi_w}{\phi_w dz} \tag{26}$$

The same result is obtained when a_w is taken equal to ϕ_w.The Stefan-Maxwell differential equation becomes in this case :

$$\frac{(1 - \phi_w) V_w}{V_w + \phi_w(V_m - V_w)} \frac{J_w}{D_{wm}} = -\frac{d\phi_w}{V_w dz} \tag{27}$$

To get the flux J_w, this expression is integrated from the upstream side of the membrane ($z=0$, $\phi_w = \phi_{wo}$) to the downstream side ($z=z_e$, $\phi_w = \phi_{we}$) :

$$J_w = \frac{D_{wm}}{z_e}\left[\left(1 - \frac{V_m}{V_w}\right)(\phi_{wo} - \phi_{we}) - \frac{V_m}{V_w}\ln\left(\frac{1 - \phi_{wo}}{1 - \phi_{we}}\right)\right] \tag{28}$$

The Fick's law water diffusivity at any water volume fraction is derived from eqns. (2),(15),(16) and (27) :

$$D_w = D_{wm}\left[\frac{V_w + \phi_w (V_m - V_w)}{(1 - \phi_w)V_w}\right] \tag{29}$$

The water concentration profile is calculated by eqn. (23).

Experimental

Membranes

Cellulose acetate was obtained from Eastman Chemicals. Membranes were prepared by evaporating a solution of cellulose acetate in acetone on a glass plate. The membranes were subsequently annealed in hot water (80°C,40 minutes).

Equilibrium in pure solvent

A membrane sample was equilibrated during 24 hours at 40°C in a flask containing deionized water. The sample was then taken out of the solution, freed from the liquid film with a filter paper and weighed.

Pervaporation.

The experimental device and procedure have been described in a previous paper [12] Briefly, the device consists of a stirred pervaporation cell equipped with thermostatic control (at 40°C) and a vacuum gauge. In all experiments, the vacuum was maintained at a level better than 2mmHg. The lithium chloride and sodium chloride solutions were prepared with analytical-grade salts.

Experimental results

The water flux vs. the salt mass fraction in the feed solution is shown on Fig. 1 for the LiCl and NaCl solutions. The water flux decreases sharply with the salt concentration. About a tenth of the pure water flux J_{wo} is obtained with a saturated LiCl solution at 40°C.The dimentionless water flux (J_w/J_{wo}) vs. the water activity in the feed solution a_w is shown on Fig. 2. The experimental points coming from LiCl and NaCl solutions experiments are on the same curve. Water activities are computed by fitting data tabulated by Robinson and Stokes [14].

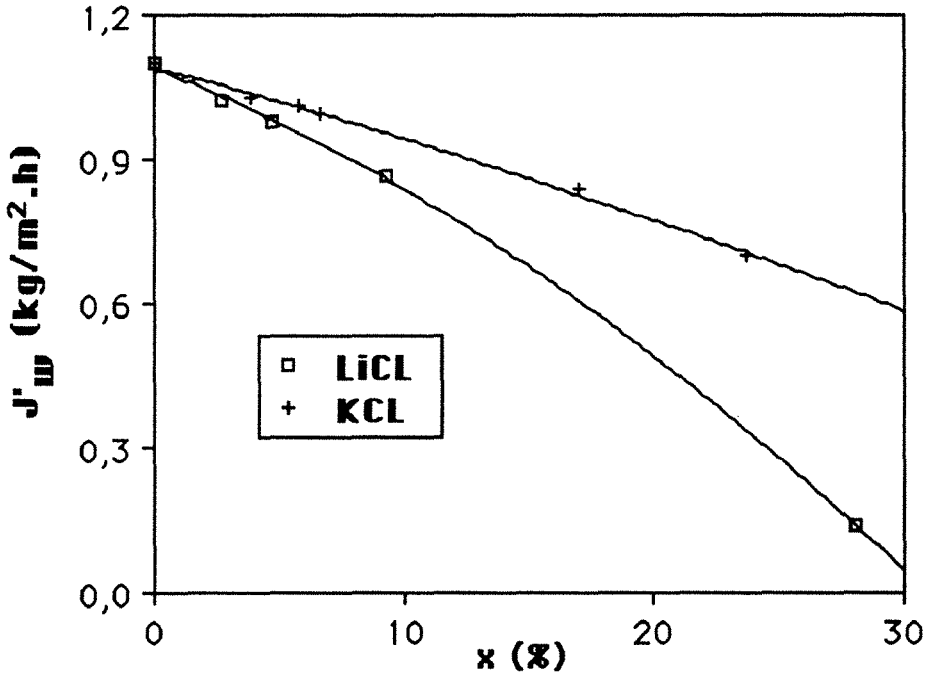


Fig.1 Water pervaporation flux vs. LiCl and KCl mass fraction in the feed.

Evaluation of the two models

To compute the dimensionless flux J_w/J_{wo} ,some parameters have to be known from experiment or/and from litterature data.The interaction parameter χ_{wm} is obtained from a pure water swelling equilibrium experiment. In this case Flory-Huggins relationship has a very simple

form:

$$\chi_{wm} = \frac{\ln\phi_w + \left(1 - \frac{V_w}{V_m}\right)(1 - \phi_w)}{(1 - \phi_w)^2} \qquad (30)$$

For the same system (CA - water), Mulder [15] proposed for the molar volume ratio V_w/V_m 0.002. χ_{wm} is equal to 1.43 at 313K. Mulder [15] found for the same system at 293K a value of 1.4. Knowing χ_{wm} and V_w/V_m we can compute the dimensionless flux J_w/J_{wo} vs. a_w for the two models with equations (19) and (28).

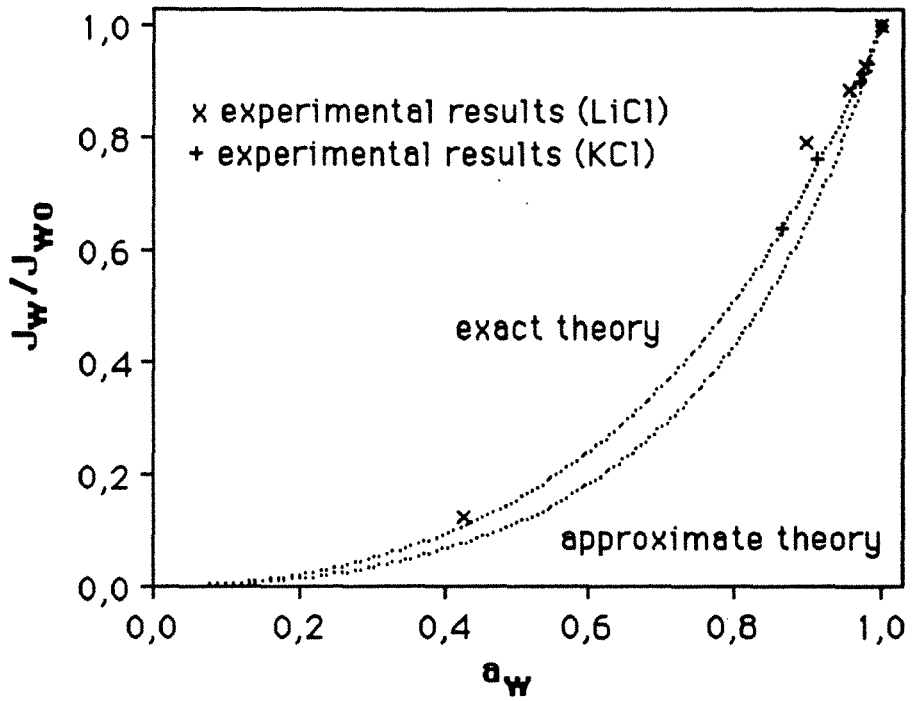


Fig. 2 Dimensionless water molar pervaporation flux vs. water activity in the feed solution.

The steps for the calculations are the following: a volume fraction ϕ_w at the upstream side is fixed, a_w is calculated by Flory -Huggins relationship (eqn. 17), the salt activity is computed from the polynomial fitting of water activities , and the flux is obtained from the flux relationships (eqns. (19) and (28)). We assume in these calculations that the downstream side of the membrane is dry.

For the exact model we can predict with an unexpected precision the water flux decrease at decreasing water activity (Fig. 2). We can predict a pervaporation flux in a cellulose acetate membrane when only the pure water flux and the pure water equilibrium are known. We remind to the reader that in the classical mass transport treatment of pervaporation (when a linear or an

exponential relationship holds between diffusivity and concentration) the determination of the plasticization coefficient needs for example the fitting of the concentration profile in the membrane. No fitting of a semi-empirical function is needed in our treatment. An other advantage of the model is the compatibility of the Stefan-Maxwell equation with the non equilibrium thermodynamics : if the model is confirmed in the single species transfer case there is no objective reason to doubt that the model is not suitable in the two species transfer case.

The approximate model gives a good description of the experimental results (fig. 2), but the water flux prediction is less precise than in the exact model as could be expected. We only developed this model when no activity-concentration relationship is available in the polymer.In this calculation we only use the Flory relationship to calculate the concentration at the upstream side of the membrane.

Calculation of the concentration profile

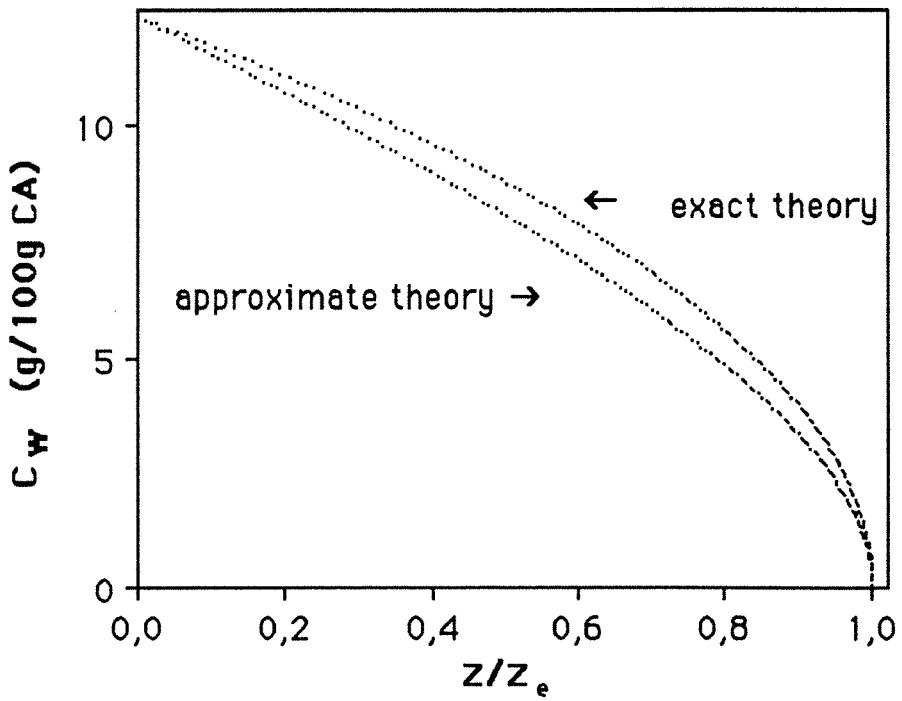


Fig. 3 Concentration profile in the membrane.

The exact and the approximate models are used in this computation (eqns. (19), (23) (24) and (28)). ϕ_{we} is assumed to be zero (the membrane is dry on the vacuum side). The concentration profiles are shown on Fig. 3.

Effect of downstream pressure on permeation rate

We can easyly mimic, in the exact model, the effect of the downstream pressure on the permeation rate. The downstream activity of water a_{we} is given by :

$$a_{we} = \frac{p_{we}}{p_o} \tag{31}$$

p_o is the saturation pressure of the permeant species at the operational temperature (40°C). For each ϕ_{we} we can compute a_{we} using Flory-Huggins relationship (eqn. 17). We choose for this calculation a unit water activity (pure water) for the feed solution and we compute J_w/J_{wo} using eqn. (18).

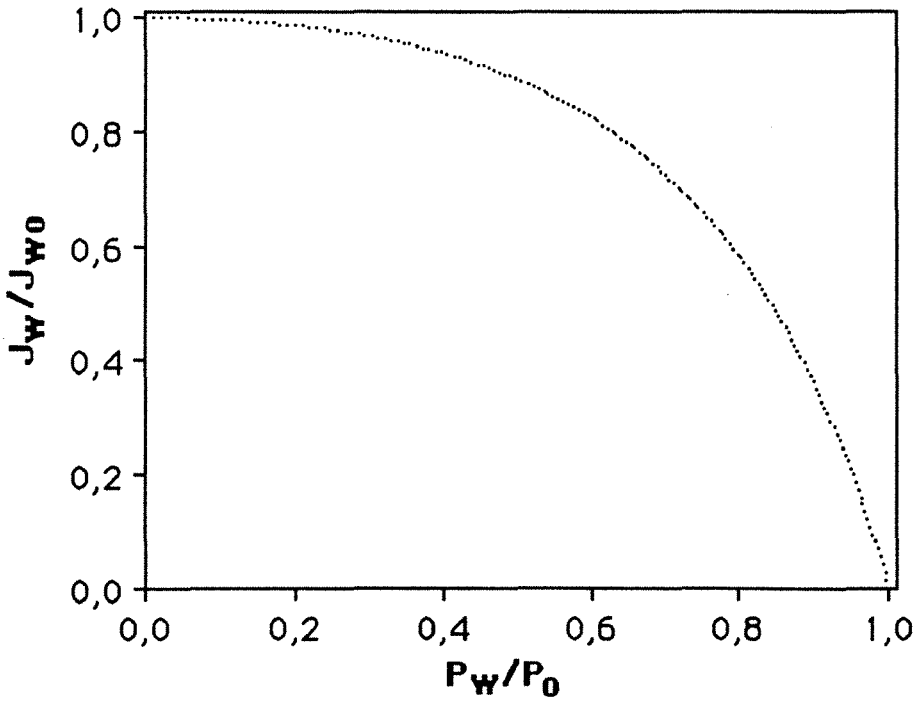


Fig. 4 Dimensionless water molar pervaporation flux vs. relative downstream pressure.

The profile obtained is shown on Fig. 4. When the pressure in the downstream compartment

increases from 0% to 60% of the saturation pressure, the pervaporation flux decreases from 100% to about 80% of the initial pure water flux. An experimental device allowing the measurement of the solvent flux and the downstream pressure could be a general method for mass transfer model checking.

Determination of the diffusivity

The model makes possible the determination of the Fick's law diffusivity from eqns. (20) and (24). The calculated diffusivity D_w vs. the water concentration C_w in the membrane is shown on Fig. 5. D_w grows to a maximum when the polymer is equilibrated in pure water. D_{wm} the mutual diffusivity, is computed from the results of the pure water pervaporation experiment.

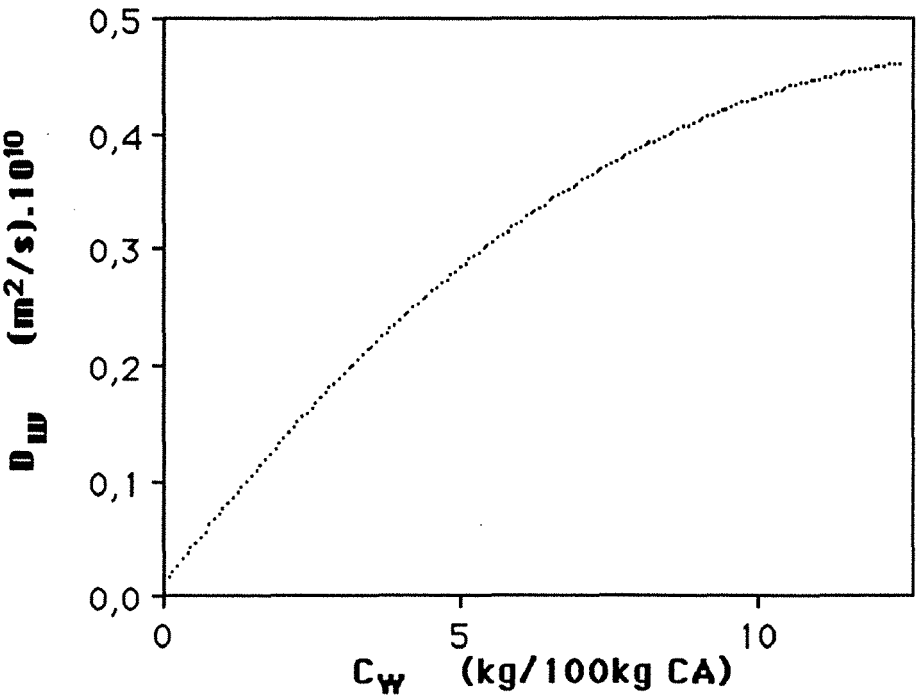


Fig. 5 Fick's law water diffusivity vs. water concentration in the membrane.

The values used in this calculation are the following :

$J_{wo} = 0.0170$ mol/m^2.s

$z_e = 15$ µm

$V_w = 18.10^{-6}$ m^3/mol

$V_w/V_m = 0.002$

$\chi_{wm} = 1.43$

$\phi_{wo} = 0.1549$

We find a mutual diffusivity D_{wm} equal to $1.10.10^{-12}$ m^2/s. It is clear that the calculated value of D_{wm} is dependant of the V_w/V_m ratio chosen. Much more work must be done on equilibrium to get a precise V_w/V_m ratio. The maximum value of this ratio calculated with the molar volume of cellullose acetate (204 ml/mol) is 8.8%. In this case χ_{wm} is 1,53 and D_{wm} is $0.49.10^{-12}$ m^2/s. In the exact Stefan-Maxwell model when a value of D_{wm} is given, one must indicate the corresponding value of V_w.

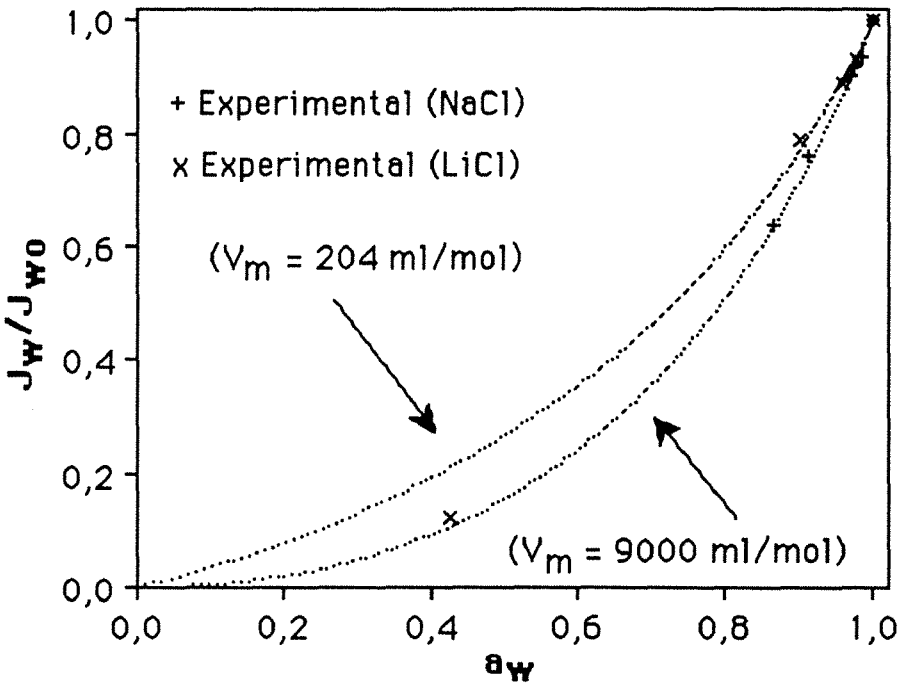


Fig.6 Influence of the molar volume of the polymer V_m on the dimensionless water flux.

The calculations made in this paper show that a very low value of the ratio V_w/V_m, as indicated in the litterature, seems to be a good choice for flux prediction. We have computed the flux for the two extrem values of the ratio (Fig.6). A low V_w/V_m ratio gives a rather poor prediction for low water activities.

When ϕ_w tends to zero, D_{wm} is equivalent to :

$$D_w \rightarrow D_{wm}\left[1+\phi_w\left(\frac{V_m}{V_w}-1-2\chi_{wm}-\frac{V_w}{V_m}\right)\right] \qquad (32)$$

We can compare, for vanishing water concentrations in the polymer, the preceeding relationship obtained from the exact Stefan-Maxwell theory with the semi-empirical linear and exponential concentration dependent diffusivities. When ϕ_w tends to zero, by comparing the limiting expressions of eqns. (4), (6) and (36), we obtain :

$$G'_w = A'_w = \left(\frac{V_m}{V_w}-1-2\chi_{wm}-\frac{V_w}{V_m}\right) \qquad (33)$$

The so called "plasticization coefficient" G_w defined by eqn. (5) in the same conditions is given by :

$$G_w = \frac{\rho_m}{\rho_w}\left(\frac{V_m}{V_w}-1-2\chi_{wm}-\frac{V_w}{V_m}\right) \qquad (34)$$

We find that this coefficient is dependant of the polymer-solvent couple and temperature independant. When the ratio V_w/V_m tends to zero, G_w is given by :

$$G_w = \frac{M_m}{M_w} \qquad (35)$$

M_m and M_w are the molecular weights of polymer and water. For a given polymer the "plasticization coefficient" is inversely proportional to the molecular weight of the solvent.

Conclusion.

The modified solution-diffusion model reported in this paper appears to be a correct basis for mass transfer calculations in pervaporation. The model is coherent with statistical thermodynamics and the flux is calculated by the Stefan-Maxwell equation (a consequence of the kinetic theory of gases). The model is versatile enough for engineering calculations : a poor knowledge of polymer structure does not induce large errors in flux computation. The best result is obtained with tabulated partial molar volume data. The compatibility with thermodynamics of irreversible processes allows us to introduce coupling effects without other measurements : the D_{ij} mutual diffusivity can be obtained from tabulated liquid diffusivities. The model allows us to predict the permeation fluxes when the concentrations of the feed solution or the downstream pressure changes. For the prediction of the two components mass transfer, only four measurements are

needed : the pure component pervaporation flux and the pure component equilibrium for the two permeants.

BIBLIOGRAPHY

[1] J.P. Brun, C. Larchet, R. Melet and G. Bulvestre, J.Membrane Sci., **23** (1985) 257.

[2]M.H.V. Mulder and C.A. Smolders, J.Membrane Sci., **17** (1984) 289.

[3]T. Okada and T. Matsuura,J. Membrane Sci.,**59**(1991)133.

[4]E.A.Mason and A.P.Malinauskas, R.B.Evans III, J.Chem.Phys., **46** (1967) 3199.

[5]P.Schaetzel and B. Auclair,Eur. Polymer J.,**24** (1988)719.

[6] M.H. Pham and D.N. Bennion,Ind. Eng. Chem. Fund.,**23**(1984)230.

[7]E.M.Scattergood and E.N. Lightfoot, Trans.Faraday Soc., **64** (1968) 1135.

[8]F.W. Greenlaw, R.A. Shelden and E.V. Thompson, J. Membrane Sci., **2** (1977) 333.

[9]R.B. Long, Ind.Eng.Chem.Fundam, **4** (1965) 445.

[10]C.H.Lee, J.Appl.Polym.,Sci.,**19** (1975) 83.

[11]K.S.Spiegler, Trans.Faraday Soc., **54** (1958) 1408.

[12]P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel and J. Néel, J. Appl. Polym. Sci., **16** (1972) 1061.

[13]P.Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New -York, (1953).

[14]R.A. Robinson and R.H. Stokes,*Electrolyte Solutions*, ,Butterworths, London (1962).

[15] M.H.V. Mulder,A.C.M. T. Franken and C.A. Smolders,J. Membrane Sci.,**23**(1985)41.

FIGURES

Fig. 1. Water pervaporation flux vs. LiCl and KCl mass fraction in the feed solution.

Fig. 2. Dimensionless water molar pervaporation flux vs. water activity in the feed solution.

Fig. 3. Concentration profile in the membrane.

Fig. 4. Dimensionless water molar pervaporation flux vs. relative downstream pressure.

Fig. 5. Fick's Law water diffusivity vs. water concentration in the membrane.

Fig. 6. Influence of the molar volume of the polymer V_m on the dimensionless water flux.

MODELE SIMPLE DE TRANSFERT DE MATIERE A TRAVERS LES MEMBRANES DENSES.

P. SCHAETZEL,R. GREF et Q.T. NGUYEN
L.C.P.M. (C.N.R.S.-U.R.A.494)-E.N.S.I.C 1,rue Grandville B.P.451
54001 NANCY (FRANCE)

RESUME.

Nous présentons un modèle simple de transfert de matière applicable dans les membranes denses lorsque la convection peut être négligée. Quatre conditions doivent être remplies pour que le modèle simple puisse être appliqué : il s'appuie sur l'équation de diffusion de Stefan-Maxwell, la membrane est représentée par le modèle du gaz poussiéreux, l'équilibre est supposé exister aux interfaces, le coefficient d'activité sur l'échelle des molarités est constant dans le matériau. Le modèle est confronté à des résultats expérimentaux en pervaporation, perméation de vapeur, électrodialyse et osmose inverse.

INTRODUCTION

Dans cette étude nous tentons de définir un modèle simple permettant de calculer le transfert de matière dans les membranes denses lorsque la convection peut être négligée. Le modèle de transport est caractérisé par une représentation particulière du matériau (modèle du gaz poussiéreux),une équation de transport multicomposant (équation de Stefan-Maxwell),l'hypothèse de l'équilibre local aux interfaces et l'hypothèse simplificatrice de la contance des coefficients d'activité dans le matériau. Nous allons montrer à l'aide de quelques exemples que ce modèle peut être utilisé pour décrire le transport dans des procédés très différents telle que la perméation de vapeur, l'électrodialyse, la pervaporation et la filtration saline.

I. LE MODELE DE TRANSPORT DE MATIERE SIMPLIFIE DANS UNE MEMBRANE DENSE.

I.1. Modèle du gaz poussiéreux.

Le polymère dans son ensemble est constitué par un mélange homogène d'espèces immobiles (représentant le polymère), et d'espèces mobiles (solvant, solutés , ions). Dans un échangeur d'ions par exemple l'espèce m, représentative des sites fonctionnels ionisés, est composée du site fonctionnel ionisé proprement dit, ainsi que des chaînes de polymères avoisinantes, qui ensemble constituent le motif répétitif du polymère lorsque l'échangeur d'ions est totalement ionisé. En d'autres termes, la matrice du polymère totalement ionisé

est divisée en portions de matière strictement égales, contenant chacune un site fonctionnel ionisé (1). L'espèce m peut également être hydratée. On caractérise les concentrations des espèces par les molarités rapportées à l'ensemble du polymère, et les flux par les flux molaires rapportés à l'aire droite de la membrane.

I.2. Equation de diffusion de Stefan-Maxwell.

L'équation de Stefan-Maxwell est l'équation de diffusion des mélanges de gaz parfaits. Elle a été démontrée à partir de la théorie de la mécanique statistique pour les gaz parfaits . La généralisation de cette équation à un mélange quelconque, et son application au transfert de matière à travers les membranes échangeuses d'ions est l'œuvre de Lightfoot et coll. (2). L'équation s'applique pour la représentation de la membrane définie précédamment. Schaetzel et coll. (3,4) ont montré que la convection pouvait être négligée dans les membranes denses et ceci a été confirmé par Mason et coll. (5). L'équation de diffusion de Stefan Maxwell de l'espèce i s'écrit :

$$\sum_{k=1}^{k=n} \frac{c_k}{c.D_{ik}} \left\{ \frac{J_i}{c_i} - \frac{J_k}{c_k} \right\} = - Z_i F \frac{dE}{dz} - V_i \frac{dp}{dz} - \frac{d\mu_i}{dz} \qquad (1)$$

μ_i : potentiel chimique de i. J_i : flux molaire de i.

F : nombre de Faraday;. E : potentiel électrique.

V_i :volume partiel molaire Z_i: valence de i.

z:coordonnée p:pression.

c est la molarité totale des espèces (mobiles et immobiles) :

$$c = \sum_{k=1}^{k=n} c_k \qquad (2)$$

Les coefficients de diffusion mutuels D_{ik} ont la propriété de symétrie:

$$D_{ik} = D_{ki} \qquad (3)$$

I.3. Equilibre aux interfaces.

La thermodynamique du non équilibre stipule qu' un équilibre local éxiste en tout point. Les concentrations aux interfaces sont donc les mêmes que celles qui sont calculées ou mesurées à l'équilibre, dans des conditions physico - chimiques identiques.

I.4. Gradient de potentiel chimique.

Le potentiel chimique de l'espèce i est donné par la relation :

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i \qquad (4)$$

On suppose que le coefficient d'activité sur l'échelle molaire est constant dans la membrane:

$$\mu_i \# \mu_{i0} + RT \ln c_i \qquad (5)$$

Cette relation simplificatrice n'a pas de fondement thermodynamique mais est une approximation suffisante dans de nombreux cas expérimentaux. Nous utilisons alors

comme relation différentielle dans l'équation de diffusion de Stefan- Maxwell :

$$\frac{d\mu_i}{dz} = \frac{dc_i}{c_i dz} \tag{6}$$

II.PERVAPORATION ET PERMEATION DE VAPEUR:

Nous n'étudions que le cas du transport dans une membrane permsélective (une seule espèce transférée).

II.1 Equations simplifiées de transport de matière :

Prenons l'exemple du transfert de matière de l'eau en pervaporation et en perméation de vapeur. Nous utilisons le symbolisme suivant : w (eau) et m (membrane). Le gradient de potentiel chimique de l'eau est déduit de la relation 6. Il n'existe que deux espèces, l'espèce membrane m, et l'espèce eau w. L'équation de flux s'écrit :

$$-\frac{1}{c_w}\frac{dc_w}{dz} = \frac{J_w}{c_w c}\frac{c_m}{D_{wm}} \tag{7}$$

On utilise par ailleurs les équations suivantes :

$$c = c_w + c_m \qquad c_w v_w + c_m v_m = 1 \qquad c_w v_w = \varepsilon \tag{8,9,10}$$

ε est la fraction volumique occupée par l'eau. L'équation est intégrée entre les deux faces de la membrane : pour $z = 0$, $\varepsilon = \varepsilon_0$, pour $z = z_0$ (épaisseur de la membrane) on considère que ε est nul. L'intégration donne :

$$\left(1 + \frac{v_m}{v_w}\right)\varepsilon_0 + \frac{v_m}{v_w}\ln(1 - \varepsilon_0) = \frac{J_w}{D_w} z_0 v_w \tag{11}$$

Lorsque,

$$\frac{v_m}{v_w} >> 1 \tag{12}$$

l'expression devient :

$$\varepsilon_0 + \ln(1 - \varepsilon_0) = \frac{J_w}{D_{wm}} z_0 \frac{v_w^2}{v_m} \tag{13}$$

Si les nombreuses hypothèses effectuées sont vérifiées, nous obtenons une équation pratique, simple, relativement facile à vérifier. Le profil adimensionnel de concentration de l'eau s'obtient en intégrant indépendemmentl'équation de flux de ε à ε_0 et de ε à 0. Le rapport de ces deux intégrales donne le profil de concentration :

$$1 - \frac{\left(1 + \frac{v_m}{v_w}\right)\varepsilon + \frac{v_m}{v_w}\ln(1 - \varepsilon)}{\left(1 + \frac{v_m}{v_w}\right)\varepsilon_0 + \frac{v_m}{v_w}\ln(1 - \varepsilon_0)} = \frac{z}{z_0} \tag{14}$$

La même équation est valable pour la perméation de vapeur.

II.2.Application à des résultats expérimentaux:

François (6) à étudié le transfert de l'eau à travers des membranes échangeuses de cation sous forme Li^+. Il a en particulier mesuré le profil de concentration (figure 1).Nous soulignons que les profils de concentration calculés (à l'aide de l'équaton 14) et mesurés sont trés voisins bien qu'aucun paramètre ajustable n'ait été utilisé. Thomas et coll. (7) ont mesuré le profil de concentration en perméation de vapeur de l'eau à tavers des membranes échangeuses d'ions Nafion® (figure 2). Les profils de concentration calculés et mesurés par la formule 14 sont très voisins.

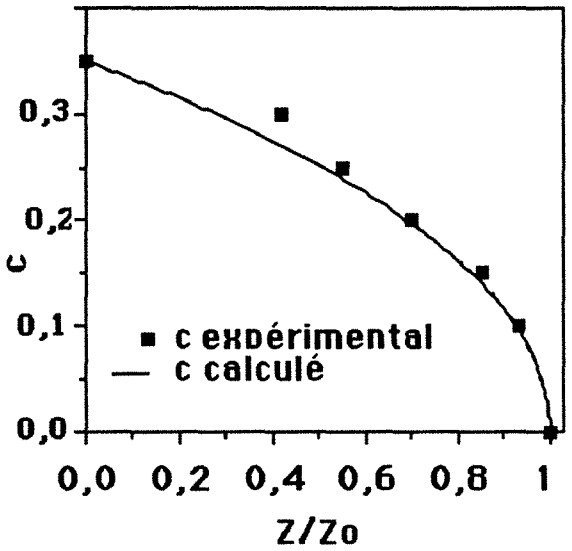


Figure 1: Profil de concentration calculé et mesuré en pervaporation (6) .

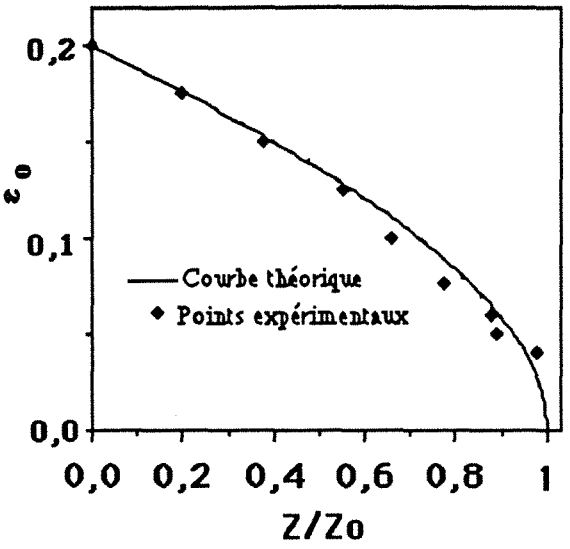


Figure 2: Profil de concentration calculé et mesuré en perméation gazeuse (7).

III. ELECTRODIALYSE ET FILTRATION SALINE PAR UNE MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS A IONISATION VARIABLE : EXEMPLE D'UNE MEMBRANE FAIBLEMENT ACIDE.

Pour une membrane à ionisation variable, le polymère ne peut être représenté par une seule espèce : il existe par exemple pour une membrane faiblement acide des groupes fonctionnels ionisés R^- et des sites fonctionnels non ionisés RH. L'espèce R^-, représentative des sites fonctionnels ionisés, est composée du site fonctionnel ionisé proprement dit, ainsi que des chaînes de polymères avoisinantes, qui ensemble constituent le motif répétitif du polymère lorsque l'échangeur d'ions est totalement ionisé. En d'autres termes, la matrice du polymère totalement ionisé est divisée en portions de matière strictement égales, contenant chacune un site fonctionnel ionisé (3,4). La proportion relative des deux espèces représentant la matrice de la membrane varie au cours de la neutralisation , l'espèce RH étant graduellement remplacée par l'espèce R^-.Nous utilisons le symbolisme proposé par Spiegler pour les échangeurs d'ions (1) : le chiffre 1 représente

le contre-ion, 2 le co-ion, 3 l'eau et 4 l'espèce "site fonctionnel ionisé". Pour symboliser l'espèce "site fonctionnel non ionisé" nous utilisons le chiffre 5.Nous n'étudions qu'une membrane totalement permsélective (le co-ion en est totalement exclu).Schaetzel et coll. (2,3) ont obtenu l'expression suivante pour la conductivité électrique k à l'aide du modèle simplifié défini précédamment :

$$k = \frac{z_1^2 F^2 \frac{c_1 c}{RT}\left[\frac{c_1}{D_{13}} + \frac{c_4}{D_{34}} + \frac{c_5}{D_{35}}\right]}{\frac{c_1 c_4}{D_{13}D_{14}} + \frac{c_1 c_5}{D_{13}D_{15}} + \frac{c_3 c_4}{D_{13}D_{14}} + \frac{c_3 c_5}{D_{13}D_{35}} + c_4 c_5\left(\frac{1}{D_{14}D_{35}} + \frac{1}{D_{15}D_{34}}\right) + \frac{c_4^2}{D_{14}D_{34}} + \frac{c_5^2}{D_{15}D_{35}}} \qquad (15)$$

La perméabilité hydraulique en filtration saline à intensité de courant nulle D_h est définie (lorsque le gradient de concentration de sel peut être considéré comme nul) par :

$$D_h = \frac{v_3 J_3}{\left[-\frac{dp}{dz}\right]} \qquad (16)$$

Cette grandeur permet surtout de cararériser le flux maximal possible en osmose inverse.Dans le modèle simple défini D_h est égale à:

$$D_h = \frac{c v_3^2 c_3}{RT\left[\frac{c_1}{D_{13}} + \frac{c_4}{D_{34}} + \frac{c_5}{D_{35}}\right]} \qquad (17)$$

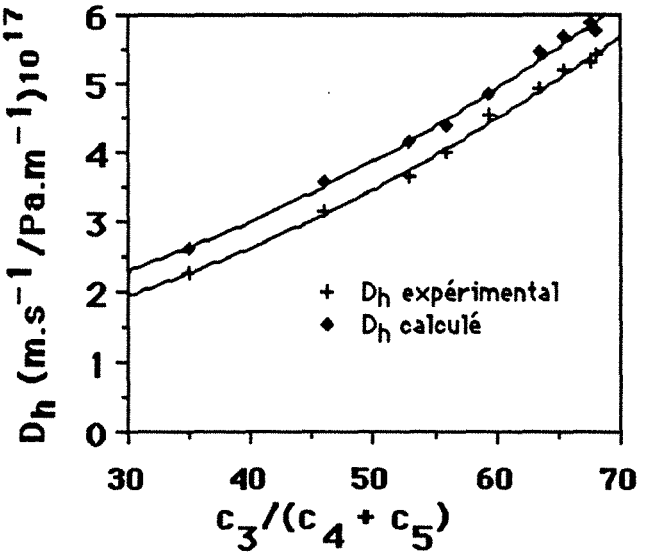


Figure 3: Perméabilité hydraulique mesurée et calculée pour la filtration saline (2,3).

En déterminant expérimentalement le nombre de transport de l'eau t_w à ionisation totale:

$$t_w = \frac{c_3}{Z_1 c_4 \left[1+\frac{D_{13}}{D_{34}} \right]} \qquad (18)$$

et la conductivité à ionisation variable, Schaetzel et coll. (2,3) ont calculé les coefficients de diffusion mutuels D_{ij} et ont comparé les perméabilités mesurées et expérimentales (figure 3). On peut en conclure que le modèle simple décrit de façon cohérente, le transfert de matière en électrodialyse (conductivité k et nombre de transport de l'eau t_w) ainsi que la perméabilité hydraulique qui caractérise la filtration saline (ou osmose inverse) pour la membrane à ionisation variable étudiée.

CONCLUSION.

Nous avons défini un modèle simple de transfert les matières à travers les membranes denses. Ce modèle a été vérifié pour quelques résultats expérimentaux de la littérature concernant la pervaporation, la diffusion de vapeur, l'électrodialyse et la filtration saline.Il semble être une base suffisante pour le calcul du transport transmembranaire, quel que soit la nature du procédé envisagé lorsque la convection peut être négligée.

Références bibliographiques.

(1) SPIEGLER K.S., "Transport Processes in Ionic Membranes", Trans. Faraday Soc., 54, 1408 - 1420 (1958)

(2) SCATTERGOOD E.M., LIGHTFOOT E.N., "Diffusional Interaction in an ion-exchange membrane", Trans. Faraday Soc., 64, 1135 - 1145 (1968)

(3) SCHAETZEL P.,"Tranfert de matière à travers les membranes échangeuses d'ions", Thèse d'Etat, Université Paris XII (1986)

(4) SCHAETZEL P., AUCLAIR B.,"Etude d'une membrane échangeuse d'ions carboxylique. Comparaison entre les modèles de Spiegler homogène, hétérogène et de Stefan-Maxwell", Eur. Polymer J., 24, 7, 623-632 (1988)

(5) MASON E.A., LONSDALE H.K.,"Statistical-mechanical theory of membrane transport",J.Membrane Sci.,51,1+2,1-81(1990)

(6) FRANCOIS R.,"Fractionnement des mélanges liquides hydro- organiques par pervaporation à travers des membranes échangeuses d'ions", Thèse de L'I.N.P.L.,Nancy (1988)

(7) THOMAS M., ESCOUBES M., PINERI M.,"Pervaporation and permeation of water through a perfluonated ionomer membrane; determination of the permeant concentration profiles to explain the transport properties;"Proceedings of Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry", R. Bakish ed., Bakish Materials Co., Engelwood,N.J.,(1988)

Annexe III

ETUDE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION LORS DE LA PERVAPORATION A TRAVERS DES MEMBRANES EN ACETATE DE CELLULOSE

Influence of membrane properties on the system performances in pervaporation under concentration polarization regime.

R. Gref, Q.T. Nguyen and J. Néel

Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire - C.N.R.S.-U.R.A. 494
1, rue Grandville, BP 451 - 54001 NANCY Cedex, France

ABSTRACT

The concentration polarization phenomenon was studied in the case of the dehydration by pervaporation of octanol in relatively concentrated solutions (up to 47 000 ppm of water in n-octanol). The dependence of the observed performances on the mass transfer properties of the membrane and the boundary layer is analyzed theoretically. Experiments performed with cellulose acetate membranes of different thicknesses at variable stirring speed in an agitated cell allowed us to determine the parameters of the theoretical model. It appeared that the selectivity in pervaporation may depend in a complex way on the mass transfer in the boundary layer due to the possible concentration-dependent coupling of fluxes in the membrane. Results of the simulations of situations in which the membrane characteristics as well as the mass transfer in the liquid phase were changed are given to illustrate the influence of different parameters on the observed performances.

Paper partly presented at the 4th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry (Fort Lauderdale, 1989) and at the International Congress on Membrane and Membrane Processes (Chicago, 1990)

INTRODUCTION

In many membrane processes, the transport through the membrane may not be solely controlled by the membrane but also by the boundary layers that may develop on one side or both sides of the membrane. The mass transfer resistances in the boundary layers reside in the slow diffusion process (external transport) which is not able to keep up with the possible rates of "material consumption" at the interface by permeation through the membrane phase. The phenomenon, known as the concentration polarization, may equally occur at the surface of solid catalysts or electrodes, due to material consumption by the catalyzed or electrochemical reactions.

In pervaporation, because of the relatively low permeability of dense membranes, the mass transfer resistance in the external liquid phase is often neglected in the total resistance. However, the importance of the concentration polarization will be growing since membranes with improved permeability and selectivity are expected on the market. When the component extracted by the membrane in pervaporation is present at trace levels in the bulk of the feed solution, and its flux is sufficiently high, this component may be so depleted at the membrane surface that the transport in the boundary layer becomes the rate limiting step and completely controls the behavior of the membrane system. Such a situation was reported by Psaume et al (*1*) for the extraction of trichloroethylene traces. These authors succeeded in describing their results by using the Levêque's correlation for the external phase resistance, in neglecting any resistance of the membrane itself.

Coté and Lipski (*2*) used the resistances -in-series model to describe the general case in which the membrane, the boundary layer, or both, may control the transport rate, depending on the value of the mass transfer coefficient in the external liquid phase.

However, the reported cases concerned very dilute aqueous solutions of organic components; the pervaporation rates of the non-preferentially permeating component, water, were always constant (*1*,*2*).

Pervaporation rates of the non-preferentially permeating component are expected to change with the composition of the liquid at the membrane surface, and therefore, with the degree of concentration polarization, when the feed liquid contains substantial amounts of the preferentially permeating component. This is due to strong interactions that generally exist between solvents molecules and pervaporation membranes: at sufficiently high concentration of the preferentially permeating compound in the liquid, the upstream part of the membrane becomes swollen to such an extent that the sorption and the diffusion properties of the other(s) component(s) are affected. Such concentration dependence of the membrane properties are well known in the pervaporation of mixtures of organic solvents with water (*3*,*4*) or with another organic solvent (*5*).

The objective of the present work is to study the influence of the concentration polarization on the performances of the membrane system in the case of dehydration, by cellulose acetate membranes, of octanol-water mixtures containing up to 4.7 wt % of water. In the theoretical part, the approach using resistances-in-series and mass transfer equations in the boundary layer are discussed in taking into account the possible variations of membrane properties with the feed composition at the membrane surface.

THEORETICAL

Resistances-in-series approach

In order to account for the concentration polarization phenomenon in the frame of this approach, the boundary layer is assumed to be a physical layer with its own permeability to the components in the feed liquid. In spite of the dynamic nature of the boundary layer,i.e. there is rather a concentration gradient which acts as an additionnal resistance to the transport of the solute, this approach was successfully used to describe the permeation flux of trace solutes in pervaporation (*1*,*2*) or in gas permeation (*7*). The basic eqn. in this case is :

Total resistance = Resistance of the feed side boundary layer + membrane resistance + Resistance of the downstream side boundary layer

In pervaporation, if high vacuum is applied on the downstream side, the resistance to mass transports on this side is negligible compared with the other resistances. An independent estimation of the liquid film resistance can be obtained from mass transfer correlations for different flow regimes in the feed compartment (*2*,*6*). The membrane resistance should be determined either by independent methods or by measurements under negligible concentration polarization.

Coté and Lipski (2) proposed the following expression, assuming the downstream side resistance negligible, for the steady-state flux of the solute from the liquid side to the vapor side :

$$J_A = \left(C_o^A - S_v/S_l\, C_v^A\right) \Big/ \left(1/k_l + 1/(S_l\, k_m)\right) \qquad (1)$$

where

J_A is the mass flux of the solute A

C_v^A is the concentration of A in the gas phase

S_l and S_v are the dimensionless equilibrium partitions coefficients at the upstream and downstream interfaces of the membrane

k_l and k_m are respectively the mass transfer coefficients for the solute A in the boundary layer and in the membrane

C_v^A is negligible compared with C_o^A in high vacuum pervaporation, hence eqn. (6) can be simplified :

$$J_A = C_o^A \; / \; \left(1/k_l + 1/(S_l k_m)\right) \qquad (2)$$

The objection which can be made is that the extent of concentration polarization must depend largely on the selectivity and not only on the permeability to the preferentially permeating component as if one refers to eqns. (1) and (2). According to these eqns., under given hydrodynamic conditions, the extent of concentration polarization should be set by the permeability of the membrane to the solute. However, one can imagine that the situation would not be the same if for this permeability to the solute, the membrane exhibits different permeabilities to the solvent. At the extremes, when the solvent flux is negligible compared with the solute flux (membrane with very high selectivity), the concentration polarization should be maximum. On the contrary, when the membrane is not selective (same mass ratio of solvent flux to solute flux as that of the components in the feed mixture), there should be no polarization at all, whatever the absolute flux of the solute may be.

In fact, eqns. (1) and (2) do not take into account the contribution of the bulk-flow of the fluid, due to the permeation through the membrane, to the diffusion transport of the solute in the stagnant layer (polarization layer). The more important this contribution, the more the extent of concentration polarization derived from eqn.(2) with mass transfer coefficient obtained from known correlations is overestimated. The actual flux of A, J'_A, to the membrane surface in the polarization layer in which there is a bulk-flow of the fluid is :

$$J'_A = \left(J_A + J_B \, w_o^A\right) \; / \; \left(1 - w_o^A\right) \qquad (3)$$

The model would be only used when the solution is dilute $\left(1\text{-}w_o^A \sim 1\right)$ and when the streaming flux of A due to the flux of B is negligible. We will arbitrarily assume that the contribution due to the bulk-flow of the fluid would be negligible if the streaming flux of A due to flux of B is less than 1 % of the flux due to diffusion of A in the stagnant film :

$$J_B \, w_o^A / J_A < 10^{-2} \qquad (4)$$

According to Coté and Lipski (2), the selectivity coefficient α generally used in pervaporation can be expressed as a function of the mass fluxes of the components A and B, and the bulk mass fraction of A :

$$\alpha = \left(J_A/J_B\right)\left(1\text{-}w_o^A\right) \; / \; w_o^A \qquad (5)$$

Eqn. (3) can be rewritten by taking into account eqn. (4):

$$\frac{J_B\, w_o^A}{J_A} = \left(1 - w_o^A\right) / \alpha < 10^{-2} \qquad (6)$$

The condition expressed in eqn. (11) is satisfied when the selectivity coefficient exceeds 10^2 for dilute solutions $\left(\text{e.g. } w_o^A < 10^{-3}\right)$.

Another complication is that in pervaporation, the flux of the solvent (B) may significantly change with the concentration of the preferentially permeating specie (solute A) at the membrane surface. This may occur even if the concentration of the solvent B remains quasi-constant, (but that of the solute may be drastically reduced) (fig.1). This phenomenon is known as coupling effects (which could be a flux coupling, or a sorption for which the selectivity changes with the composition of the liquid phase).

For binary mixtures, if the intrinsic characteristics of the membrane can be obtained at different compositions, it would be possible to express the membrane permeability to each component as a function of the external concentration of the preferentially permeating component (solute A).

Under the conditions that an expression of the permeability (which may be concentration dependent) to the solute "A" as a function of the external concentration of A is obtained, the steady-state conditions implies equal fluxes for the permeation in the boundary layer(s) and in the membrane:

$$J_A = k_l(C_o^A - C_m^A) = PC_m^A (= k\, C_o^A) \qquad (7)$$

where P is the permeance of the membrane to the component A : $P = k_m S_1$

There is an "auto-adjustment" of C_m^A in order to satisfy the steady-state conditions, i.e. the equality in eqn. (3) can be simulated by computers, with k_l values calculated from known correlations, to give C_m^A, and therefore J_A.

The flux of B can be derived from the expression that links the permeance of the membrane to the solvent B, to the external concentration of A (the mass conservation in the external phase implies that the sum of concentrations of A and B is constant). The situation is simplified when the permeance of the membrane to the component A is constant :

$$J_A = C_o^A / \left(1/k_l + 1/P\right) \qquad (8)$$

in which the permeance can be written as a function of the intrinsic permeability P' and the membrane thickness δ :

$$P = P'/\delta \qquad (9)$$

The concentration C_o^A can be expressed as a function of the mass fraction of A, w_o^A and the specific mass ρ :

$$C_o^A = w_o^A \rho \qquad (10)$$

Eqn. (7) becomes :

$$J_A = \rho\, w_o^A \left(1/k_l + \delta/P'\right) \qquad (11)$$

The flux of solvent B, which may depend on C_m^A, the concentration of A at the membrane surface, can be calculated from the value of C_m^A obtained from eqn. (7) :

$$J_B = P_B \left(1 - \rho w_o^A\right) \qquad (12)$$

In the presence of a large excess of the solvent B, the factor $\left(1-\rho w_o^A\right)$ is practically equal to 1, and J_B depends only on the permeance P_B of the membrane to the solvent B at the composition corresponding to C_m^A. The composition of the permeate is given by the ratio of the flux of the component A to the total flux :

$$w_p^A = J_A / \left(J_A + J_B\right) \qquad (13)$$

Values for different parameters characterizing the observed selectivity can be calculated from the value of w_p^A by using the appropriate definition. In our opinion, the enrichment coefficient β, which is defined as the weight fraction of the component A in the permeate to that in the feed, is more appropriate to characterize the selectivity, since it can be used to calculate the productivity of the membrane (*8*). We will therefore use this coefficient to study the influence of the concentration polarization on the selectivity. Eqn. (13) can be rewritten by taking into account eqn. (2) and the definition of the coefficient β

$$\beta = w_p^A / w_o^A = \rho_p / (C_o^A + J_B(1/k_l + 1/P)) \qquad (14)$$

This eqn. is useful when the flux of solvent (component B) remains constant, i.e. in numerous cases reported in the literature (*1*,*2*,*9*). Under this condition, which should be valid for very dilute solutions, the selectivity characteristic can be predicted for different values of boundary layer resistance and membrane resistance.

When the flux of the component B (solvent) depends on the composition of the solution at the membrane surface, i.e. on C_m^A, the value of J_B must be calculated first from the intrinsic correlation of J_B and the composition. The value of C_m^A can be computed from the eqn. (15) expressing the steady-state flux of A through the system :

$$k_l (C_o^A - C_m^A) = C_o^A/(1/k_l + 1/P) \qquad (15)$$

i.e.

$$C_m^A = C_o^A \quad (1 - 1/(1 + k_l/P)) \qquad (16)$$

EXPERIMENTAL

Apparatus and procedure

Pervaporation of the alcohol/water mixtures is performed in a cylindrical, double-walled glass cell fitted out with four baffles and an axial turbine. The stirring speed is controlled by a tachometer (fig.2). The membranes, supported by a filter, are clamped at the bottom of the cell and the permeate is collected in traps cooled by liquid air. For the experiments with a conjugate phase (e.g. water-octanol mixtures at 4.7 wt % water), the concentration in the bulk phase is kept constant by circulating the feed mixture in an auxiliary tank in which the two conjugated phases are kept in contact under stirred conditions (fig.3). The loss of one component by pervaporation is compensated by a transfer between the two phases in thermodynamic equilibrium whose concentrations only depend on temperature. The constance of the water content in the cell is determined by Karl-Fischer titration or by gas chromatography.

The measurement of water and alcohol component fluxes was performed by using an automatic apparatus. A well-defined amount of permeate is analyzed by gas chromatograph controlled by a computer (*9*).

Membranes

Cellulose acetate of 39.8 % acetyl content was obtained from Eastman-Kodak.The polymer films are made by casting solutions of cellulose acetate (CA) in acetone at appropriate concentrations on a glass plate by means of a helicoidal rod. The solvent was carefully evaporated first (20 min) at room temperature and afterwards (30 min) in an owen at 60°C. Finally, the CA films were annealed in distilled water at 90°C during 30 min, to ensure a good reproductiveness of their properties.

RESULTS AND DISCUSSION

Our investigations involve first checking the validity the resistances-in-series model and determining their parameters and secondly simulating the influence of some parameters on the performances of the pervaporation membrane under the concentration polarization regime. The experiments were performed with the cellulose acetate membrane and water-octanol 1 mixtures.

Determination of parameters of the resistances-in-series model for the water-octanol-cellulose acetate membrane (CA) system

The cellulose acetate membrane is highly selective to water in this mixture. At low concentration polarization, a permeate containing more than 99 wt % water was obtained from a feed mixture containing 4.7 wt % of water (water saturated octanol), i.e. the value of the enrichment coefficient α exceeds 2000. Due to the high selectivity of the membrane, the system satisfies in all cases the conditions required (eqn.(11)) for the application of the resistances-in-series model.

Validation of the model

The total mass transfer coefficient for water permeation k is plotted as a function of the stirring speed for the CA membranes of different thicknesses in fig.4 . For the thinnest membrane, k depends strongly on the stirring speed, although the increase in the total mass transfer of water slows down with the increase in the speed. This dependence is reduced when the membrane thickness increases and the total mass transfer of water levels off more and more rapidly. These behaviors clearly indicate the limitation of the water permeation by the concentration polarization, which is more severe for thinner membrane (higher value of P) and for lower stirring speed (higher resistance of the boundary layer).

The plot of enrichment coefficient versus stirring speed (fig.5) also shows a larger negative deviation of the selectivity for thinner membranes at lower stirring speed. It appears that, contrary to the generally admitted opinion, significant concentration polarization can occur even at high feed concentration (47,000ppm in the present case) and under turbulent flow, provided that membranes endowed with high selectivity and permeability are available.

The parameters of the water permeation which takes into account the influence of the stirring speed and the membrane thickness were obtained by a least-square fitting of all the experimental data in fig.4 . The equations used are eqn.(11) for the water permeation and the empirical relationship (17) between the stirring speed and the mass transfer coefficient in a liquid phase under agitation :

$$k_l = a\,\omega^{(b)} \qquad (17)$$

The coefficient "a" and the exponent "b" depend on the cell geometry and are to be determined from the experimental data. The least-square fitting gave the following values :

$$P' = 4.1\ 10^{-7}\ cm^2/s$$
$$k_l\ (cm/s) = 2\ 10^{-5}\ \omega^{0.63}\ cm/s$$

where the stirring speed ω is expressed in revolution per minute.

The following remarks can be made :

- An unique value of the intrinsic permeability coefficient was obtained for different membrane thicknesses. The good agreement between the experimental data and the theoretical curves obtained with these values in eqn.(11) (fig.4) allows us to conclude that the model correctly describes the variation of the flux of the preferentially permeated component (water) as a function of the hydrodynamic conditions as well as the membrane intrinsic properties.
- The value 0.63 for the exponent "b" in the stirring speed-k_l mass transfer coefficient correlation is consistent with the values found in the literature, i.e. 0.6 - 0.65, obtained from other techniques for similar stirred cells (*11*).

Determinations of the mass transfer coefficients k_l and membrane permeability

It is not necessary to perform such series of experiments to obtain the parameters of the model. For a given hydrodynamic condition (given stirring speed and feed mixture in our cases), k_l and membrane permeability can be obtained by using membranes with different thicknesses. The plot of total transport resistance versus membrane thickness must give a straight line (eqn.) which intercepts the y-axis at the value corresponding to the reciprocal of the liquid phase mass transfer coefficient, and whose slope corresponds to the reciprocal of the permeance. Such a plot (fig.6) obtained from independent experiments gives the same results as previously $P' = 4.6\ 10^{-7}\ cm^2/s$ $k_l = 4.8\ 10^{-4}$ cm/s at $\omega = 160$ rpm.

It should be noted that the data obtained with stacks of membranes are entirely consistent with those obtained with integral membranes (fig.6). Therefore, these parameters can be simply determined by using stacks of the same membrane (with homogeneous properties).

An alternative way to determine these parameters is to measure the water flux of a given membrane at different stirring speeds and to subsequently fit the data with eqns. (8) and (17). An example is given in fig.7 for a 1µm-thick membrane. Good fitting was obtained with the same values for the correlation between the stirring speed and the liquid phase mass transfer coefficient. However, the value $P' = 1.1\ 10^{-7}\ cm^2/s$ obtained for the intrinsic permeability is

significantly lower than the one obtained from the data corresponding to figs 4 and 6 for the same polymer material ($P' = 4\ 10^{-7}\ cm^2/s$).

As the membrane thickness was measured with reasonable precisions, the lower intrinsic permeability must come from the formation history of this membrane. Indeed, due to its small thickness, the 1μm-thick membrane had to be laid on a porous support (non-woven paper) for its oven drying and was used with the support without stripping, while the other samples were annealed in hot water in the free standing form. The adhesion of the film on the support would prevent its shrinkage in the plane dimension during drying and the morphology of the polymer should be different. Since cellulose acetate is a semi-crystalline polymer, the heating of the film under stress would lead to a certain crystalline degree or chain orientation, and consequently a lower permeability. Nevertherless, the permeation properties of this membrane remained stable during pervaporation, since the water permeability is the same whatever the order of the run is.

Influence of the feed composition on water and organic fluxes

The water content in the feed mixture was varied in the range 1 % - 4.7 % and the permeation fluxes for both components at different stirring speeds were measured (fig. 8 and 9). The water flux at constant stirring speeds is proportional to the water content in the bulk feed (fig.8). This behavior means that the water flux is proportional to the water content at the membrane upstream face, as one can deduce from eqn (8) or (11) in which the term $1/k_l$ remains constant. In other words, the permeability to water of the cellulose acetate membrane remains constant in this concentration range (eqn.8), if one can admit that the mass transfer in the liquid phase at constant agitation does not change significantly with the water content in this range.

On the contrary, the octanol flux increases from a practically nil value to a maximum, then decreases again (fig.9), when the water content increases. The maximum values shifts to higher water content when the stirring speed decreases. This behavior indicate a coupling between the octanol flux and the water flux, i.e. octanol alone has negligible permeation flux and its permeation is caused by the permeation of water. If there was no coupling, the octanol flux would decrease slightly when the water content increases However, flux coupling is a complex phenomenon in pervaporation.

Flux couplings result from the complex interplay in the interactions between the components themselves and with the membrane and therefore depend strongly on the system and its composition. Since no general relationship is available, the variation of the intrinsic octanol flux as a function of the water flux has to be determined experimentally by using the data at the highest stirring speed (i.e. at negligible concentration polarization). The following relationship, valid for concentrations up to 4.7 wt % water, was obtained by least-square fitting :

$$J_B = 1.658 + 0.1028\ w_m^A - 7.856\ 10^{-4}\ (w_m^A)^2 + 1.9125\ 10^{-6}\ (w_m^A)^3 - 1.533\ 10^{-9}\ (w_o^A)^4 \quad (18)$$

Equations (15) and (17) were used for numerical computation of the water content at the membrane surface and the octanol flux, for different stirring speeds and water contents in the bulk . The plots of calculated octanol fluxes versus water content (fig.10) show a translation of the observed octanol fluxes towards higher water contents when the stirring speed decreases. Qualitatively, this shift of the observed fluxes is consistent with the experimental results and is explained by the fact that the more severe the concentration polarization, the lower the water content that the membrane "sees" at its surface (for a given feed water content), i.e. the membrane really works at a water content lower than the concentration in the bulk phase. This can also be seen in the graphical method which can be used for the determination of the octanol flux (in the absence of temperature effect) under the concentration polarization regime. The graphical method (fig.11) consists in determining the concentration of the solute (water) at the membrane surface (horizontal line AB starting at the observed water flux at the feed composition and intersecting the intrinsic water flux curve at the membrane surface concentration) and using it to determine the octanol flux which should be observed at this membrane surface concentration ; one can see that the observed octanol flux lags behind the intrinsic flux. However, the model does not predict the increase in the maximum of the octanol flux in the whole concentration range corresponding to the one-phase mixture of water and octanol, when the stirring speed decreases. If the intrinsic membrane properties were constant, the *maximum* of the octanol flux should not change with the amplitude of the concentration polarization. Indeed, the octanol flux is an *intrinsic* property of the membrane, which depends *only* on the *temperature* and the *composition* of the mixture with which the membrane surface is in contact, i.e.the *maximum* of the octanol flux in the concentration range depends uniquely on the temperature. Besides, it could not be a change in the membrane structure since we checked that the membrane characteristics were not modified by the pervaporation experiments.

We turn then to the only parameter which can lead to such a change in the maximum of the octanol flux in the studied concentration range.In pervaporation, there is a phase change in the permeation, therefore there is a heat transfer from the bulk liquid phase. The arisen temperature gradient should depend on the stirring speed : the lower the stirring speed the lower the temperature at the membrane surface. Nevertheless, it is difficult to study the influence of the temperature polarization due to the coupling between heat and mass transfers : the observed fluxes would result from both the concentration and temperature polarizations. In order to know the origin of the deviation, we measured the membrane characteristics at three temperatures under strong stirring. Fig. 12 shows the changes in octanol and water fluxes as a function concentration and temperature. Surprisingly, the octanol flux decreases when the temperature increases (fig.12a), while that of water increases (fig.12b).

The increase in pervaporation flux with temperature is well established in the literature and is accounted for by the Arrhenius equation (*11,12*). As far as we know, a decrease in pervaporation flux, when the temperature increases, was not reported. Although the such a decrease remains unexplained from the physical point of view, it allows us to intepret the increase in the maximum of octanol flux. When the stirring speed decreases, the temperature polarization as well as the concentration polarization develops further. Along with the decrease in the water content, there is a decrease in the temperature for the mixture in contact with the membrane. As a consequence, the octanol flux changes from that of the flux-would-be at the composition at the membrane surface but at the temperature of the bulk phase, due to a temporary change in the membrane permeability. The larger shifts of the maximum towards higher water content than those given by the model of concentration polarization alone should be also due to the change in the membrane characteristics with temperature. The coupling between mass transfer and heat transfer in the permeation is a complex problem and is out of the scope of the present paper. In the frame of the model presented in this paper, the concentration polarization alone, although it allows us to account for the experimental data for water permeation, does not mean that there is no temperature polarization. Even if the concentration polarization mainly controls the mass transfer, the temperature polarization should occur to a certain extent insofar as there is a heat consumption in the membrane, i.e. a pervaporation flux. However, the effect of the temperature polarization may not be discerned from that of the concentration polarization when the controlling parameter is only the stirring speed. This should be the case for the water flux since both concentration and temperature polarizations lead to a decrease in the observed water flux. The exceptional decrease in the intrinsic octanol flux with increasing temperatures allowed us to evidence such temperature polarization. Unfortunately, a thermostatic control of the membrane, which would enable us to study the concentration polarization alone, is very difficult to be implemented in our pervaporation cell. Of course, the discrepancy between the observed and calculated octanol flux leads to a discrepany between the experimental and calculated values of the permeate water content: it is lower than the one predicted by the model of concentration polarization alone (fig.13).

Prediction of the influence of different parameters on the apparent membrane performances

The resistances-in-series model, when it is applicable, is very convenient for the prediction of the behavior of a system in pervaporation. For instance, in the case of the extraction of organic solutes from dilute aqueous solutions by elastomer membranes, the flux of the component B (i.e. water in this case) does not depend on the concentration of the component A

(i.e. organic solute) and the intrinsic permeability of the membrane to the component A is constant.

First, the extent of the concentration polarization which can be defined as the ratio of the concentration of the solute A at the membrane surface to that in the bulk, is derived from eqn. (16) :

$$C_m^A / C_o^A = 1 - 1(1 + k_l/P) \qquad (19)$$

It appears from eqn. (19) that the extent of the polarization depends only on the ratio of the mass transfer in the liquid to the intrinsic permeance of the membrane to the component A but not on the feed concentration.

The concentration polarization ratio (C_m^A/C_o^A) is shown in fig. 14 as a function of the ratio of the mass transfer coefficient in the liquid to the permeance of the membrane to the solute, k_l/P. The polarization ratio increases sharply first with the ratio k_l/P to reach a value of 0.8 at a value of k_l/P about 4 : beyond this point, the polarization ratio increases more and more slowly when k_l/P increases. As an increase in k_l/P for a given membrane (given P) requires a higher pumping energy, it might not be attractive, from the economic point of view, to reduce the concentration polarization beyond a certain value of k_l/P by increasing the fluid velocity. The gain in the overall performances become smaller and smaller when the mass transfer in the liquid k_l increases, but the energy cost to obtain such an increase in k_l is higher and higher (since k_l increases as the fluid velocity raised to the power 0.8 in turbulent flows (2)). Conversely, for a given hydrodynamic conditions, an improvement in the membrane permeance, e.g. by using thinner membranes, might not bring about the expected gain, especially if the polarization was already significant.

The enrichment coefficient decreases with the increase in the solute content

$$\beta = \rho_p/(C_o^A + J_B\,(1/k_l + 1/P)) \qquad (20)$$

It depends also on the extent of the concentration polarization via the second term in the denominator. The departure from the selectivity in the absence of polarization can be derived from eqn. (14) :

$$\beta = 1/(1/\beta_o + J_B/k_l\rho P) \qquad (21)$$

where the enrichment coefficient β_o in the absence of polarization ($1/k_l = 0$) is :

$$\beta_o = \rho_p /(C_o^A + J_B\rho) \qquad (22)$$

At a given concentration, the departure from the ideal selectivity is larger when the mass transfer in the liquid phase is smaller. Figure 15 gives the variation of the selectivity as a

function of the mass transfer coefficient in the liquid for different values of membrane permeance and feed concentration. When the flux of the solvents and of the membrane permeance increases while their ratio remains constant, the range of kl in which the concentration polarisation is effective is widened (curves 1 and 4 compared with curve 2). Under the same transport conditions in the membrane and in the external phase, the range of mass transfer coefficient in the liquid extends more to higher values when the solute concentration decreases (curve 1 compared with curve 3).

The influence of the concentration polarization on the total flux can be derived from the flux of the solute and that of the solvent. Insofar as the solvent flux (J_B) is constant, the total flux varies with the mass transfer coefficients and concentration exactly in the same way as the solute flux, i. e. it increases linearly with the solute concentration, with the slope given by the reciprocal of the sum of the membrane resistance and the liquid film resistance (eqn.(8)). In the case of dependence of the solvent flux (J_B) on the composition of the mixture at the membrane upstream face, J_B must be calculated from this composition computed by using eqn. (16), and the expression for the dependence of J_B on the composition. The selectivity can be easily derived from the component fluxes by using its definition.

The resistances-in-series model, when it is applicable, is an useful tool for guiding the choice of the best membranes and operating conditions, especially in the case of dilute solutions.

Figure captions

1 - Concentration profiles in the polarization layer: schematic representation of molecule densities of the preferentially transported component A (minor component) and of the major component B.

2 - Schematic representation of the experimental set-up.

3 - Details of the pervaporation cell.

4 - Total mass transfer coefficient versus stirring speed in the pervaporation of the water-octanol mixture containing 4.7 wt % water with membrane of different thicknesses at 40°C. Solid lines are calculated curves obtained from model fitting.

5 - Enrichment coefficient versus stirring speed in the pervaporation of the water-octanol mixture containing 4.7 wt % water with membranes of different thicknesses at 40°C.

6 - Variation of the total resistance as a function of the membrane thickness in the pervaporation of the water-octanol mixture containing 4.7 wt % water at the stirring speed of 160rpm (+ integral membranes, ▲ stacks of membranes)

7 - Variation of the water flux as a function of the stirring speed in the pervaporation of the water-octanol mixture containing 4.7 wt % water for a 1 µm thick CA membrane at 40°C. Numbers are "run number". The solid curve is the best fit curve obtained with $k_l = 2.2\ 10^{-5}\ \omega^{0.63}$ cm/s and $P = 1.1\ 10^{-3}$ cm/s .

8 - Permeation flux of water versus water content in the feed in the pervaporation of water-octanol mixtures of different compositions through a 15µm thick membrane at 40°C.

9 - Permeation flux of octanol versus water content in the feed in the pervaporation of water-octanol mixtures of different compositions through a 15µm thick membrane at 40°C.

10 - Calculated octanol flux versus water content in the feed for the case represented in fig.9. Curve 1 was used as the intrinsic octanol flux at different water content at the membrane upstream face.

11 - Graphic method for the determination of the B component flux (octanol) under concentration polarization regime of the A component (water). A : observed water flux at the considered feed water content, B : water content in the mixture in contact with the membrane surface: intersection of the water flux level with the plot of intrinsic water flux (no concentration polarization) versus feed water content, C : octanol flux corresponding to the composition of the mixture at the membrane surface intersection with the plot of intrinsic octanol flux versus feed water content) . Method only valid in the case of concentration polarization alone.

12 - Variation of octanol fluxes and water fluxes under negligible concentration polarization as a function of the water content in the feed, at different temperatures. Stirring speed : 1700 rpm. Membrane thickness : 7 µm.

13 - Permeate water content versus water content in the feed for different stirring speeds in the pervaporation of water-octanol mixtures through a 15μm thick CA membrane at 40°C. Solid lines correspond to computed results in the case of concentration polarisation alone.

14 - Concentration polarization ratio (C_m^A/C_0^A) versus ratio of the mass transfer coefficient in the liquid to the permeance of the membrane to the solute (k_l/P). Master curve valid for all concentration insofar as the resistance model is valid.

15 - Selectivity coefficient β as a function of mass transfer coefficient in the liquid phase for different cases :

Case 1 : $J_B = 10^{-6}$ cm/s ; $P_m = 2\ 10^{-4}$ cm/s ; $w_0^A = 0.005$

Case 2 : $J_B = 10^{-6}$ cm/s ; $P_m = 2\ 10^{-5}$ cm/s ; $w_0^A = 0.005$

and $J = 10^{-6}$ cm/s ; $P_m = 2\ 10^{-4}$ cm/s ; $w_0^A = 0.05$

Case 3 : $J_B = 10^{-6}$ cm/s ; $P = 2\ 10^{-5}$ cm/s ; $w_0^A = 0.05$

Case 4 : $J_B = 10^{-5}$ cm/s ; $P = 2\ 10^{-4}$ cm/s ; $w_0^A = 0.005$

Table of Symbols

a coefficient of the liquid mass transfer - stirring speed correlation
b exponent of the liquid mass transfer - stirring speed correlation
C mass concentration of the specified specie (superscript)
J flux of a component (specified by the superscript)
k mass transfer coefficient
P permeance (permeability coefficient of the membrane as a whole) of the membrane to the solute
P' intrinsic permeability of the membrane material to the solute
S partition coefficient of the solute in the solution-membrane system
w weight fraction of a component in the liquid

Greek

δ membrane thickness
ρ specific mass

Superscript

A refers to the solute (which is the preferentially permeating component)
B refers to the solvent (which is the slow component in the pervaporation)

Subscript

l refers to the upstream liquid phase adjacent to the membrane
m refers to the membrane
o refers to the bulk liquid phase
p refers to the permeate

References

1. R. Psaume, P. Aptel, Y. Aurelle, J.C. Mora and J.L. Bersillon, *J. Memb. Sci..,36* , 373 (1988)

2. P.Côté and C. Lipski, *Proceedings of 3nd International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry*, Bakish Materials Corp., Englewood, U.S.A., 449 (1988)

3. R.W. Tock, J.Y. Cheung and R.L. Cook, *Separation Sci., 9,* 361 (1974)

4. J.P. Brun, G. Bulvestre, A. Kergreis and M. Guillou, *J. Appl. Polym. Sci.,18,* 1663 (1974)

5. I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski and D. Vofsi, *J. Appl. Polym. Sci., 18,* 2137 (1974)

6. R. Rautenbach and R. Albrecht, in *Membrane Processes,* J. Wiley & Sons, 1989

7. S.T. Hwang, T.E.S. Tang and K. Kammermeyer , in *Permselective Membranes,* (C.E. Rogers Ed.), M. Dekker, New York, U.S.A., 1 (1971)

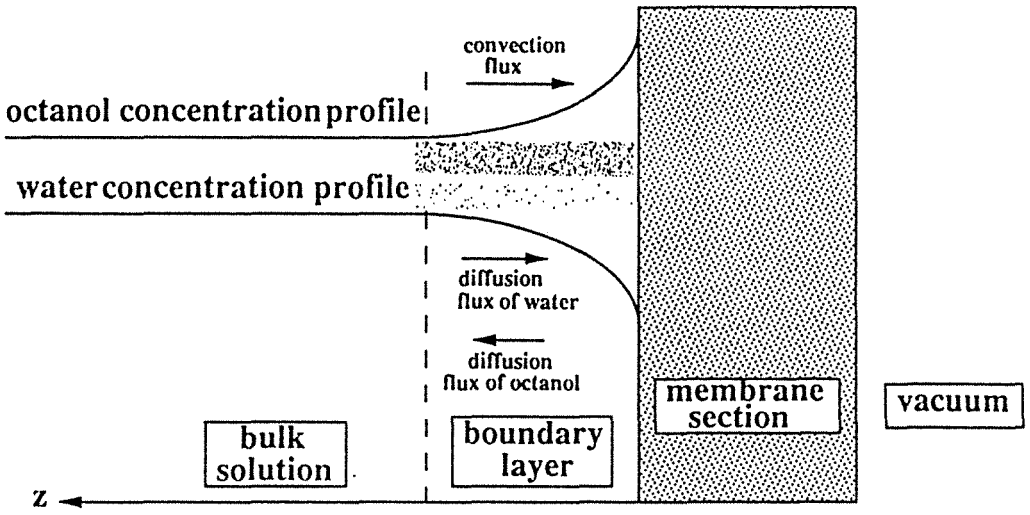
8. J. Néel, Q.T. Nguyen, R. Clément and L. Leblanc, *J. Membr. Sci., 15,* 43 (1983)

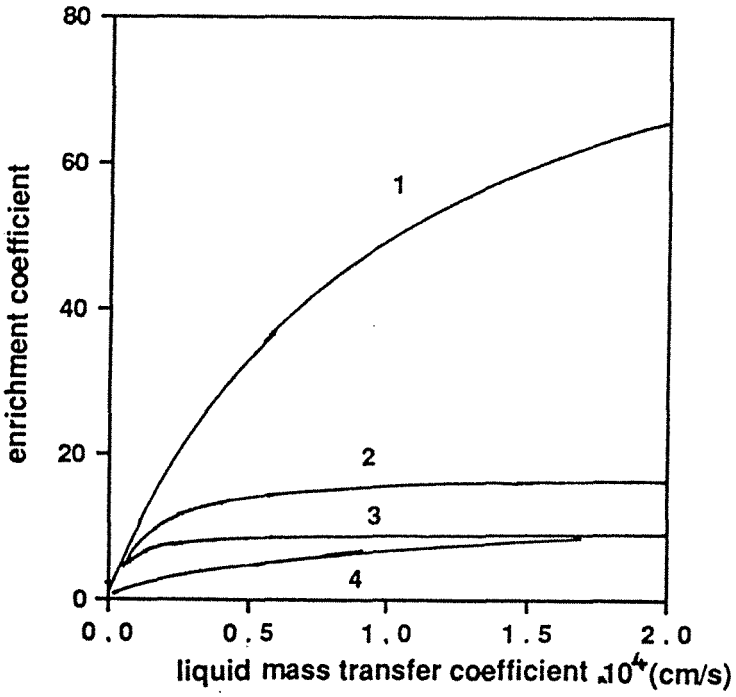
9. Q.T. Nguyen and K. Nobe, *J. Membr. Sci., 30,* 11 (1987)

10. Z.H. Ping, Q.T. Nguyen, R. Clément and J. Néel, *I. Membr., Sci., 48,* 297 (1990)

11. K.A. Smith, C.K. Colton, E.W. Merril and L.B. Evans, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 64,* 45 (1968)

12. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefonvicz, G. Morel and J. Néel, *J. Appl. Polym. Sci., 18,* 351 (1974)


convection
flux
octanol concentration profile
water concentration profile
diffusion
flux of water
diffusion
flux of octanol
membrane
section
vacuum
bulk
solution
boundary
layer
z


80
60
40
20
0
enrichment coefficient
1
2
3
4
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
liquid mass transfer coefficient .10⁴(cm/s)

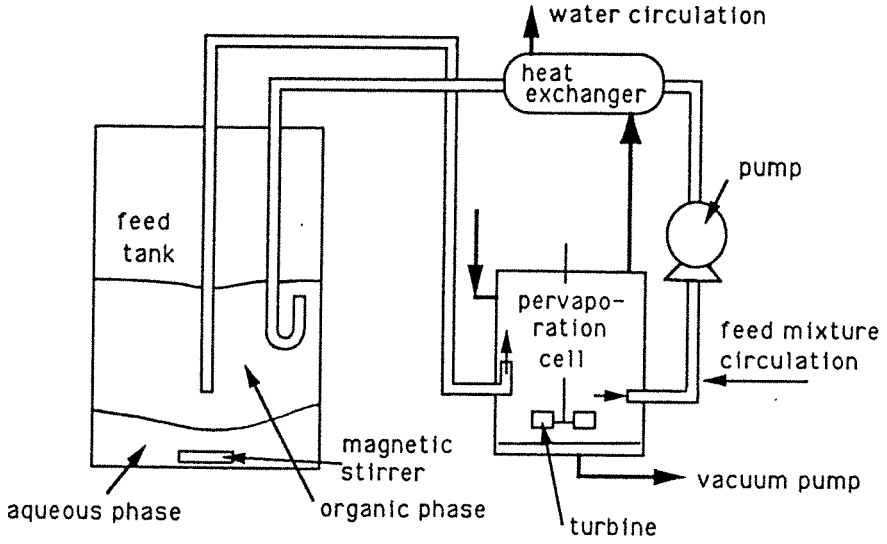

water circulation
heat exchanger
pump
feed tank
pervapo-ration cell
feed mixture circulation
magnetic stirrer
vacuum pump
aqueous phase
organic phase
turbine

fig 2

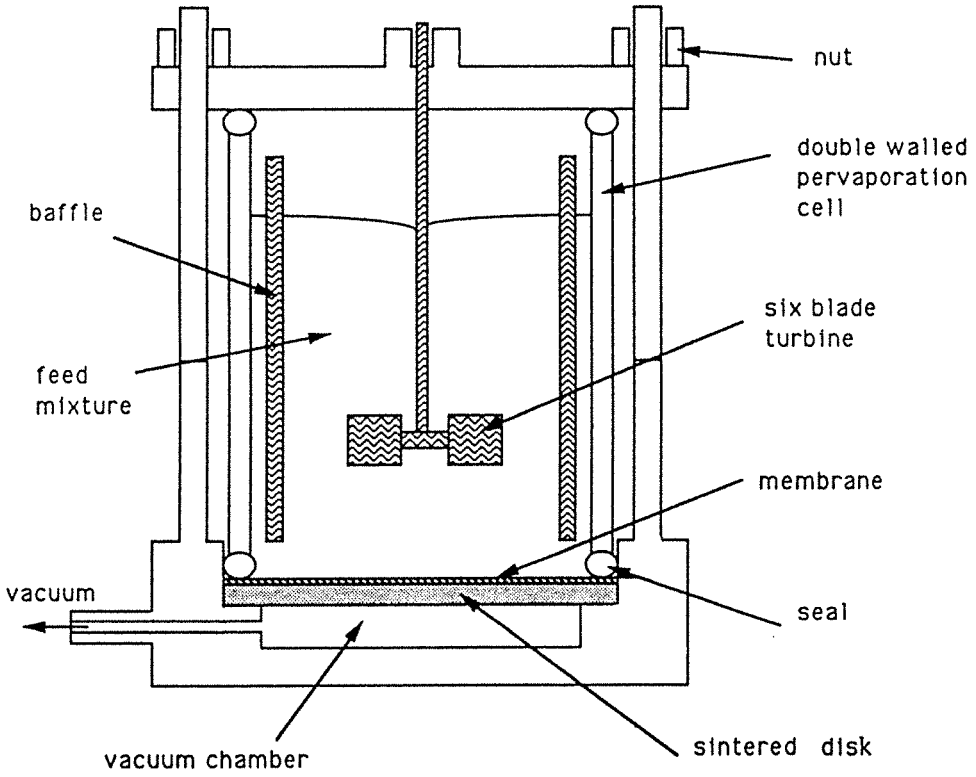

nut
double walled pervaporation cell
baffle
six blade turbine
feed mixture
membrane
vacuum
seal
vacuum chamber
sintered disk

fig 3

fig 4

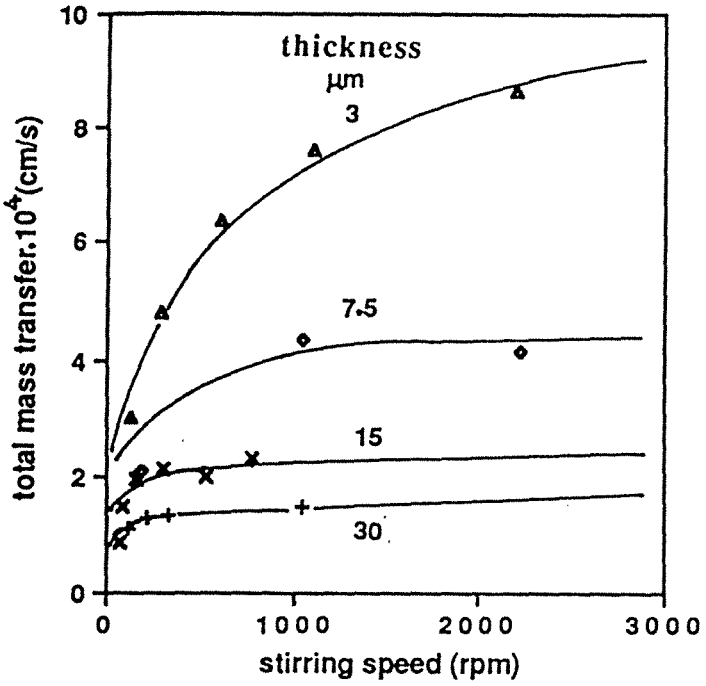
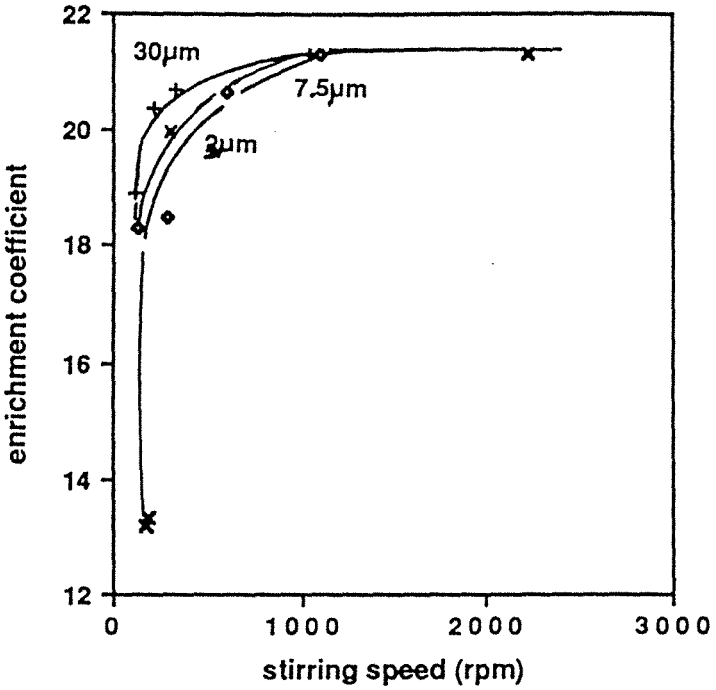


fig 5



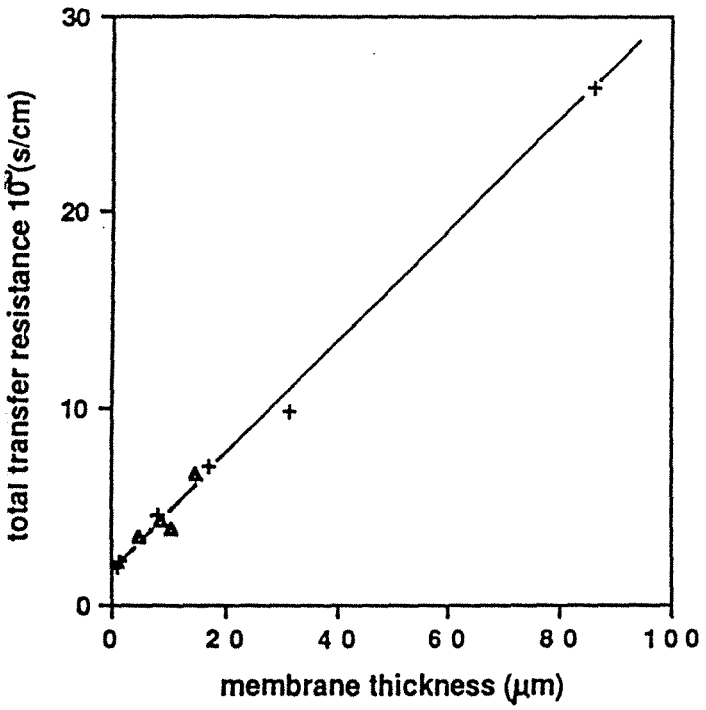


fig. 6

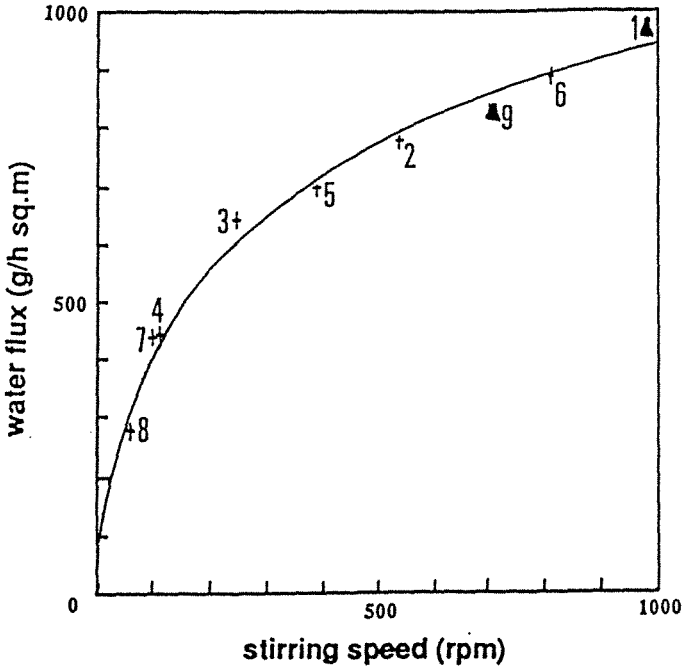


fig 7

fig. 8

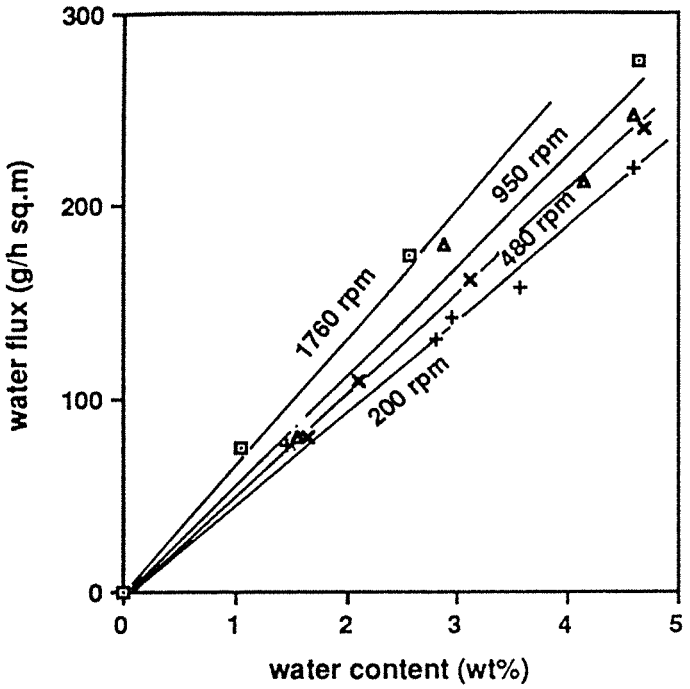
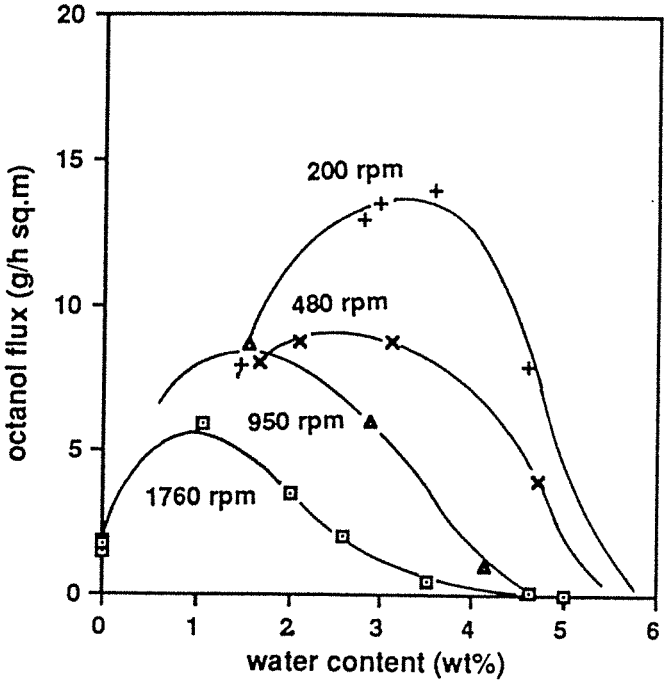


fig 9



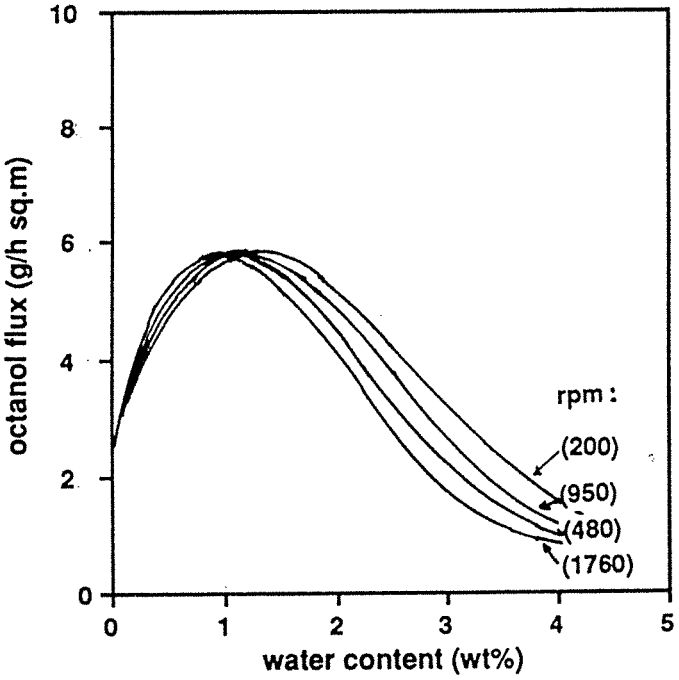


fig 10

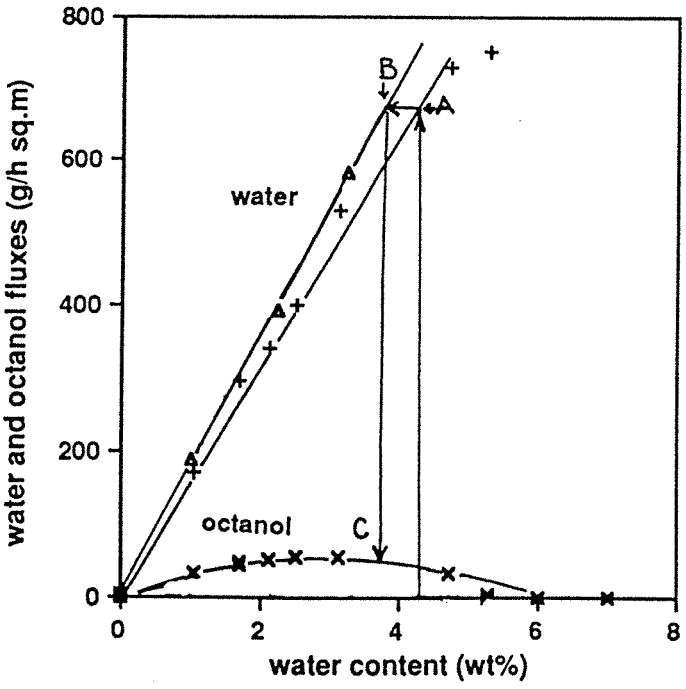
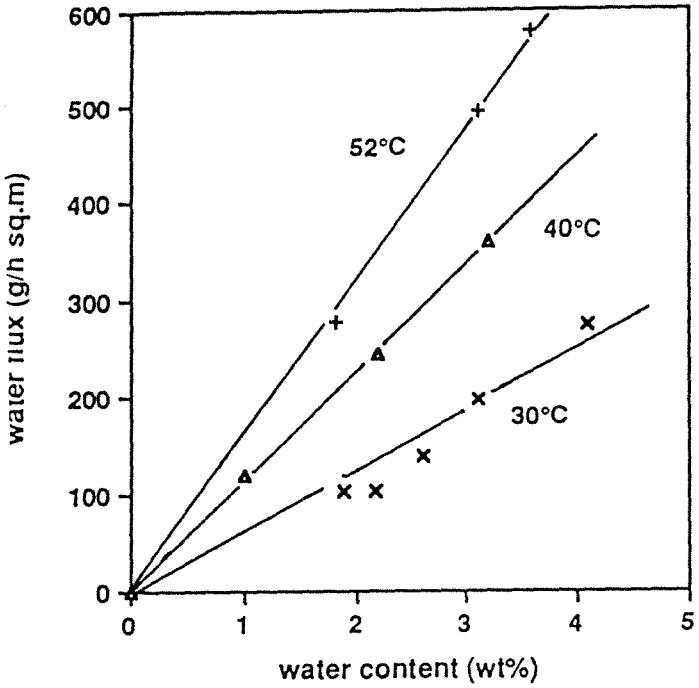
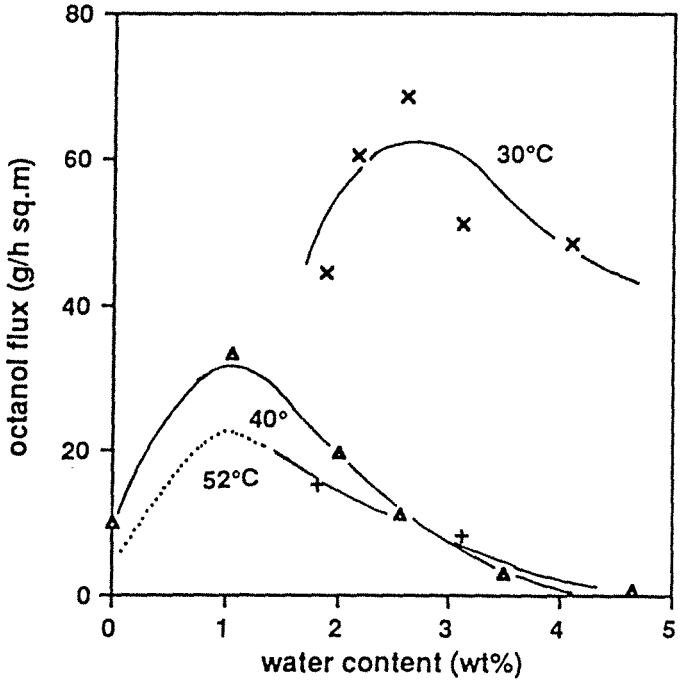
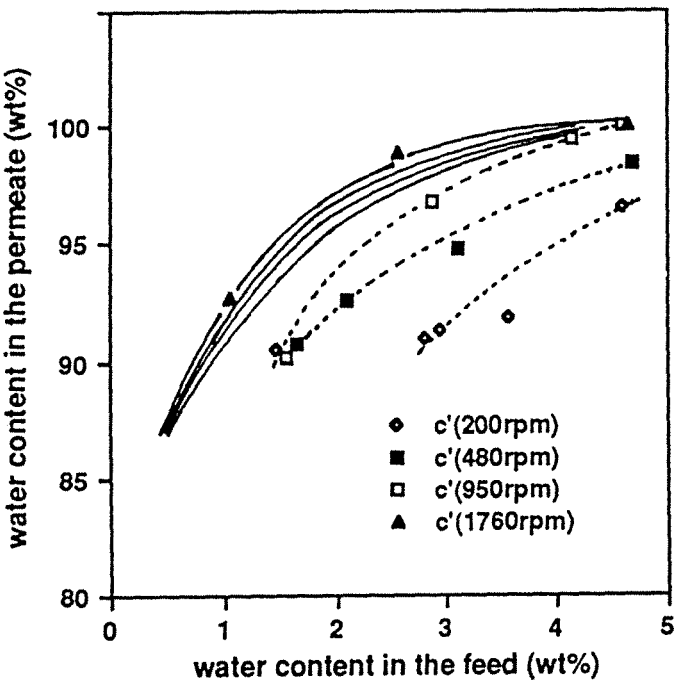


fig 11

fig 12







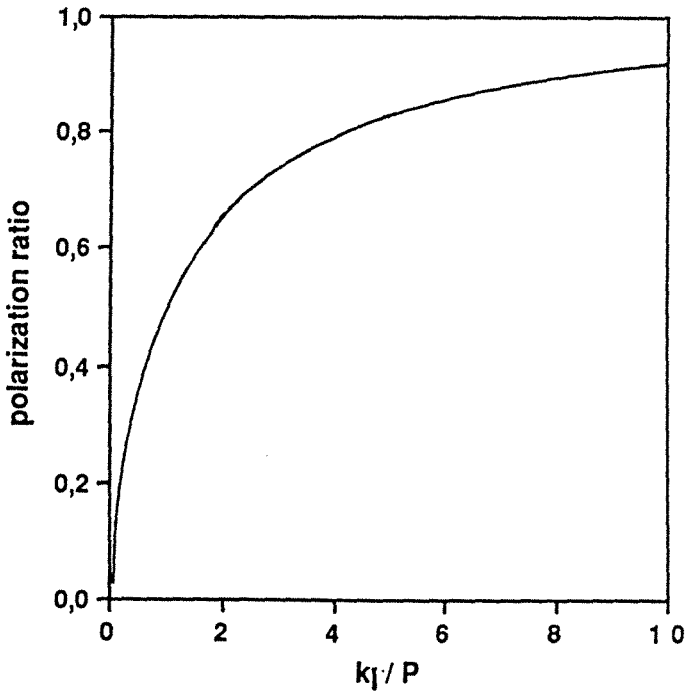


fig.13

fig.14

NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

RESUME

Nous avons étudié les particularités que manifestent, en pervaporation, les mélanges binaires dont les deux constituants ne sont pas miscibles en toute proportion. Selon la nature des interactions qui s'exercent à l'intérieur du système examiné, nous avons distingué un comportement "idéal" auquel s'opposent quelques cas particuliers.

Nous approfondissons l'étude en choisissant une membrane "idéale" (acétate de cellulose) et une membrane au comportement particulier (alcool polyvinylique), parmi celles qui se rapprochent le plus des matériaux utilisés à l'échelle industrielle en pervaporation.

Nous montrons que l'acétate de cellulose gonfle de manière identique dans deux phases liquides en équilibre thermodynamique. La polarisation de concentration en phase liquide est l'unique raison pour laquelle les flux partiels pourraient être différents en pervaporation.

L'alcool polyvinylique est, lui, un exemple typique de matériau semicristallin. Nous avons distingué trois états différents du liquide absorbé, dont les proportions respectives dépendent de la cristallinité du polymère. Après avoir identifié l'influence de la structure fine (cristalline) sur plusieurs autres de ses propriétés, nous avons étudié la conséquence de l'absorption d'eau sur la mobilité de ses chaînes. Le modèle qualitatif élaboré à partir de l'ensemble des données permet de mieux comprendre les propriétés de perméation et de gonflement dans deux phases en équilibre thermodynamique. Finalement, nous établissons un modèle quantitatif pour la pervaporation à travers des membranes semicristallines en alcool polyvinylique.

Il résulte de cette étude que l'état de l'eau une fois absorbée par un polymère hydrophile détermine le comportement de ce dernier lorsqu'il est utilisé sous forme de membrane pour traiter, par pervaporation, un mélange hydro-organique à miscibilité limitée. Nous avons souligné le rôle primordial de la cristallinité des membranes en alcool polyvinylique sur leur perméabilité en pervaporation vis-à-vis de l'eau, ainsi que des alcools étudiés (éthanol, 1-butanol et 1-octanol). Les cristallites peuvent être assimilées à des centres de réticulation multichaîne; elles réduisent la possibilité de gonflement de la membrane et diminuent la quantité de liquide "libre" ou cristallisable. Le mécanisme même de transport diffère suivant le taux de cristallinité de l'échantillon.