République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE MEDEA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement

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

En Génie des matériaux

Thème :

ETUDE DE L'EFFET DE LA NATURE DES POLYMERE SUR LA SEPARATION MEMBRANAIRE DU MELANGE EAU/ETHANOL PAR PERVAPORATION.

Présenter par :

.

1. KIHEL Ichrak
2. GANIF Feriel

Encadrer par :
Pr. Krea Mohammed**.**

Co-encadré par :
Melle Boubniou Marwa.

Promo 2019/2020

REMERCIMENTS

Avant tout, Nous remercions Dieu de nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à remercier Mr. Krea Mohamed, Professeur à l'université de Médéa, nous a suggéré ce sujet et a supervisé sa mise en œuvre. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils avisés qu'il n'a cessé de fournir.

Nous remercions également Co-encadré **Boubniou Marwa**.

Nous remercions aussi les jurys corrigés ce travail.

Nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin et nous ont encouragés à terminer cette thèse.

Dédicace :

Je Dédie Ce Mémoire De Master A:

♥ Ma mère.

♥ Mon père.

♥ Mes frères Ahmed, Islem, Kamel,

♥ Ma fille Elaine

♥ Mon marie Kamel

♥ Tous nos professeurs sont dans mon parcours Académique

KHELIL TOUFIK

Dédicace

♥ *A mes parents qui m'ont encouragée durant ma carrière.*

♥ *A mon frère unique Larbi,*

♥ *A mes sœurs Ilham, Khadîdja et ses filles*

♥ *ET mes amies imene et safia.*

GANIF FERIEL

ملخص

يهدف هذا العمل لجمع وتحليل البيانات الانتقائية لأغشية التبخر لفصل مخاليط الإيثانول / الماء. لقد جمعنا أكثر من 200 مادة بوليمرية عضوية وغير عضوية ومركبة..

يُظهر تحليل بيانات الانتقائية للمواد المختارة للمواد العضوية والماء. بالنسبة للمخثرات العضوية، لا يتجاوز الحد الأقصى لتدفق النفاذية 8 كجم / م 2 في الساعة والانتقائية أقل من 10 مع حد أعلى من انتقائية حيث تقل الانتقائية عند زيادة التدفق. من ناحية أخرى، تُظهر الأغشية المحبة للماء تدفقات أكبر من 10 ولا تتجاوز 17 كجم / م^{2}س وانتقائية تزيد عن 10000 دون أي اقتران للمكونات التي تمر عبر الغشاء..

الكلمات المفتاحية نفاذية إنتقاء, غشاء:pervaporation,

Résumé

Ce travail consiste à collecter et analyser des données de permsélectivité des membranes de pervaporation pour la séparation de mélanges éthanol/eau. Nous avons collecté plus de 200 matériaux polymériques, organiques, inorganique et composites.

L'analyse des données de perselectivité des matériaux sélectionnés montre des matériaux organophiles et hydrophiles. Pour les organophyles le flux de perméation maximale ne dépasse pas 8 kg/m^{2}h et des sélectivités inférieures à 10 avec une limite supérieure de permsélectivité où la sélectivité diminue quand le flux augmente. Par contre les membranes hydrophobes présentent des flux supérieurs à 10 et ne dépasse pas 17 kg/m^{2}h et des sélectivités dépassant 10000 sans aucun couplage des constituants traversant la membrane.

Mots clés: Pervaporation, polymères, Membrane, permsélectivité.

Summary:

This work consists in collecting and analyzing permselectivity data of pervaporation membranes for the separation of ethanol/water mixtures. We have collected more than 200 polymeric, organic, inorganic and composite materials.

The analysis of the perselectivity data of the selected materials shows organophilic and hydrophilic materials. For organophylics, the maximum permeation flux does not exceed 8 kg/m^{2}h and selectivity's less than 10 with an upper limit of permselectivity where the selectivity decreases when the flux increases. On the other hand, the hydrophobic membranes exhibit fluxes greater than 10 and do not exceed 17 kg/m^{2}h and selectivities exceeding 10,000 without any coupling of the constituents passing through the membrane.

Keywords: Pervaporation, polymères, Membrane, permselectivity

Table de Matières

REMERCIMENTS 2
Dédicace : 3
ملخص 5
Liste des abréviations 9
I Généralité sur les polymères 12
I.1 Introduction 12
I.2 Historique 12
I.3 Définitions : 13
I.4 Elaboration de polymères: 14
I.4.1 Polymérisation en chaine 14
I.4.2 Polymérisation en étape 15
I.4.3 Les techniques des polymérisations 16
I.5 Structure des polymères : 18
I.5.1 Conformation et configuration d'un polymère : 18
I.5.2 Dimensionnalité et fonctionnalité 20
I.6 Propriétés des polymères 20
I.7 La description moléculaire des réseaux macromoléculaires tridimensionnels fait appel à la longueur moyenne (caractérisée par la masse molaire moyenne) des arêtes comprises entre deux nœuds ou à celle des mailles. 20
I.7.1 Les propriétés thermomécaniques 21
I.8 Les propriétés physiques : 22
I.8.1 Polymères cristallins et semi cristallins : 22
I.8.2 Polymères amorphes et transition vitreuse 24
I.9 Types de polymères : 25
I.10 Applications 27
I.10.1 Applications courantes 27
I.10.2 Membranes pervaporation polymérique 28
I.11 Les technologies utilisées 29
I.11.1 Les membranes hydrophiles sont industrialisées. 29
I.11.2 LesMembranes Organophiles Ont Une Affinité Pour Les Molécules Organiques. 29
I.12 CONCLUSION 30
II Description du procédé de pervaporation 31
II.1 Introduction : 31

II.2 Description du procédé de pervaporation : 31
II.3 Historique : 31
II.4 Principe 32
II.5 Intérêt de la technique : 33
II.6 Procédé hybrides impliquant la pervaporation : 35
II.6.1 Déshydratation des solvants par distillation –pervaporation : 35
II.6.2 Réactions chimiques assistées par pervaporation : 35
II.6.3 Réactions biochimiques assistées par pervaporation : 36
II.7 Mécanisme de transport à travers les membranes denses : 36
II.7.1 Limitations des membranes organiques : 37
II.7.2 Les effets de couplage : 37
II.7.3 Le gonflement de la membrane *:* 38
II.7.4 Phénomènes perturbateurs communs aux différents types de matériaux : 39
II.7.5 Grandeurs caractéristiques du procédé de pervaporation : 42
II.7.6 Les factures Influençant de la pervaporation : 44
II.8 Polymères utilisés comme membranes : 47
II.8.1 Membrane organique : 47
II.8.2 Membrane inorganique : 48
II.9 Conclusion : 50
III Etude de la permsélectivité des membranes de pervaporation : 51
III.1 Introduction : 51
III.2 Séparation éthanol-eau : 61
III.3 Séparation eau- éthanol : 62
Conclusion général 64
Références 65

Liste des Figures

Figure I-1Structure séquence d'un copolymère aléatoire 13
Figure I-2 structure séquence d'un périodique. 14
Figure I-3structure séquence d'un bloc. 14
Figure I-4structure séquence griffons. 14
Figure I-5Conformation par rapport à une liaison simple. 19
Figure I-6 Conformation d'une macromolécule a)Pelote statistique,b) Trans-planaire (zigzag) 19
Figure I-7Cristal de polyéthylène 22
Figure I-8 Cristallites dans du polyéther-éther-cétone 22
Figure I-9 Sphérolites dans du polysulfure de phényle 23
Figure I-10 structure d'un polymère linéaire 25
Figure I-11structure d'un polymère réticulé 26
Figure I-12 structure d'un polymère ramifie. 26
Figure I-13 membrane sélective. 28
Figure II-1Schéma de procédé de pervaporation 33
Figure II-2-profils de concentration à travers la membrane organique s'établissent lors d'une pervaporation d'un mélange binaire (1)au cœur de l'alimentation, (2) dans la couche limite, (3) dans la couche active (dense) de la membrane, (4) dans la support poreux et (5) au cœur du perméat [] 40
Figure II-3-principe de Transfer de pervaporation 41
FigureII-4 : Représentation schématique du processus de sorption dans les polymères. 42
Figure II-5: Effet de la pression en aval et en amont à travers une membrane en élastomère sur le flux d'hexane. 45
Figure II-6 :Effet de la concentration d'alimentation (eau-éthanol) sur le degré de gonflement à travers une membrane en polyamide. 47
Figure III-1 Performances de pervaporation des matériaux filmogènes pour la séparation du mélange éthanol-eau. 61
Figure III-2 : Permselectivité des membranes hydrophobes dans le procédé de pervaporation éthanol-eau 62
Figure III-3 Permselectivité des membranes hydrophiles dans le procédé de pervaporation éthanol-eau 63

Liste des tableaux

Tableau I-1. Exemples de quelques polymères cristallins. 24
Tableau I-2.les différentes applications des polymères. 27
Tableau II-1:- Avantages et limites de PV: 35
Tableau II-2: Comparaison des coûts entre un procédé de distillation azéotropique et un procédé hybride(Distillation + pervaporation) pour la purification annuelle (907 tonnes) de carbonate de diméthyle. 36
Tableau II-3 Principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes organiques de pervaporationError! Bookmark not defined.. 48
Tableau III-1 Performances de séparation des membranes utilisées dans le procédé de séparation du mélange eau éthanol. 52

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
BHTDA	Benzhydroltetracarboxylicdianhydride
BATB	bis(4-aminophenoxy)-2-tert-butylbenzene
BPDA	poly (pyromellitic dianhydride-co-4,4′-oxydianiline)
BTDA	biphenyltetracarboxylicdianhydride
	Polyélectrolyte
BDAPB	4,4′-bis(3,4-diaminophenoxy)biphenyl
BAE	1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane
CA	Cellulose acetate
CP	Cyclopentadiényles
CS	Chitosan
CMC	Carboxymethyl cellulose
DAPE	Diaminopropane
DBAPB	2,2′-dimethyl-4,4′-bis(aminophenoxyl)biphenyl
FGS	Feuilles de graphène fonctionnalisées
6FDA	4,4′-(hexafluoroisopropylidene)
HEC	diphthalic anhydride
	Hydroxyethylcellulose
GPTME	γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane
GODQS	greffage de points quantiques d'oxyde de graphène
GO	Oxyde de graphéne
GA	Glutaraldehyde
GACS	
MOFS	Charpentes métalorganiques
MTH	
MPD	M-phenylene diamine
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
ODPA	3,3′,4, 4′-oxydiphthalic dianhydride-4,4′
ODA	Oxydianiline
PA	Polyamide
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PIM	Polymère avec microporosité intrinsèque
PAN	Polyacrylonitrile
PVA	PolyVinyl Acetate
PSMA	Poly sulfobetainemethacrylate
PEGDA	Polyethylene glycol diacrylatePolythiophènes
PT	
PI	Polyimide
PE	Polyéthylène
PECS	Polyelectrolyte complexes
PET	Polyéthylène téréphtalate
PTFE	Polytétra-Fluoréthylène

PCP	Lipoprotein
PC	Polycarbonate
PAN	Polyacrylonitrile
PVC	Polychlorure de vinyle
PEI	Polyalkoxyether-imide
PEG	Polyethylene glycol
PAA	Poly(acrylicacid)
PES	Polythersulfone
PSF	Polysulfone
PET	Poly(ethyleneterephthalate)
PVDF	polyvinylidenedifluoride
PWA	Phosphotungsticacid
PSBMA	Polysulfobetainemethacrylate
PMDA	Dianhydridepyromellitique
PSS	Poly (4-styrenesulfonic acid)
rGO	Oxyde de graphène réduit
RO	Osmose inverse
SCC	Carcinome squameux
TETA	Triethylenete-tramine
TMC	1,3, 5-benzenetricarbonyl trichloride
TEOS	Oxydiphthalic anhydride Triethylenete-tramine
UF	Tétraéthylorthosilicate
USY	Ultrafiltration
ZSM	Ultrastable Y zeolite
USY	Membranes de zéolite

Introduction générale

Le règlement international relatif à la protection de l'environnement a connu un essor prodigieux au cours des dernières décennies, surtout envers les activités industrielles.

Pour répondre aux critères environnementaux, l'utilisation des techniques membranaires connaît une croissance rapide grâce au respect de ces critères, la variété des domaines d'application, ainsi que les performances énergétiques et technico-économiques.

Il y a vingt ans, la pervaporation est apparue comme un procédé membranaire alternatif à avantages concurrentiels par rapport aux procédés classiques de séparation des liquides ou pour les assister.

C'est une technique simple, respectueuse de l'environnement et très performante lorsqu'il s'agit de fractionner des azéotropiques ou de récupérer des composés dilués valorisables.

Lors de la séparation des mélanges liquides par pervaporation, la sélection de la membrane appropriée et les conditions opératoires favorisant les meilleures performances du procédé s'avère intéressante pour les mélanges complexes. [2]

Notre travail consiste à une étude de performances de séparation du mélange éthanol-eau, pris comme modèle de séparation organique-aqueux, par pervaporation à travers le criblage des différents matériaux utilisés comme membranes. Il constitue le fondement d'une base de données pour être enrichie ultérieurement dans le laboratoire LME de l'université de Médéa.

Notre mémoire se compose principalement de de trois chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à une étude générale sur les polymères qui sont utilisés dans des études comme des membranes pervaporatives, Les propriétés des polymères ainsi que leurs applications et classifications sont données,
- Le deuxième chapitre, décrit une description du procédé de pervaporation, et comprend le principe de pervaporation et les types membranaires utilisée.
- Le troisième chapitre, fait une synthèse bibliographique sur les membranes polymérique utilisées dans le procédée de pervaporation pour la séparation éthanol-eau. Il comprend la collecte de données de pervaporation de plus de 200 matériaux et l'analyse de données et de leurs performances.

I Généralité sur les polymères

I.1 Introduction

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement qu'a connu l'homme, progrès techniques étant en général tributaires de la mise au point de matériaux nouveaux aux performances améliorées.

Les polymères sont des molécules de grande taille (macromolécules), ils constituent l'une des trois grandes classes des matériaux avec les métaux et les verres et les céramiques. [1].

Ce chapitre consiste en une étude générale sur les polymères. D'abord, l'historique des polymères ainsi que des définitions de base, en suite leur élaboration et caractérisation sont traitées .en fin, quelques applications courantes des polymères, et leurs introductions dans la fabrication des membranes pervaporatives est fait. [2]

I.2 Historique

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc.

- Plusieurs produits développés au 19^{e} siècle (p.ex. caoutchouc vulcanisé, celluloses).

•Le concept de macromolécule accepté dans les années trente du 20^{e} siècle (**Hermand Staudinger).**

•Première synthèse du polyamide (Nylon) et la découverte de polycondensation à la fin des années vingt (Wallace Carothers).

•Découverte des catalyseurs à base des métaux de transition dans les années cinquante pour polyoléfines stéréo réguliers (**Karl Ziegler et Giulio Natta**).

•Développement d'une base théorique pour la chimie et la physique des polymères (Paul Flor notamment). [3]

En 1977, les professeurs **Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa** découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du poly acétylène moyennant l'introduction contrôlée de groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, ce qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur.[1]

Aujourd'hui les matériaux polymères se trouvent dans tous les domaines, en se substituant aux matériaux usuels des céramistes et des métallurgistes cœur des travaux des spécialistes.

I.3 Définitions :

Quelque définition des mots usuels utilisés dans le domaine des polymères :

- **Un polymère :** est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.
- **Une macromolécule :** est une molécule résultant de l'enchaînement *covalent* de motifs monomères.
- **Un motif monomère** (unité répétitive) : est la plus petite unité constitutive dont la répétition décrit un polymère.
- **Monomère**: la matière à partir de laquelle un polymère est formé (équivalent ou presque équivalent au motif monomère au niveau de la composition chimique).
- **Degré de polymérisation (DP)**:le nombre de motifs monomères dans un polymère.
- **Masse moléculaire d'un polymère**: le produit du DP avec la masse moléculaire du motif monomère. [3]
- **Homopolymère** : un polymère qui contient un seul type de motif, dont la chaine moléculaire.
- **Copolymère** : ses chaines renferment au moins deux types de motifs, selon le nombre de motifs différents on le trouve de copolymères binaires. [2]

Ce type de copolymère peut être :

- **Aléatoire ou statistique :** constitué de macromolécules dans lesquelles la probabilité de trouver une unité monomère donnée en un point donné de la chaîne est indépendante de la nature des unités adjacentes **(voir Figure I-1)** [3] :

-A-A-B-B-A-A-A-B-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B-

Figure I-1Structure séquence d'un copolymère aléatoire

- Périodique : constitué de macromolécules comprenant plus de deux espèces d'unités monomères dans un ordre séquentiel régulier. Les copolymères périodiques les plus connus sont les copolymères alternés.
- Ce type de copolymère est constitué de macromolécules comportant deux sortes d'unités monomères distribuées en alternance (Voir Figure I-2) [3] :

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Ou

-(A-B) n-

Figure I-2 structure séquence d'un périodique.

Statistique ou aléatoire : constitué de macromolécules dans les Quelles la distribution des unités monomères obéit à des lois statistiques connue.

- À blocs : constitué de blocs de différentes compositions connectées entre eux en séquences linéaires (voir Figure I-3) [3]:

  -A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A-B-B-

Figure I-3structure séquence d'un bloc.

- À greffons : un copolymère greffé est constitué de blocs connectés latéralement à la chaîne principale et dont la composition est différente de celle-ci (voir Figure I-4) [2]:

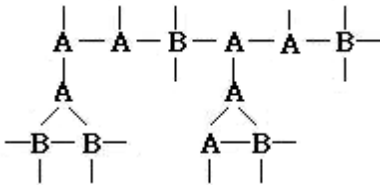


Figure I-4structure séquence griffons.

I.4 Elaboration de polymères:

On désigne deux grandes méthodes de synthèse : la polymérisation en chaine et la polymérisation par étape les polymères obtenus sont respectivement dénommés polymérisât et polycondensats.

I.4.1 Polymérisation en chaine

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne existe deux autres polymérisation en chaine qu'il faut citer ionique et ouverture de cycle.

L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Cette polymérisation comporte trois étapes essentielles : l'amorçage, la propagation et la terminaison de chaînes.

- Amorçage (ou *initiation*) :

- Décomposition de l'amorceur : la décomposition d'une molécule conduit à des radicaux libres R*. Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation.
Les amorceurs comportent une liaison faible susceptible de se rompre sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement par dissociation homolytique.
Il existe deux grandes familles d'amorceurs : les peroxydes (*comportant une liaison* – O – O -) et les azoiques (*comportant une liaison* – N = N -). Ces molécules sont souvent symétriques et produisent alors deux radicaux identiques par dissociation.
- Addition du radical (R*) sur le monomère M : cette réaction conduit à la formation du centre actif RM*.

$M \rightarrow M^*$ Équation 1

- Propagation :

La propagation est la séquence des réactions d'addition du monomère M sur un centre actif RM*, conduisant ainsi à la croissance de la chaîne macromoléculaire.

$M^* + M \rightarrow MM^*$ Équation 2

$\mathbf{M^*_n + M^* \rightarrow M^*_{n+1}}$ Équation 3

- Terminaison :

Les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin des réactions de la croissance des chaînes.

Équation 4 $M^*_{n+1} \rightarrow$ espèceinactive

I.4.2 Polymérisation en étape

La polymérisation par étapes pour laquelle la formation de macromolécule résulte de réactions par étapes, entre les fonctions chimiques réactives portées par les molécules monomères ou polymères, chaque molécule peut croitre par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère, …).
La formation de macromolécules résulte de réactions successives entre deux fonctions chimiques (X, Y…) portées par des molécules comportant au moins deux fonctions chimiques.
Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence de catalyseur ; elles s'arrêtent lorsque l'on refroidit le milieu actif ou lorsque l'un des réactifs initiaux est consommé par la réaction chimique.

Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme un alcool ou HCl…, sont appelées réactions de *polycondensation.*

Les réactions où les monomères réagissent sans élimination de molécules sont appelées réactions de *polyaddition*.

Équation 5 X-A-X+Y-B-Y→X-A-B-Y+X-Y

Monomère + monomère→ dimère bifonctionel [4]

(n) mère + (m) mère→ (n+m) mère = (polymère)

I.4.3 Les techniques des polymérisations

Les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques quel que soit le type de polymérisation (polymérisation en chaîne ou en étape): en masse, en solution, en suspension, en émulsion, et en phase gazeuse.

I.4.3.1 Polymérisation en masse :

Le système réactionnel est constitué :

- soit du monomère pur en présence de son seul système d'amorçage s'il s'agit d'une polymérisation en chaîne ;
- soit des deux monomères fonctionnels X — A — X et Y B — Y s'il s'agit d'une polymérisation par étapes.

La réaction peut être conduite avec ou sans agitation du milieu, en phase homogène ou hétérogène suivant la solubilité ou l'insolubilité du polymère dans son propre monomère.

I.4.3.2 Polymérisation en solution *:*

Cette méthode est appliquée pour la fabrication des peintures, colles, vernis .Elle convient notamment lorsque le polymère est insoluble dans le solvant a température ordinaire.

En polycondensation, les précurseurs sont répartis dans deux phases non miscibles. La réaction se produit à la surface de séparation des deux phases, la polymérisation est dite interfaciale (cas de la préparation de PA 6,6)

Dans le cas de la polymérisation du type Ziegler-Natta, le catalyseur résultant d'une réaction entre $TiCl_4$ et $Al(C_2H_5)_2Cl$ forme une suspension, ce catalyseur doit être détruit avant filtration et récupération du polymère, ce procède nécessite donc des équipements complexes et onéreux pour la récupération et la purification du solvant. [1]

I.4.3.3 Polymérisation en suspension:

Dans ce type de procédé, le monomère, insoluble dans l'eau, est mis en suspension sous forme de gouttelettes par une forte agitation mécanique stabilisée par des agents de suspension et de dispersion.

L'amorceur mis en œuvre doit être hydrophobe, par exemple le peroxyde de benzoyle, pour se solubiliser dans les gouttelettes de monomère, deux cas sont à considérer selon la solubilité du polymère dans son monomère :

S'il est soluble (cas du styrène ou du méthacrylate de méthyle), la polymérisation se déroule en milieu homogène à l'intérieur de chaque gouttelette, laquelle peut alors être considérée comme un mini-réacteur de polymérisation en masse, Sinon, on est face à une polymérisation par précipitation (cas du chlorure de vinyle) dans chaque gouttelette. [1]

I.4.3.4 Polymérisation en émulsion :

Le monomère est maintenu sous forme d'émulsion micellaire grâce à un agent tensioactif et a une agitation énergique.

L'amorceur soluble cette fois dans l'eau, tend à se fixer dans les micelles de tensioactif.

Le monomère faiblement soluble dans l'eau, est dispersé en gouttelettes qui migrent vers les micelles où elles sont le siège d'une polymérisation en masse.

Ce procédé est utilisé dans les cas suivants :

- ✓ Styrène-butadiène pour la fabrication du caoutchouc.
- ✓ Styrène-acrylonitrile; -acrylonitrile-butadiène-styrène. [1]

I.5 Structure des polymères :

Les polymères ne sont pas des corps purs, ils sont constitués de macromolécules qui ne sont pas toutes identiques. En conséquence, ils n'ont pas de température de fusion nette.

Au-delà d'une certaine température, dépendante du polymère, appelée température de transition vitreuse Tv, les polymères thermoplastiques se transforment en un liquide plus ou moins visqueux.

Cette transformation s'accompagne d'une variation brusque des propriétés physiques telles que la masse volumique, la chaleur massique, la viscosité,...

Pour décrire une structure macromoléculaire, il faut différencier les caractéristiques suivantes :

- La constitution : elle décrit la structure chimique d'une molécule à partir d'atomes, notamment le type d'atomes et leur disposition le long de la chaine polymère, la nature des masses molaires, mais sans considération de l'arrangement spatial.

Les principaux éléments chimiques des polymères synthétiques sont : H, C, N, O, Si, P, S, F et Cl.

I.5.1 Conformation et configuration d'un polymère :

- La configuration : l'arrangement spatial qui est fixé par liaisons chimiques et ne peut changer qu'à la suite d'un bris de liaison.
- La conformation: arrangement spatial qui change par rotation autour de liaisons simples et par mouvements thermiques **(voir Figure I-5) [3]**

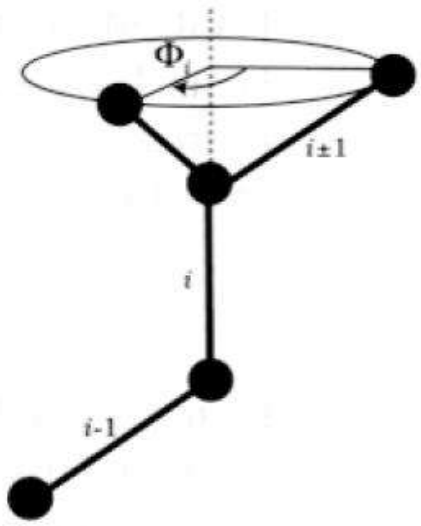
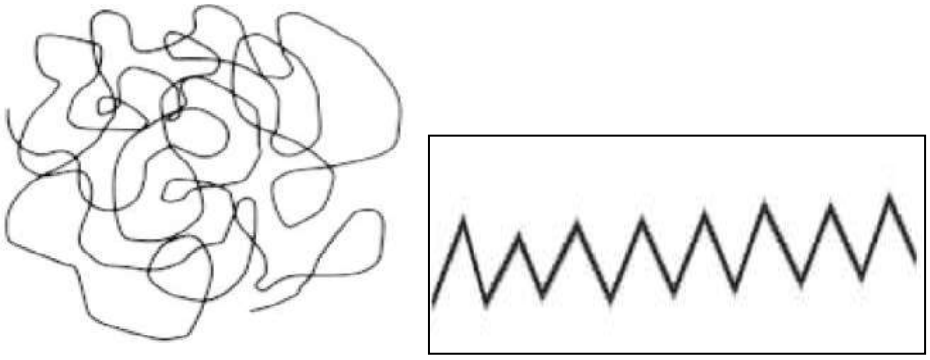


Figure I-5Conformation par rapport à une liaison simple.

Chaque liaison C-C peut adopter une conformation transe ou cis ,Selon l'angle de rotation entre les plans qu'il définit avec les liaisons adjacentes.

- Conformation globale d'une chaîne polymère: elle découle de la conformation locale (**voir Figure I-6**) [3] et le schéma représente la structure désordonné sous forme de pelote statistique et la structure ordonnée sous forme de zigzag ou hélice



a) b)

Figure I-6 Conformation d'une macromolécule a)Pelote statistique,b) Trans-planaire (zigzag)

La conformation globale d'une chaîne est en partie déterminée par la distribution des conformations transe et cis. [3]

I.5.2 Dimensionnalité et fonctionnalité

Une structure macromoléculaire est formée d'un grand nombre d'enchaînements d'unités constitutives. Pour la décrire, il est utile d'introduire quelques notions propres à la science des polymères.

La dimensionnalité d'une macromolécule est une propriété structurale qui influence fortement ses propriétés physiques.

Les macromolécules monodimensionnelles, les plus simples, présentent une architecture vermiculaire dont les anneaux successifs correspondent aux motifs constitutifs (ou unités monomères).

C'est la répétition de ces motifs qui engendre la macromolécule. La famille des macromolécules monodimensionnelles inclut toutes celles dont les dimensions moléculaires sont finies (masses molaires de quelques milliers à quelques millions de g.mol—1), qu'elles soient linéaires ou ramifiées.

Les macromolécules bidimensionnelles développent des liaisons covalentes qui unissent les motifs constitutifs dans deux dimensions de l'espace et forment ainsi des feuillets mono macromoléculaires.

De telles architectures sont difficiles à synthétiser ; elles sont rares et structuralement imparfaites dans la famille des polymères organiques naturels. On les rencontre plus fréquemment parmi les polymères minéraux (talc, mica...).

Les macromolécules tridimensionnelles, comme les bidimensionnelles, résultent d'un lien de valence supérieur à 2 entre certains motifs constitutifs d'un ensemble macromoléculaire.

Il en résulte la formation de systèmes mono macromoléculaires dont les dimensions sont celles de l'objet qu'ils constituent ; les masses molaires correspondantes peuvent être considérées comme infinies.

I.6 Propriétés des polymères

La description moléculaire des réseaux macromoléculaires tridimensionnels fait appel à la longueur moyenne (caractérisée par la masse molaire moyenne) des arêtes comprises entre deux nœuds ou à celle des mailles.

I.6.1 Les propriétés thermomécaniques

Nous nous limiterons aux propriétés physiques :

- Les thermoplastiques : ce sont des polymères linéaires issus de monomères de fonctionnalité égale à 2 la cohésion de la structure est assurée grâce à des liaisons physiques, de faibles énergies, entre les chaines polymères, ces liaisons se rompent par chauffage,les thermoplastiques sont fusibles et solubles dans les solvants organiques. Quand on les chauffe, ils évoluent vers un état plastique, puis liquide (liaisons physiques rompues) au refroidissement, les thermoplastiques retrouvent toujours et d'une façon réversible leur thermoplasticité initiale,ils sont en général recyclables. [1]
- Les thermodurcissables : Ils sont en général des polymères en réseau tridimensionnel, formés par réticulation des différentes chaines de polymères.
  Il n'existe pour eux ni solvant ni phase fondue.
  - Le Polymère est transformé lors de la polymérisation ou l'étape de réticulation définitivement en un polymère dur infusible et insoluble dans les solvants tant qu'on reste en deçà d'une température seuil ou le polymère commence à se détruire.

Les thermodurcissables ne sont pas recyclables et leur mise en forme est plus complex, par contre ils peuvent servir de matériaux structuraux.

- Les élastomères : leur caractère principal est leur élasticité et la grande longueur de leurs chaines macromoléculaires.

Pour des utilisations spécifiques, on peut greffer d'autres fonctions au monomère naturel.

On obtient alors du caoutchouc de meilleure qualité réduisant ainsi certains défauts du caoutchouc naturel notamment la perméabilité aux gaz et l'incompatibilité avec les solvants organiques nous pouvons citer les polybutadièneset les polymères d'isobutylène et de chloroprène la gutta-percha (trans-polyisopréne).

Parmi les avantages des élastomères, il faut signaler une excellente mise en œuvre de bonnes propriétés mécaniques, un très faible échauffement interne une très bonne tenue au froid. Mais pour autant, pour avoir un élastomère vraiment élastique, c'est-à-dire qui retrouve intégralement sa forme originale après déformation, il faut empêcher les chaines de glisser les unes par rapport aux autres.

Cette opération appelée réticulation consiste à créer des liaisons chimiques entre chaines de sorte que l'enchevêtrement de chaines séparées devienne un réseau tridimensionnel. [1]

I.7 Les propriétés physiques :

I.7.1 Polymères cristallins et semi cristallins :

La structure cristalline est largement présente dans les polymères thermoplastiques, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques aux polymères à cause de leurs longues molécules: les cristallites et les sphérolites.

Le polyéthylène en est un bon exemple, dans une cristallite de polyéthylène, les chaines macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon.

Les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers **(Figure I-7) [5]**.

C'est la définition même d'un cristal, sa particularité est que l'une des directions d'empilement (ici celle qui est représentée verticalement) est concrétisée par la chaine elle-même.

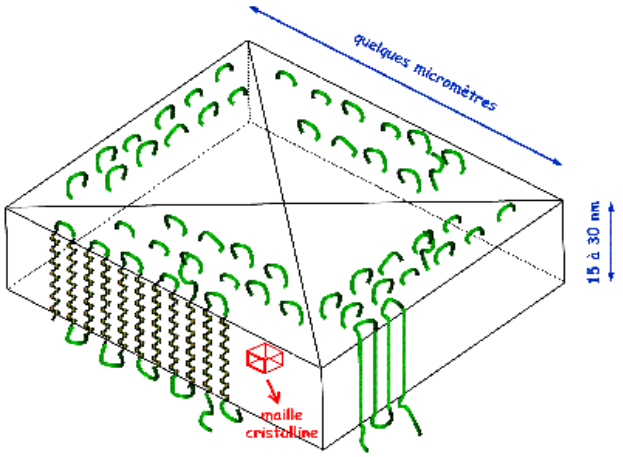


Figure I-7Cristal de polyéthylène



Figure I-8 Cristallites dans du polyéther-éther-cétone

Souvent, les cristaux de polymères ne se développent qu'à des tailles très limitées, inférieures au micromètre, c'est ce qu'on nomme cristallites.

Les matériaux en polyéthylène et autres thermoplastiques sont constitués de cristallites enrobées de matière amorphe (Figure I-8) [5] Ils sont dits semi-cristallins.

Les sphérolites :

Dans certaines conditions favorables de cristallisation, les cristaux ont la liberté de se développer à des tailles beaucoup plus grandes, plusieurs micromètres, et sont visibles au microscope optique (figure 5).

On découvre que leur croissance s'est effectuée de façon radiale. Pour cette raison, on les nomme des sphérolites.

Dans les matériaux industriels, il est préférable que les sphérolites restent petits, sinon le matériau est fragile **(voirFigure 9). [5]**

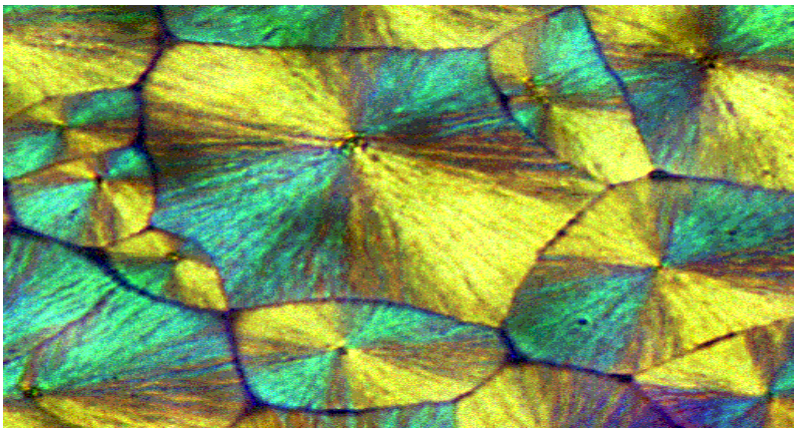


Figure I-9 Sphérolites dans du polysulfure de phényle

Les polymères cristallins sont plus rigides, plus opaques et plus résistants aux solvants, de plus haute densité que leurs homologues amorphes. [2]

- Taux cristallinité

La présence simultanée des zones cristallins (Tableau I-1) et zones amorphes dans un polymère a une influence importante sur ses propriétés.

Notamment ses propriétés thermomécaniques.

Afin de les évaluer, il est nécessaire de définir le taux de cristallinité qui peut être exprimé en volume ou en masse.

- taux de cristallinité en volume :

Xv= volume des zones cristallines / volume total. [2]

-taux de cristallinité en masse :

Xm=masse des zones cristallines /masse totale.

Tableau I-1. **Exemples de quelques polymères cristallins**.

Polymère	Taux de cristallinité (%)	Réseau cristallin
Polyéthylène haute densité	80	Orthorhombique
Polypropylène	65	Monoclinique
Polyamide 6	35	Monoclinique
Polyamide6 ,6	70	Triclinique
Polychlorure de vinyle	5	_

I.7.2 Polymères amorphes et transition vitreuse

Un composé amorphe est un composé dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre **à** moyenne et grande distance, ce qui le distingue des composés cristallisés.

Les verres, les élastomères et les liquides sont des composés amorphes.

Certains matériaux peuvent exister sous différentes formes amorphes, c'est le polymorphisme. Quelques propriétés physiques des composés amorphes :

À l'état vitreux, ils possèdent une très grande viscosité : comme les liquides, ils peuvent couler, mais le temps nécessaire pour l'observation d'un effet notable pour le verre est de l'ordre de grandeur de plusieurs milliards d'années à température ambiante (0.1 seconde à 600 °C, 5 jours à 500 °C, 32 ans à 400 °C

Ils possèdent un ordre local qui peut être mis en évidence par des expériences de diffraction sur poudres : alors qu'un cristal donne lieu à des pics de diffraction localisés spatialement, un composé amorphe produit de larges bosses.

La première bosse correspond aux corrélations entre un atome donné et ses plus proches voisins, la deuxième correspond aux corrélations entre cet atome et ses seconds plus proches voisins, etc.

La largeur des bosses augmente avec l'ordre des voisins, ce qui signifie que les corrélations deviennent de plus en plus faibles : l'ordre local pour un atome donné ne dépasse pas les 5^{e} ou 6^{e} voisins.

La température de la transition vitreuse est caractéristique d'un polymère amorphe (chaînes dans un état désordonné).

À basses températures, les chaînes sont figées, et le polymère est dans l'état vitreux (solide, dur, et fragile).

En augmentant la température (l'énergie thermique) à une certaine valeur, dite la température de transition vitreuse (Tg), les mouvements de chaînes sont permis; le polymère s'amollit et entre dans l'état caoutchouteux (chaînes enchevêtrées).[3]

I.8 Types de polymères :

-Plusieurs façons de classification :

- **Selon l'architecture**

-Polymères linéaires **(Figure I-10) [**3**]:**

linéaires dont le squelette principal de la chaine est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes (groupement phényle).

Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples ; et ne forment pas de réseaux tridimensionnels stables ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température soit sous contrainte mécanique.

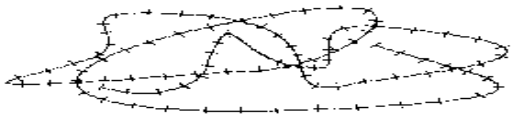
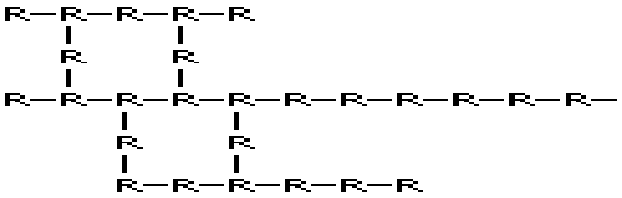


Figure I-10 structure d'un polymère linéaire

-Polymère réticulé **(Figure I-11) [**3**]:**

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaines est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères sont dits réticulés, ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables [4]



.

Figure I-11structure d'un polymère réticulé

-Polymère ramifié (**Figure I-12) [**3**]:**

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter de branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaine principale.

Ce sont les ramifications. Dans ce cas la macromolécule comporte plusieurs extrémités (> 2). Ces molécules aussi ne forment pas de réseau tridimensionnel. [4]

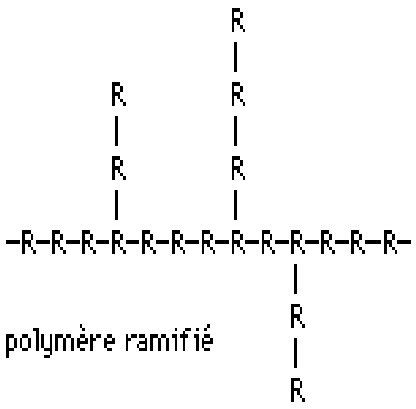


Figure I-12 structure d'un polymère ramifie.

- **Selon les propriétés**

  -Polymères thermoplastiques

  - Elastomères
  - Polymères thermodurcissables

- **Selon le nombre de monomères**

  - Homopolymères : un seul monomère utilisé
  - Copolymères: deux ou plus monomères utilisés

- **Selon l'ordre moléculaire**
  - Polymères amorphes: organisation des chaines désordonnée
  - Polymères cristallins: organisation des chaines ordonnées. [3]

I.9 Applications

Les polymères industriels de grande consommation sont des matériaux légers, ayant de bonnes propriétés mécaniques et un faible prix de revient. Ils remplacent avantageusement les matériaux traditionnels, comme le bois ou les métaux [2].

I.9.1 Applications courantes

Les familles les plus utilisées sont citées dans (Tableau I-2) [2]

Tableau I-2.les différentes applications des polymères.

Polymère	**Applications**
Les thermoplastiques	
Polychlorure de vinyle (pvc)	-piècesrigides, tuyauterie ; -films d'étanchéité -châssis de fenêtres
Polyéthylène (PE)	-pièces rigides -isolation électrique
Polypropylène (PP)	-pièces rigides -fibres….
Polystyrène (PS)	-films -fibres textiles -matériaux composites…
Polycarbonate (PC)	-prises -appareils photos, CD -biberons, seringues -casques, pare-brise de motos
Polyamide6 (Nylon) (PA)	-Textiles -Codages…
les élastomères	
Polybutadiène (PBD)	-pneumatique….
Polyhaloropréne	-joints d'étanchéité…
Silicone	-vernis isolants résistant à la chaleur ; -joints d'étanchéité ; -prothèses…
les thermodurcissables	
Polyuréthane (PUR)	Utilisés à80%pour former les matériaux alvéolaires, micro expansés et /ou les mousses

I.9.2 Membranes pervaporation polymérique

Dans la pervaporation il y a plusieurs familles des polymères utilisé comme membranes,

Il est défini comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration …) ou physique (pression).

En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues (**Figure I-13**).[6]

Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

* le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane

* le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane. [6]

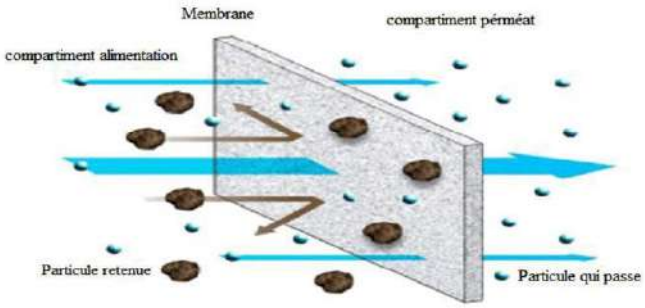


Figure I-13 membrane sélective.

Une bonne membrane de pervaporation doit être capable d'extraire préférentiellement une espèce, généralement minoritaire, d'un mélange donné. La première étape de la recherche d'une membrane sélective consiste donc, souvent, à sélectionner un polymère présentant de fortes interactions avec la molécule à transférer.

Dans le but d'augmenter le flux à travers la membrane dense, la membrane doit avoir une grande surface de contact avec le fluide. Cela est possible en confectionnant la membrane sous forme de module. Les modules qui contiennent les membranes existent en différentes géométries : modules plans et spirales ou fibres creuses. [2]

I.10 Les technologies utilisées

I.10.1 Les membranes hydrophiles sont industrialisées.

Les matériaux utilisés sont de type cellulose, alcool polyvinylique ou encore poly phosphates. Ceux-ci favorisent l'extraction de l'eau et des constituants polaires.

Les matériaux hydrophobes sont quant à eux, à base de silicones et favorisent l'extraction de composés organiques ou non polaires (utilisation pour le traitement des effluents).

Le flux de pervaporat se situe alors entre 0,5 et 5 kg/m^2/h. Caractéristiques Les différentes membranes que cette technique utilise coûtent de 5000 à 7000 f/m2.

Le flux de pervaporat se situe alors entre 0,5 et 5 kg/m^2/h. Et les sélectivités sont de.

- **Deux exemples**
  - CEBAL impression de feuilles d'aluminium pour l'industrie alimentaire en France.

Cette usine consomme 1400 tonnes de solvants par an. Sa capacité est de 23000 Nm^3/h d'effluents à une concentration de 5 à 12 g/Nm3 à un coût de 250 à 300 F/h. La récupération est d'environ 220 kg/h, ce qui correspond à une économie de 2,5 millions.

- BASF fabricant de produits chimiques aux Etats Unis.

Elle consomme 1800 kg/h de solvant organique. La surface de la membrane est de 60 m2 et elle consomme 5 kWh. La concentration en entrée est de 55 % alors qu'en sortie elle atteint 98%. [**Error! Bookmark not defined.**]

I.10.2 Les Membranes Organophiles Une Affinité Pour Les Molécules Organiques.

Ces membranes peuvent être par exemple en :

- Polydiméthylsiloxane(PDMS) ;
- Copolymère: PDMS-polyméthylméthacrylate(PMMA) ;
- copolymère:PDMS-poly (n .butylméthacrylate) (PBMA) ;
- polyuréthaneimidecationnnaire ;

- polyoctylméthylsiloxane (POMS).

On s'intéresse par deux types de membranes qui sont à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de polysiloxaneimide (PSI). [2]

I.11 CONCLUSION

Les polymères constituent une classe de matériaux aux propriétés particulières grâce à la présence simultanée de liaisons faibles intermoléculaires et fortes intramoléculaires.

Beaucoup de propriétés importantes des polymères sont liées à la mobilité moléculaire, comme la perméation qui fera le thème du deuxième chapitre qui va traiter la pervaporation à travers les membranes polymériques denses.

II Description du procédé de pervaporation

II.1 Introduction :

L'utilisation des membranes en procédés de séparation dans l'industrie chimique est très importante pour le développement, leur avantage est inclus : leur bonne qualité de séparation (la sélectivité), facilité d'intégrabilité à autre procédé de séparation, le cout énergétique est modéré, ce procédé éliminé les opérations de purification supplémentaires, et réduit les pollutions.

Ce chapitre est consacré à décrire cette opération : son principe, ses applications industrielles actuelles ainsi, que le mécanisme de transport à travers les membranes pervaporatives.

Le terme pervaporation fut utilisé la première fois, par KOBER aux années 1980, période au cours de laquelle la recherche a fait un grand pas en devenant capable de développer de grandes surfaces de polymères à des propriétés bien définies. [2]

II.2 Description du procédé de pervaporation :

II.3 Historique :

La ervaporation fait partie de la famille des procédés membranaires pour la séparation, l'extraction et la purification de mélanges liquides via un transfert sélectif à travers une membrane dense (ou nano poreuse si la membrane est inorganique), qualifiée de tiers corps non séparation changement d'état des composés qui se retrouvent à l'état de vapeur en aval de la membrane.

Elle regroupe les caractéristiques de la perméation membranaire et de l'évaporation à l'échelle moléculaire, d'où le terme de pervaporation. Par ses avantages économiques et environnementaux, elle pourrait représenter une solution en lien avec les normes d'émissions de plus en plus strictes et a disponibilité de plus en plus réduite des matières premières.

La pervaporation fut baptisée KOBERen 1917 lorsque celui-ci observa une évaporation de liquide à travers un collodion lors d'une expérience de dialyse.

De sa première application à l'échelle laboratoire expérimenté FARDER 1935, jusqu'à sa première implantation industrielle en 1982 au Brésil pour la déshydratation de l'éthanol, les recherches et les progrès réalisés sur la pervaporation, n'ont ainsi cessé de s'accroître.

Les travaux de Bindingetréalisés entre 1958 et 1962, ont permis d'évaluer le potentiel du procédé pour l'extraction de l'eau à partir d'un mélange organique et pour la séparation d'hydrocarbures via des membranes organiques innovantes.

Les recherches initiées par le Professeur Néel et son équipe à la fin des années 60, ont quant à elles démontré les avantages économiques de la pervaporation dans le cas de l'extraction de composés organiques.

Cependant, ses avancées à l'échelle laboratoire n'est pas suffisantes pour favoriser son essor spontané à l'échelle industrielle, car celui-ci était intimement lié à l'élaboration de nouveaux matériels membranaires organiques puis minéraux.

Ce n'est qu'au début des années 80 que les chercheurs, suivis des industriels, portent une réelle attention sur la pervaporation grâce à l'apparition de membranes plus efficaces et de plus grande durée de vie.

De fait, 63 unités industrielles ont été implantées entre1984 et 1996.

De nos jours, près de 200 unités ont été conçues et sont, en raison de leurs bonnes performances, majoritairement appliquées pour la déshydratation des alcools.

En parallèle, a été élaboré en 1985 en Europe, le premier couplage distillation-pervaporationsuivi du couplage bioréacteur-pervaporationet absorption-pervaporationA l'échelle laboratoire, ce procédé reste très étudié avec environ 120 publications rédigées par an depuis1995 d'après l'ADEME. [7]

II.4 Principe

La pervaporation est un procédé qui permet de fractionner les mélanges liquides en les vaporisant partiellement à travers une membrane dense placée à leur surface.

Le transport de matière est assuré en maintenant la face aval de la pellicule sous basse pression ou en la balayant par un courant de gaz.

Ce procédé fait successivement intervenir un partage au niveau de l'interface amont, une diffusion transmembranaire et une désorption aval.

La composition du perméat ainsi extrait dépend donc de la nature du matériau permsélectif utilisé et peut être très différente de celle de la vapeur mixte que l'on obtiendrait après un simple équilibre liquide vapeur.

La pervaporation permet donc de fractionner les Azéotropes et entre en compétition directe avec la distillation extractive et la distillation par entraînement (voir

Figure II-1) [12].

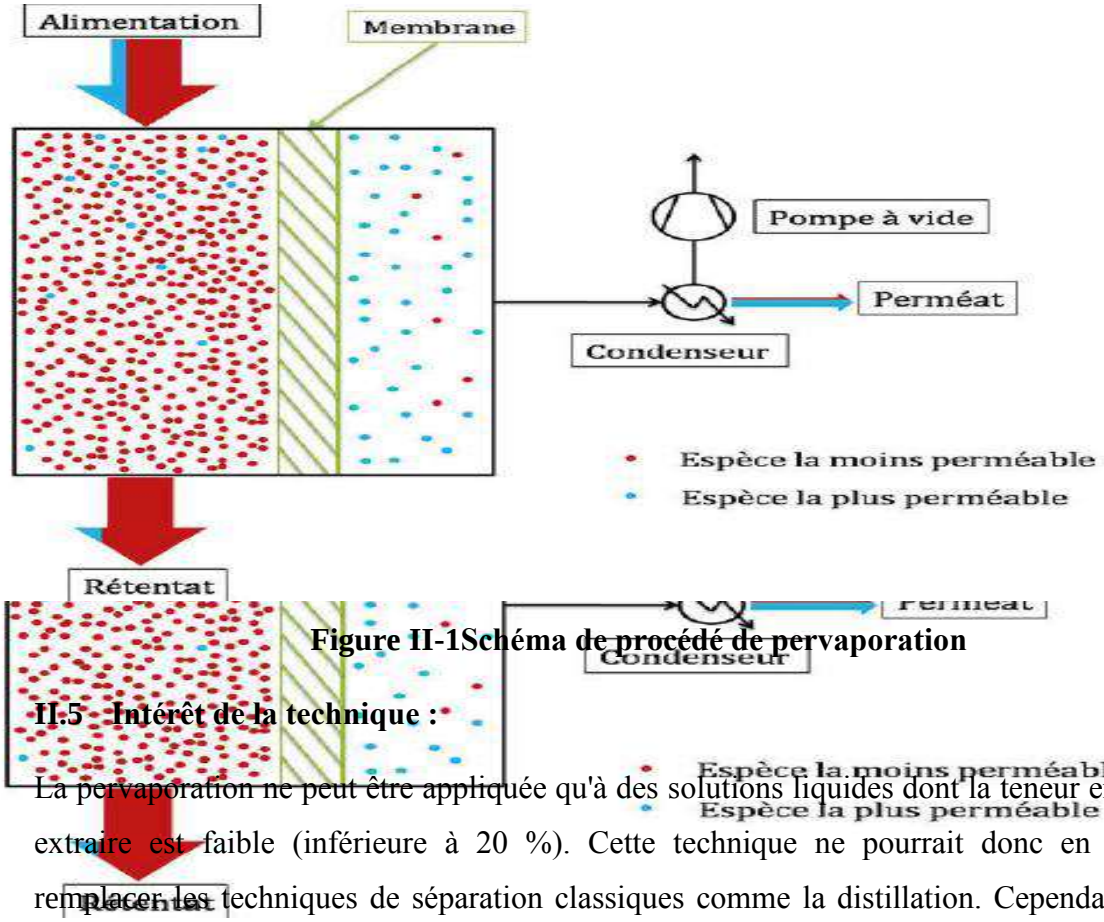


Figure II-1Schéma de procédé de pervaporation

II.5 Intérêt de la technique :

La pervaporation ne peut être appliquée qu'à des solutions liquides dont la teneur en produit à extraire est faible (inférieure à 20 %). Cette technique ne pourrait donc en aucun cas remplacer les techniques de séparation classiques comme la distillation. Cependant, elle est privilégiée en :

- Déshydratation des solvants organiques c'est l'application la plus étudiée, la seule utilisée industriellement et celle présentant le plus de matériaux différents. Le principal usage est la déshydratation d'alcools à partir de leur composition azéotropique à l'aide d'un couplage avec une colonne de distillation ; mais d'autres composés organiques ont été aussi étudiés, tels que l'acétone, le cyclohexane,

Ou encore les acides carboxyliques Parmi ceux-ci : les alcools (éthanol…), les esters (acétate d'éthyle…), les éthers (éther éthylique …).

- Extraction des composés organiques en solution aqueuse telle que la dépollution des eaux industrielles : Cette application, bien que très étudiée, n'a été que très peu utilisée industriellement, Les principales raisons sont la faible quantité de matériau membranaire disponible et les performances très limitées du matériau le plus usité est le PDMS. Cependant, le développement important des bioprocédés dont l'un des

enjeux principaux est la récupération de produits fortement dilués fait de la pervaporation et de cette application une alternative très intéressante et qui fait l'objet d'une attention grandissante.

La récupération d'autres composés organiques comme des arômes dans l'industrie agroalimentaire, la vanilline ou pour le recyclage d'effluents aqueux, est aussi un des cas d'applications de cette configuration.

- Séparation organique- organique : Cette séparation est la troisième application du procédé de pervaporation. Les études des séparations ETBE/Ethanol et MTBE/Méthanol en sont les applications les plus étudiées bien que d'autres systèmes aient été proposés, comme la séparation benzène/cyclohexane. [8]

La classification des séparations organique-organique par pervaporation comme suite :

On a 4 principaux mélanges organiques ;

- ✓ Polaires et non polaire ex :(méthanol/toluène, éthanol/benzène, propanol/toluène) Classification des séparations organique- organique par pervaporation
- ✓ Aromatiques et aliphatiques ex :(benzène/n-heptane, toluène/n-octane, toluène/n-heptane)
- ✓ Aromatiques/non aromatiques ex :(benzène/cyclohexane, toluène/cyclohexane)
- ✓ Isomères ex :(les isomères de xylène).

La pervaporation est également utilisée pour le cassage des microémulsions pour la séparation des huiles de coupe à travers des membranes en PDMS.

La pervaporation possède un certain nombre d'avantages, mais encore des inconvénients liés essentiellement à la jeunesse de ce procédé, ces deux aspects sont élucidés bleu (**voir Tableau II-1) [9].**

Tableau II-1:- Avantages et limites de PV:

- Avantages	- Inconvénient
- 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 si1'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.	- 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.

II.6 Procédé hybrides impliquant la pervaporation :

II.6.1 Déshydratation des solvants par distillation –pervaporation :

Déshydratation des solvants organiques C'est l'application la plus étudiée, la seule utilisée industriellement et celle présentant le plus de matériaux différents. Le principal usage est la déshydratation d'alcools à partir de leur composition azéotropique à l'aide d'un couplage avec une colonne de distillation ; mais d'autres composés organiques ont été aussi étudiés, tels que l'acétone, le cyclohexane, Ou encore les acides carboxyliques [7].

II.6.2 Réactions chimiques assistées par pervaporation :

Il est apparu que la pervaporation peut être utilisée pour déplacer et accélérer les réactions chimiques équilibrées. Les membranes hydrophiles offrent la possibilité d'assister par pervaporation certaines condensations réversibles qui libèrent de l'eau, dont l'exemple type est l'estérification.

II.6.3 Réactions biochimiques assistées par pervaporation :

Il est un fait que dans la plupart des synthèses biochimiques, le produit obtenu exerce une action inhibitrice vis-à-vis des microorganismes qui dirigent l'évolution du système. Pour cela, un couplage avec la pervaporation est introduit en :

*Fermentation éthanoïque.

*Fermentation acétonobutilique.

*Biosynthèse des arômes [2]

-Exempled'une comparaison entre un procédé de distillation azéotropique et un procédé hybride: (voir

Tableau II-2). [7]

Tableau II-2: Comparaison des coûts entre un procédé de distillation azéotropique et un procédé hybride(Distillation + pervaporation) pour la purification annuelle (907 tonnes) de carbonate de diméthyle.

	Distillation azéotropique	Distillation / Pervaporation (procédé hybride)
CAPEX (en US$)	1 500 000	600 000
OPEX (en US$)	171 000	45 000
Coût de remplacement des modules (en US$)	-	21 000

II.7 Mécanisme de transport à travers les membranes denses :

Le mécanisme de transfert de matière ainsi que la qualité de la séparation sont influencés par la nature de la couche active, la présence de groupes fonctionnels greffés à sa surface ainsi que des traitements de surface éventuels.

Le taux de cristallinité du polymère (rapport entre la masse de la phase cristalline et la masse totale du polymère), joue un rôle particulier dans le mécanisme de transfert en modifiant la sorption et la diffusion des constituants à travers la couche dense en fonction de la phase (amorphe ou cristalline) du polymère.

Ainsi, le mécanisme de transfert est propre à chaque classe de polymère : amorphe, semi-cristallin (taux de cristallinité compris entre 0,2 et 0,8), vitreux, …

La phase cristalline du polymère, rigide et bien structurée, n'est pas touchée par le phénomène de gonflement (*partie II.3.3*) qui se produit majoritairement dans la phase amorphe, flexible et désordonnée.

La réticulation (formation de ponts chimiques ou physiques entre les chaînes de polymère) permet aussi de limiter ce phénomène.

On peut noter que la complémentarité sorption/diffusion n'est pas toujours très intelligible du fait des difficultés à dissocier les deux phénomènes.

De plus, les modifications subies par le matériau membranaire lors de la pénétration des constituants font évoluer les coefficients de diffusion de manière non prévisibles (en général de façon positive), auxquels peuvent se rajouter d'autres phénomènes perturbateurs tels que le couplage de flux (cf *partie(II.3.2*) et les effets de polarisation de concentration et de température (partie II.3.4). Enfin, la grande diversité des polymères utilisés(du moins à l'échelle du laboratoire) en pervaporation, oblige à tester chaque système, car, pour des conditions opératoires identiques, la séparation d'un mélange binaire sera différente pour deux polymères de même nature, mais ayant des taux de réticulation différents.

Ces divers phénomènesrendent l'analyse quantitative fine du transport de matière en pervaporation très délicate.

II.7.1 Limitations des membranes organiques :

Il existe différentes limites à l'usage de membranes organiques. Leur impact est propre à chaque système charge/membrane/conditions opératoires.

Dans certains cas, elles peuvent avoir un effet majeur sur les performances du procédé. Parmi les principaux effets perturbateurs, on peut citer :

- Les effets de couplage

- Le gonflement de la membrane

- La relative fragilité des membranes[8]

II.7.2 Les effets de couplage :

En pervaporation, il est souvent difficile de déterminer la sélectivité d'une membrane en mesurant séparément les flux obtenus par les constituants d'un mélange pris à l'état pur. En

effet, la présence d'un constituant peut modifier le flux transmembranaire d'un autre. Ce phénomène est connu sous le nom de couplage .

Plusieurs types de couplage peuvent être différenciés :

- ✓ Le couplage thermodynamique qui provient des modifications de l'équilibre thermodynamique dû à la présence d'un tiers corps.

On peut comprendre ce phénomène en sachant que le gonflement d'un polymère dans un solvant mixte n'est pas un phénomène additif.

Le polymère peut être soluble dans le mélange tout en étant insoluble dans les liquides purs constituant le mélange.

- ✓ Le couplage par plastification qui a lieu lorsque le polymère présente une très forte affinité pour un seul constituant du mélange à traiter. Dans ce cas, il s'introduit facilement dans la membrane où sa présence peut plastifier le polymère et donc accélérer les mouvements de déformation des chaînes, ce qui a pour conséquence un accroissement du volume libre et facilite ainsi la pénétration du second constituant.
- ✓ Le couplage par entraînement qui résulte d'une forte affinité entre les différents constituants du mélange à traiter.

  L'espèce la plus lente est entraînée par l'espèce la plu rapide, ce qui modifie les performances de séparation de la membrane Ces différents effets de couplage jouent sur la sélectivité de la membrane, car ils facilitentsouvent le passage du constituant le plus retenu par le constituant le plus perméable.

Par conséquent,les membranes organiques présentent souvent des sélectivités moyennes, même pour des couples reconstituants (polaire/apolaire, aromatique/aliphatique, …) présentant une grande différence d'affinité avec le polymère.[8]

II.7.3 Le gonflement de la membrane *:*

Le gonflement d'une membrane de pervaporation en régime permanent est un phénomène anisotrope, ayant lieu principalement au niveau de l'interface alimentation/membrane.

Le gonflementdu matériau augmente le volume libre (correspondant aux espaces vides entre les chaînes de polymère dans l'état amorphe liés à leur organisation spatiale imparfaite) de la membrane et facilite donc le passage de toutes les molécules, ce qui modifie la sélectivité de la séparation.

Il peut être source d'une détérioration de la structure de la membrane notamment si le phénomène n'est pas réversible.

De plus, si la couche n'est pas très épaisse, la cohésion avec le support poreux peut être affectée par ce phénomène.

Ainsi, il est important de ne pas changer brusquement la composition du courant d'alimentation, car cela peut entraîner des dégâts sur la membrane.

La modification du taux de cristallinité ou de la réticulation du polymère permet de limiter le gonflement de la couche active. En effet, la réticulation permet de renforcer la cohésion entre les chaînes de polymère ce qui limite le gonflement de la membrane. Cependant, une réticulation du réseau macromoléculaire s'accompagne d'une diminution du flux transmembranaire et d'un gain de sélectivité.

II.7.4 Phénomènes perturbateurs communs aux différents types de matériaux :

Certaines limitations sont communes à tous les matériaux membranaires parmi lesquelles on trouve la polarisation de concentration et la polarisation de température.[8]

II.7.4.1 Polarisation de concentration *:*

Le transfert sélectif d'un constituant à travers la membrane a pour conséquence une diminution de la concentration de ce constituant dans la couche liquide jouxtant la membrane qui sera d'autant plus importante que le flux transmembranaire de ce constituant est grand et la sélectivité de la membrane importante (par rejet de l'autre constituant).

Ce phénomène est représenté dans la zone 2 de la (Figure II-2)

Cet épuisement entraîne le ralentissement du transport transmembranaire global et se caractérise par l'ajout d'une couche supplémentaire au travers de laquelle le transfert de matière se fait par diffusion ; ce phénomène porte le nom de polarisation de la concentration. L'impact de celui-ci est spécifique à chaque séparation.

Les conditions hydrodynamiques influencent ainsi fortement l'impact de la polarisation de concentration. L'augmentation de la vitesse de circulation et l'utilisation de promoteurs de turbulence en amont de la membrane sont des moyens techniques permettant de réduire L'épaisseur de la couche limite et donc l'impact de la polarisation. La polarisation de concentration est une des principales limites d'utilisation du procédé de pervaporation pour

extraire un organiqueprésent en faible quantité d'un courant aqueux à l'aide de membranes hydrophobe.

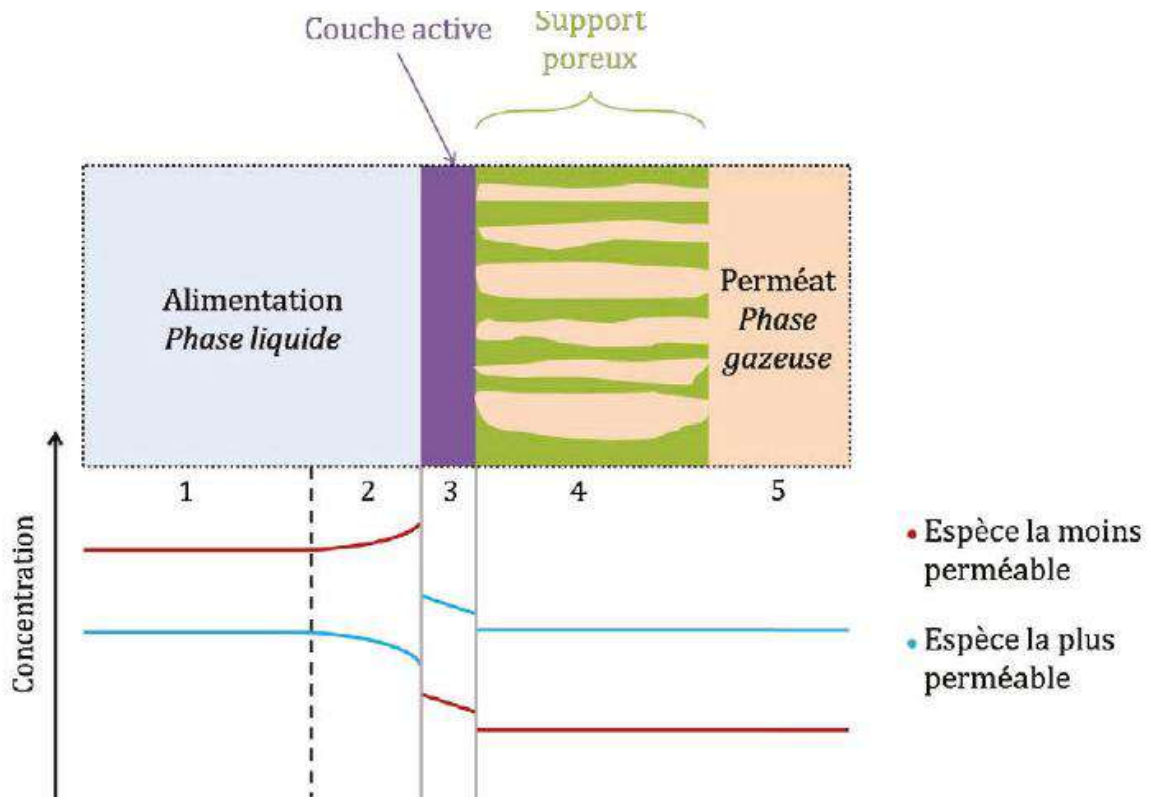


Figure II-2-profils de concentration à travers la membrane organique s'établissent lors d'une pervaporation d'un mélange binaire (1)au cœur de l'alimentation, (2) dans la couche limite, (3) dans la couche active (dense) de la membrane, (4) dans la support poreux et (5) au cœur du perméat

II.7.4.2 Polarisation de température *:*

La vaporisation des constituants au niveau de la face aval de la membrane nécessite l'apport d'énergie à partir du courant d'alimentation liquide. Ce changement d'état s'accompagne - d'un refroidissement local.

Un gradient de température se met ainsi en place vers l'amont de la membrane, perpendiculairement à sa surface. Ce phénomène porte le nom de polarisation de température et sera d'autant plus important que la membrane est très perméable et mince et que les constituants ont une forte chaleur de vaporisation. Ce phénomène entraîne des erreurs importantes sur le calcul de la perméabilité et des énergies d'activation si la polarisation est importante.

La perméation de vapeurs est beaucoup moins sensible aux limitations énumérées précédemment, mais elle présente un inconvénient particulier : la condensation partielle des vapeurs de L'alimentation, ce qui diminue le flux transmembranaire.

Cet aspect est maîtrisé par la mise en place d'un échangeur de chaleur en amont de la séparation afin de surchauffer les vapeurs. Les différentes limitations listées dans ce chapitre ont pour conséquence la quasi-impossibilité de prédire les performances de séparation d'un système membrane/constituants/conditions opératoires donné.

Il est donc nécessaire d'étudier expérimentalement chaque système.

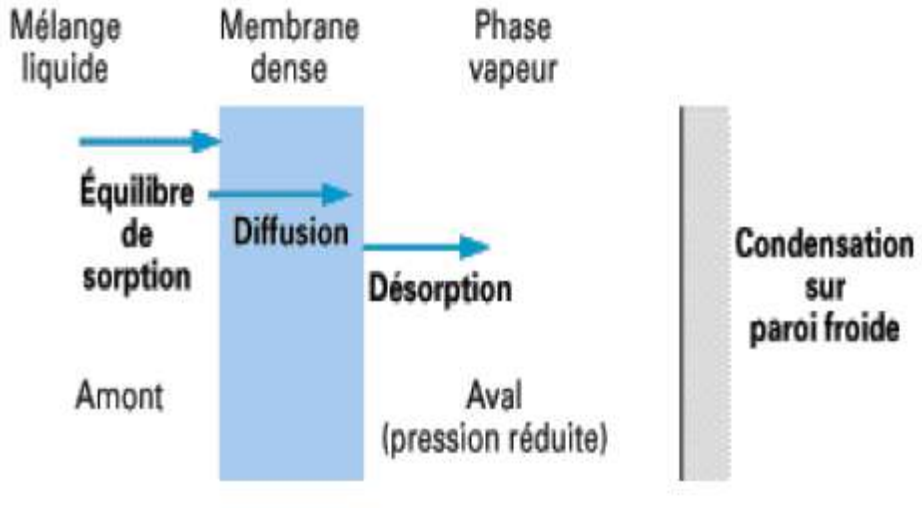
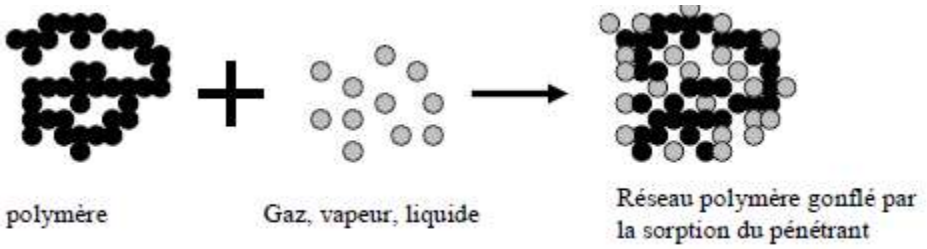


Figure II-3-principe de Transfer de pervaporation

II.7.4.3 Phénomène de sorption *:*

Lorsqu'un polymère dense est brusquement immergé dans un liquide, un gaz ou une vapeur, il se produit alors un phénomène de sorption. Ce phénomène est caractérisé par le gonflement du film polymère. Au cours du temps, ce gonflement évolue en fonction de l'importance des interactions entre les molécules du fluide et celles du polymère, et ce jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre le film gonflé et le fluide en contact de celui-ci.



FigureII-4 : Représentation schématique du processus de sorption dans les polymères.

II.7.4.4 Phénomène de diffusion :

Alors que la sorption et la désorption sont deux aspects thermodynamiques de la pervaporation, la diffusion dans la membrane est un aspect cinétique. Un gradient de potentiel chimique existant de part et d'autre de la membrane provoque le mouvement des particules au sein de celle-ci. On considère généralement que le processus de diffusion est le facteur limitant du transfert.

II.7.4.5 La désorption :

Du côté aval du film polymère, tant que la pression partielle de vapeur d'un composé est inférieure à sa pression de vapeur saturante, il y a évaporation de ce composé. Pour étudier le transfert de matière, nous avons utilisé pendant ce stage deux manipulations : la première est la méthode de pervaporation, technique de séparation des liquides à travers une membrane polymère. La seconde est la méthode du time-lag pour calculer la perméabilité de membranes de bitumes traversées par des gaz.

II.7.5 Grandeurs caractéristiques du procédé de pervaporation :

La caractérisation des performances des membranes de pervaporation est importante afin de comparer cette technologie avec d'autres techniques séparatives, mais aussi pour pouvoir comparer les différents matériaux disponibles pour une application donnée.

Les grandeurs caractéristiques préconisées par Néel afin de décrire la séparation d'un binaire A-B par pervaporation, où A est l'espèce la plus perméable, sont présentées ci-dessous :

- Le flux transmembranaire du constituant i, noté *Ji* (en kg/(h.m2)), défini comme la quantité de matière *m* (kg) traversant une surface *A* (m2) durant un temps *t* (h), comme présenté dans l'équation *(II-1)*

$$j_i = \frac{m_i}{At} \qquad \text{(II-1)}$$

- Le facteur de séparation, noté *sep* (-), défini comme le rapport des rapports des fractions massiques du constituant le plus rapide sur le constituant le plus lent au perméat sur l'alimentation, comme présenté dans l'équation (II-2)

$$f_{sep}=\frac{\frac{w_A^{perm}}{w_B^{perm}}}{\frac{w_A^{Alim}}{w_B^{Alim}}} \text{(II-2)}$$

Ce facteur est commun à tous les procédés de séparation, ce qui permet de comparer les performances de la pervaporation avec d'autres technologies.

- Le facteur d'enrichissement, noté β (-), défini comme le rapport de la fraction massique du constituant le plus rapide au perméat sur la fraction de ce constituant à l'alimentation, comme présenté dans l'équation *(II-3) :*

$$\beta=\frac{w_A^{perm}}{w_A^{perm}} \text{(II-3)}$$

Cependant, ces grandeurs classiquement utilisées sont dépendantes des conditions opératoires dans lesquelles ont été réalisées les expériences de pervaporation. Baker et al.

Proposent d'autres variables permettant de s'affranchir des conditions opératoires.

Le flux transmembranaire est défini par le produit de la perméance, notée Q, et de la force motrice de transfert ΔP de chaque constituant.

La perméance est définie comme le rapport de la perméabilité, notée $\wp$ de chaque constituant (dépendante des conditions opératoires) sur l'épaisseur de la membrane, notée *l,* comme présenté dans l'équation *(II-4*) :

$$Q_i=\frac{\wp(T^{Alim},\ X^{Alim})}{l} \qquad \text{(II-4)}$$

Le flux transmembranaire de chaque constituant est défini dans l'équation suivante :

$$J_i=Q_i\times\Delta P_i(\mathrm{T},\ \mathrm{x}) \qquad \text{(II-5)}$$

La sélectivité α de la membrane est définie comme

le rapport de la perméance du constituante plus perméable sur la perméance du constituant le moins perméable :

$$\alpha=\frac{Q_A}{Q_B} \qquad \text{(II-6)}$$

La perméance et la sélectivité seront utilisées dans le reste du manuscrit pour décrire les performances des membranes de pervaporation[8]

Les facteurs influençant la pervaporation :

Différents paramètres opératoires influencent les performances du procédé de pervaporation.

Le paragraphe suivant résume les paramètres les plus importants :

II.7.6 Les factures Influençant de la pervaporation :

La température influence à la fois la diffusion et la solubilité des constituants à travers la membrane.

- Elle influence donc très fortement le flux transmembranaire.

II.7.6.1 La température

L'influence de la température se manifeste au niveau des processus de sorption et de diffusion et la variation des flux partiels peut souvent être décrite par une loi de type Arrhenius, car les deux processus élémentaires obéissent généralement à une telle loi [8]; une augmentation de la température est l'une des variables opératoires qui permettent d'augmenter de manière significative les flux de pervaporat.
Il a été trouvé que chaque élévation de température de 20°C double le flux puisque la température augmente la mobilité des chaînes polymériques, qui facilite la diffusion des composés .

II.7.6.2 Effet de la composition d'alimentation :

La composition du mélange d'alimentation influence la dissolution et la diffusion des constituants dans le matériau membranaire.
En effet, ces phénomènes sont directement reliés à la teneur des constituants en amont de la membrane.
Elle a aussi un impact sur le potentiel chimique des constituants du côté alimentation.

II.7.6.3 Effet de la Pression :

- La pression du courant d'alimentation (pression amont)

La solubilité des liquides ne dépendant pas de la pression en amont de la membrane, la surpression est pratiquement sans effet notoire tant qu'elle reste inférieure à la valeur limite de tenue mécanique de la membrane.

- Pression du perméat (pression aval)

Le flux transmembranaire dépend de la différence de pression partielle de chaque constituant de part et d'autre de la membrane.

La pression au perméat influence donc grandement le transport des constituants.

(La Figure II-5) montre que le flux est inversement proportionnel avec la pression en aval, alors qu'il est presque constant pour une variation de la pression en amont de 2 à 25 atm.

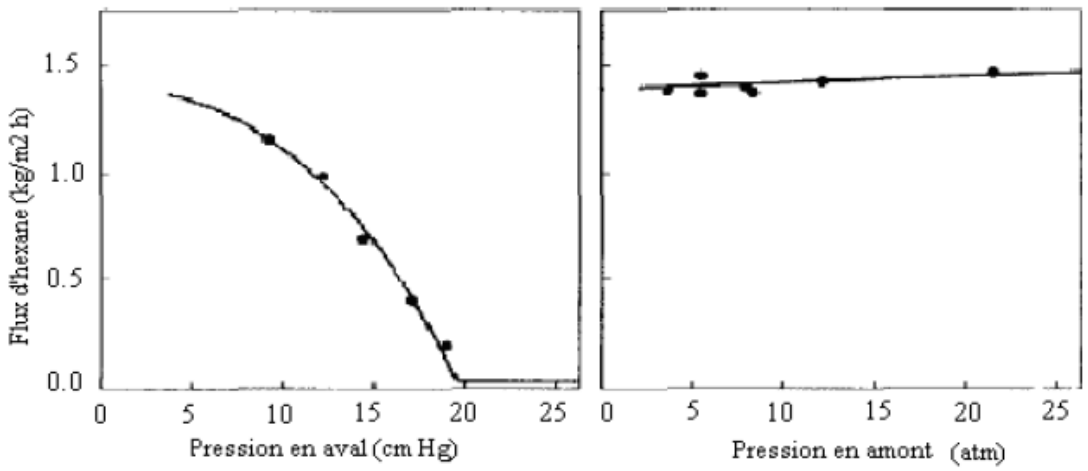


Figure II-5: Effet de la pression en aval et en amont à travers une membrane en élastomère sur le flux d'hexane.

II.7.6.4 Le type de membrane *:*

Le choix de la membrane est un paramètre important, car c'est la différence d'affinité des constituants vis-à-vis de la membrane qui assurera une séparation efficace et une différence de composition importante entre rétentat et perméat.

- **Support de la membrane** (cas de membrane composite)

  L'effet du support poreux ne doit pas être négligé. Bien que celui-ci ne soit pas directement en contact avec le courant d'alimentation, il permet l'évacuation des composés vers la face aval de la membrane et assure la tenue mécanique de la membrane.

- **Épaisseur de la membrane**: La loi de diffusion (loi de Fick) stipule que le flux de matière est, en régime permanent, inversement proportionnel à l'épaisseur du film de diffusion. Le mécanisme de la pervaporation étant de type « solution-diffusion », plus la membrane est fine, plus le flux transmembranaire est important.

- **Le matériau** : La nature chimique du polymère utilisé pour la fabrication de la membrane ainsi que la présence des solvants influents la perméation et la sélectivité. Les membranes contenant des groupements polaires ont une affinité envers les

composés polaires du mélange d'alimentation et vice-versa pour les membranes non polaires.

La stabilité chimique et thermique des films sous les conditions opératoires en présence de la charge a encore une grande influence sur la perméation.

Trois critères sont importants lors de la sélection d'un polymère pour la séparation :

-Grande résistance chimique ;

-Capacité de sorption ;

-Résistance mécanique

- **Les conditions de préparation** : Le transfert de masse à travers une membrane est très influencé par son histoire, concentration en polymère, agent de réticulation.

Un traitement du polymère peut encore influencer les propriétés de PV tel que le taux d'acétylisation de l'alcool polyvinylique ; son augmentation a rendu la membrane plus perméable et moins sélective envers l'éthanol, cela est dû à la substitution partielle des fonctions hydroxyles par des groupes d'acétates connus pour être fortement solvatés par l'éthanol.

Il y a d'autres facteurs qui agissent sur les caractéristiques de PV tels que : le phénomène de polarisation et le gonflement, la polarisation se traduit par la concentration du composé moins solvaté sur la couche limite de la membrane qui obstrue la perméation du constituant désiré.

La méthode la plus utilisée pour réduire ce phénomène et, donc, améliorer le transfert de masse est la création d'une turbulence à la surface de la membrane par l'utilisation d'un distributeur de flux conique par exemple.

Le gonflement abaisse les performances de la membrane, pour ce fait elle doit posséder la propriété de perméabilité et une structure moléculaire rigide résistante au gonflement en même temps, une solution proposée est l'élaboration des membranes composites qui offrent la coexistence de ces deux critères.

II.5.4 La concentration de l'alimentation :

Quand la concentration du composé désiré augmente dans l'alimentation, le gonflement des régions amorphes s'élève encore **(Figure II-6).**

De ce fait, les chaînes polymériques deviennent plus flexibles et donc, diminution de l'énergie nécessaire à la diffusion à travers la membrane ; i.e. augmentation de la perméabilité[2].

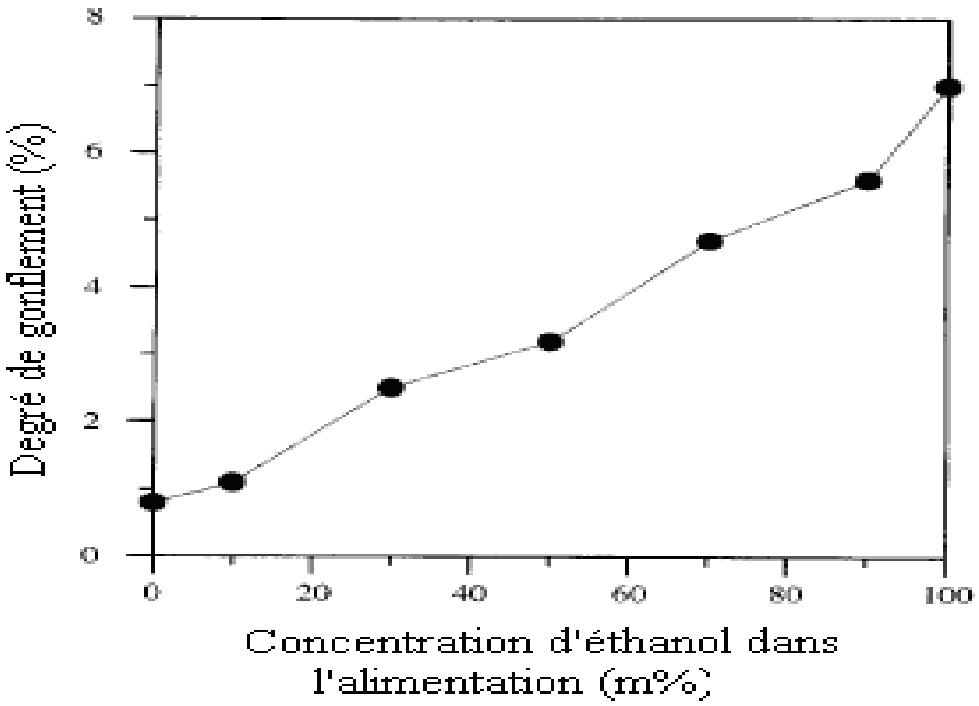


Figure II-6 : Effet de la concentration d'alimentation (eau-éthanol) sur le degré de gonflement à travers une membrane en polyamide.

II.8 Polymères utilisés comme membranes :

Il y'a plusieurs familles de polymères utilisées comme membranes (organique et inorganique) dans la pervaporation,

II.8.1 Membrane organique *:*

On présente ici quelques polymères organiques et leurs propriétés (**voir Tableau II-3**) [12]

Tableau II-3 Principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes organiques de pervaporation

Polymère de la couche active	Propriétés	Applications
-Poly (alcool polyvinylique) PVA	Hydrophile	DS*
-Chitosane (extrait des crustacés	Hydrophile	DS
-Alginate (extrait d'algue	Hydrophile	DS
-Polysulfone PSF	Hydrophobe	DS
-Polyamides PA	Hydrophile	DS
-Polyimides PI	Hydrophile	DS
-Nafion	Hydrophile	DS
-PolyanilinePAni	Hydrophile	DS
-Poly(4-méthyl-1-pentène)TPX	Hydrophobe	RO**
poly(diméthylsiloxane)PDMS	Hydrophobe	RO
-Poly (1-triméthyl silyl-1propyne) TPMSP	Hydrophobe	RO
-Poly (éther-bloc-amide) PEBA	Hydrophobe	RO
-Poly (uréthane) PUR Butadiène	Hydrophobe	RO
-acrylonitrile NBR	Hydrophobe	RO

* DS : Déshydratation de Solvants | ** RO : Récupération d'Organique

II.8.2 Membrane inorganique :

Les membranes minérales sont constituées de matériaux tels que la silice amorphe, divers oxydes (alumine, dioxyde de titane, zircone), carbone et zéolite. Ils sont classés en deux grandes catégories basées sur leur structure, membranes inorganiques poreuses et inorganiques denses (non poreux).

- **Membranes de silice amorphe** :

Les membranes de silice amorphe sont préparées par traitement sol-gel et consistent en un système à trois couches (c'est-à-dire un support préparé à partir de poudre d'α-alumine, d'intermédiaire de γ-alumine couche supérieure de silice de tamisage moléculaire).

Ils peuvent être appliqués dans la séparation de gaz, de l'alumine, de la zircone ou de l'oxyde de titane peuvent être ajoutés à la silice pour augmenter la stabilité du composite dans un environnement à humidité élevée.

La stabilité de la couche de silice doit être augmentée vers la vapeur chaude.

- **Membranes de carbone** :

Les membranes de carbone sont produites par pyrolyse (température - 500-900 ◦C) de polymère des films précurseurs sur un substrat de carbone macroporeux ou un tube support en alumine.

Carbone le tamis moléculaire (CMS) est un candidat prometteur pour la séparation des gaz en termes de séparation et stabilité.

- **Membranes de zéolite :**

La zéolite est une membrane d'alumine-silicate cristalline microporeuse avec une taille de pore uniforme. Ilse forme sur support poreux par synthèse hydrothermale.

Il peut séparer les molécules en fonction de leur : taille, forme, polarité et leur degré d'instauration.

La majorité des membranes de zéolite sont de type MFI (type ZSM-5) et de type FAU.

Les membranes inorganiques jouent un rôle important dans la séparation des gaz, mais leur coût extrêmement élevé limite leurs applications à très petite échelle.

Les zéolithes et le carbone appartiennent aux tamis moléculaires et sont plus sélectifs que les polymères pour des composants de gaz spécifiques en raison à l'importante contribution de la sélectivité entropique à la sélectivité globale.

Cependant, certaines des limitations considérables des membranes inorganiques sont la difficulté à produire films minces sans défaut et coût de fabrication pour le premier, faible résistance à l'empoisonnement et stabilité pour ce dernier. [10]

II.9 Conclusion :

La pervaporation est un procédé qui permet de fractionner les mélanges liquides en les vaporisant partiellement à travers une membrane dense placée à leur surface.

Le transport de matière est assuré en maintenant la face aval de la membrane sous basse pression ou en la balayant par un courant de gaz.

Ce procédé permet successivement d'intervenir un partage au niveau de l'interface amont, une diffusion transmembranaire et une désorption aval.

La composition du perméat ainsi que celle de l'extrait dépendent donc de la nature du matériau permsélectif utilisé et peut être très différente de celle de la vapeur mixte que l'on obtiendrait après un simple équilibre liquide-vapeur.

La pervaporation permet donc de fractionner les azéotropes et entre en compétition directe avec la distillation extractive et la distillation par entraînement.

Après avoir exposé les principes de celle technique, on tentera d'en faire l'évaluation des différents travaux réalisés sur le mélange éthanol-eau pris comme modèle de séparation [11].

III Etude de la permsélectivité des membranes de pervaporation :

III.1 Introduction :

Cette partie est consacrée à une étude bibliographique concernant les avancés dans la séparation des mélanges liquides organiques-aqueux par le procédé membranaire de pervaporation.

Nous intéressons dans ce travail à l'aspect matériau polymérique filmogène et son impact sur les performances de séparation de mélanges organiques-aqueux en termes de flux transmembranaire et facteur de séparation en prenant le mélange éthanol-eau comme modèle.

Dans le but d'avoir une banque de données sur le procédé de pervaporation au niveau du laboratoire LME de Médéa, nous avons collecté des centaines de travaux publiés dans ce domaine.

Nous avons retenu uniquement les données contenant le flux de pervaporation et le facteur de sélectivité concernant le mélange éthanol-eau, avec toutes ces proportions, et les conditions de pervaporation (**voir Tableau III-1**).

Nous avons constaté à travers cette étude bibliographique que :

- Les travaux tournent autour du choix de la membrane qui est une étape importante et dépend des interactions qu'elle présente avec les espèces du mélange d'alimentation.
- La séparation d'un mélange sera d'autant plus aisée que les constituants auront des propriétés physico-chimiques différentes entre eux, c'est le cas notamment de la séparation de composés hydrophiles/hydrophobes ou polaires/apolaires.
- Les membranes citées utilisées industrielles dans le procédé de pervaporation ont généralement une structure souvent multicouche, cependant, des membranes autosupportées, c'est-à-dire entièrement constituées de la même couche, sont développées à l'échelle du laboratoire.
- Pour maximiser le flux transmembranaire, l'épaisseur de la couche active doit être minimisée, ce qui diminue la résistance mécanique de la membrane.
- La couche supérieure, aussi appelée « couche active », est commune à toutes les membranes et assure la séparation.
- La nature de cette couche, son épaisseur ainsi que sa fonction sont très variables.
- Une deuxième couche de support, constituée du « support poreux », généralement de type microporeux, ayant pour fonction d'assurer la résistance mécanique de la membrane.

- Le choix du support poreux dépend de sa complémentarité avec la couche active ainsi que de ses propriétés mécaniques.
- Les membranes composites où les couches sont de nature différente et les membranes asymétriques où les couches sont de même nature mais de structure différente : leur porosité augmente continuellement de la face amont (fine peau dense) à la face aval (porosité élevée).
- Les membranes composites présentent l'intérêt de permettre l'association d'une fine couche dense polymère à haute valeur ajoutée et d'un support poreux généralement peu cher. **[12]**

Tableau III-1 Performances de séparation des membranes utilisées dans le procédé de séparation du mélange eau éthanol.

Membrane	Composition	Température (°C)	Flux/kg ($m^{-2}h^{-1}T$)	f_{sep}(éthanol/eau)	Référence
GO/PECS	95/5	50	0.286	0.0025	[13]
GO-ceramic	90/10	70	1.3	0.004	
GO-EDA/CA	90/10	80	2.297	0.0005	
GO/silane-Al_2O_3	95/5	40	0.46186	0.076	
GE/GO	80/20	77	2.275	0.0033	
TGOm	3/97	30	14	0.1	
GO-GTA	85/15	60	1	0.014	
TU-GOF	90/10	50	0.55	0.0001	
CG-PT	90/10	70	3.914	0.0017	
SA-PEGDA-GO	90/10	70	2.4	0.0020	
CaGO	85/15	70	1.2	0.0017	
SA-rGO/PAN	90/10	76	1.699	0.0006	
GOF/PVA	90/10	70	0.3	0.0030	
SA-PSBMA-GO	90/10	77	2.14	0.0007	
SA-CG	90/10	70	2.5	0.0003	
SA-GOQDs	90/10	77	2.432	0.0008	
PIM/rGO-OA	5/95	65	-	0.1960	
PIM	5/95	65	-	0.3225	
PA (BHTDA-BATB)	90/10	-	0.282	0.037	[14]
PA (BHTDA-BDTB)	90/10		0.325	0.066	
PA (BHTDA-DBAPB)	90/10		0.255	0.007	
PA (PI-2080)	90/10		0.19	0.025	
BTDA-ODA (0.05µm	90/10		0.088	0.003	
BTDA-ODA (20µM)	90/10		0.002	0.0008	
PMDA-ODA	90/10		0.004	0.0001	
ODPA-PI	90/10		0.213	0.17	
BPDA-PI	90/10		0.27	0.085	
SDPA-PI	90/10		0.318	0.01	
6FDA-PI	90/10		0.332	0.22	
BPDA-ODA/DABA	90/10	75	0.02	0.0006	[15]
PI2080 polymide	96/4	60	1.0	0.0011	
Interfacial Polymirization/Thermal Imidizationfrompoly(amic methyl ester)	90/10	40	1.7	0.0041	
BTDA/ODA By vapor deposition and polymerisation	96/4	25	0.04	0.0007	
PMDA/ODA	93/7	60	0.2	0.0012	
Chitosan supported by	90/10	60	0.4	0.0001	

cellulose acetate					
Alginate support by PVDF-chitosan	96/4	50	0.1	0.0454	
PSF	90/10	25	0.2	0.0418	
Octamethyltrisiloxane grafted on cellulose	90/10	25	6.2	0.1960	
Chitosan crosslinked by sulphuric acid supported by PES	95/5	80	0.6	0.0028	
BTDA/PDMS with ODA	10/90	87	0.5	0.6666	
BTDA/PDMS Without ODA	10/90	88	0.3	0.416	
BTDA/PDMS Without ODA	10/90	20	0.2	0.1333	
6FDA/MDMS-MDMS	10/90	40	1.9	0.1666	
PMDA/MDMS-MDMS	10/90	40	0.56	0.1	
PDMS	7/93	22	0.03	0.1369	[15]
T2		25	0.15	4.6	[2]
T2		25	1.29	1	
T2		50	0.31	7 .62	
T2		50	2.59	1	
T2		37.5	0.75	4.8	
T2		37.5	2	1	
T2		25	0.7	2.18	
T2		50	1.2	1.4	
T4		25	0.32	7.71	
T4		25	1.28	1	
T4		50	2	3,2	
T4		50	3.44	1	
T4		37.5	0.98	4.03	
P900		25	0.37	4.6	
P900		25	1.1	1	
P900		50	0.6	3.93	
P900		50	2.92	1	
P900		37.5	1.44	0,96	
Regenrated cellulose	50/50	45	2.060	0.2	
Cellulose acetate	96/4	60	0.2	0.1694	
Teflon-g-Polyvinylpyrrolidone	96/4	25	2.2	0.3448	
Perfluorinated polymer on pan support	98.7/1.3	50	16.5	0.0025	
Nafion-H^+	96/4	70	5	0.4	

Polyacrylonitricle-polyvinylprrolidine	96/4	20	2.2	0.3125	[16]
Poly(malmeimide-co-acrylonitrile)	85/15	15	0.008	0.0303	
Poly(acrylic acid-co-acrylonitrile)	82/18	15	0.013	0.0011	
Polystrene	96/4	40	0.005	0.0099	
Poly(vinylchloride)	96/4	40	0.003	0.0158	
ALginicacid	96/4	40	0.048	0.1136	
Chitosan	96/4	40	0.004	0.0004	
Chitosanacetatesalt	96/4	40	0.002	0.0003	
Chitosan /glutaraldehyde	96/4	40	0.007	0.004	
PVA/25% TEOS,annealed at 160°C	85/15	40	0.005	0.003	
PVA/25% TEOS annealed at 130 °C	85/15	40	0.004	0.0025	
None	95.4/4.6	75	0.247	0.004	
Amicacid to imide	70/30	45	0.2	0.001	
Citricacid	70/30	30	0.495	0.0125	
PAA	50/50	75	2.8	0.0166	
PVA/GA containing PAA/EG ipns	95/5	50	0.26	0.02	
Fumaricacid	80/20	20	1.511	0.005	
Glutaraldehyde	90/10	30	0.5	0.006	
TEOS (160 ◦C)	85/15	40	0.05	0.003	
TEOS (130 ◦C)	85/15	40	0.04	0.0011	
PEG blend and TEOS	85/15	50	0.046	0.0033	
No PEG	85/15	50	0.5	0.0062	
Poly(acrylic acid) copolymer and TEOS	85/15	40	0.018	0.004	
-aminopropyl-triethoxysilane	95/5	50	0.036	0.001	
Sulphatedzirconia	95/5	50	0.01	0.0038	
GA crosslinked	96/4	40	0.004	0.0004	
Uncrosslinked			0.007	0.0049	
Acetatesalt			0.002	0.0003	
Phosphorylated	90/10	70	0.18	0.0018	
Acetatesalt			0.142	0.0041	
Sulphonated& GA			0.52	0.0006	
Carboxymethylated			0.36	0.0007	
Carboxyethylated			0.3	0.0033	
Cyanoethylated			0.8	0.0192	

Hydroxyethylcellulose 50% blend	90/10	60	0.112	0.0953	
10% 3-aminopropyl-triethoxysilane	85/15	50	0.887	0.0016	
Uncrosslinked	85/15	50	0.275	0.005	
99% deacetylated	95/5	70	0.84	0.1851	
99% deacetylated	95.6/4.4	40	0.065	0.0588	
73% deacetylated	92/8	35	0.006	0.0008	
Crosslinkedwith GA	90/10/ 50/50	40		0.0005	
98% deacetylated-HOAc	90/10	60	0.4	0.0081	
98% deacetylated-HCl	90/10	60	0.21	0.0016	
98% deacetylated-H2SO4	90/10	60	0.16	0.0009	
98% deacetylated-non-ionised	90/10	60	0.35	0.0277	[16]
PVA/7 wt% sulphosuccinicacid	90/10	70	0.3	0.0057	
PVA/5 wt% Li+ Sulphosuccinate	90/10	50	0.18	0.022	
Quaternised poly(acrylo-nitrile-co-3-N ,N-dimethyl-aminopropyl acrylamide)	90/10	30	0.059	6.66*10^ --	
Cationic PVA*	95.4/4.6	75	0.216	0.0023	
Anionic PVA*	95.4/4.6	75	0.632	0.0040	
Unmodified PVA	95.4/4.6	40	0.247	0.0013	
Cationic PVA/GA†	96/4	40	0.089	0.0014	
Anionic PVA/GA†	96/4	40	0.086	0.0011	
PVA/GA†	96/4	40	0.189	0.0029	
PVA/GA acrylicacid	96/4	40	0.135	0.0714	
Plasma graft	96/4	60	0.144	0.1190	
Unmodified PVA	96/4	15	0.091	0.0666	
PVA/9% acrylicacidgraft	90/10	15	0.007	0.00125	
PVA/sericinblend	91.5/8.5	50	0.07	0.0111	
Nafion-H+	96/4	70	5	0.4	
Nafion-Na+	96/4	70	0.5	1.5	
Nafion-K+	96/4	70	0.2	0.1020	
Nafion-N(CH3)3	96/4	70	0.34	0.0952	
Alginicacid	90/10	60	1.3	0.0526	
Li+ alginate	90/10	60	0.1	0.0877	

Na+ alginate	90/10	60	0.21	0.086	
K+ alginate	90/10	60	0.55	0.086	
Rb+ alginate	90/10	60	0.75	0.086	
Cs+ alginate	90/10	60	1.03	0.1	
Na+ alginate-PVA blend	90/10	45	0.38	0.002	
Anion exchanger-SCN−	85/15	60	0.47	0.026	
Sulphonated PE-H+	84/16	26	1.36	0.38	
Sulphonated PE-Na+	84/16	26	0.08	0.0014	
PVC/dithiocarbamate-Cu++	80/40	25	0.02	0.015	
Polyamide sulphonate-Na+	80/20	60	0.16	0.76	[16]
Polyamide sulphonate-K+	80/20	60	0.23	0.47	
Polyamide sulphonate-Cs+	80/20	60	0.011	0.71	
Polyamide sulphonate-NEt4+	80/20	60	0.018	0.66	
Polyamide sulphonate-PEI+	80/20	60	0.014	0.09	
Nafion-H+	96/4	70	5	0.4	
Cellulose-SO3 −Na+ and polyDADMAC, branched	84/16	50	4.9	0.008	
K+ acrylate graft on poly(vinyl fluoride)	80/20	70	4.7	0.006	
PEI/PAA on RO membrane	90/10	70	4.05	0.0009	
Cellulose-SO3 −Na+ and polyDADMAC, linear	84/16	50	3.2	0.0071	
K+ acrylate graft on PAN	80/20	70	3	0.002	
PolyDADMAC/Na+ CMC on UF membrane	90/10	75	3	0.001	
Quaternised poly(acrylo-nitrile-co-3-N ,N-dimethyl-aminopropyl acrylamide)	90/10	30	0.01	0.066	
Metal alginate salts (Na+, K+, Rb+, Li+ or	90/10	60	0.1-1.03	0.086-0.1	

Cs+)					
Chitosan/50% blendwithhydroxyethylcellulose	90/10	60	0.112	0.0953	
PVC/dithiocarbamate-Cu++	20/80	25	0.103	0.0002	
Chitosanacetate	96/4	40	0.002	0.0003	
(TETA-TMC)(BAE-SCC)/ePAN	90/10	30		0.0010	
SCC-DAPE/Mpan	90/10	30	0.678	0.0007	
MTH-TMC/ Mpan	90/10	25	2.191	0.0007	
TETA-TMC/ mPAN	90/10	25	1.296	0.0004	
PCS-3-3	90/10	30	0.440	0.0002	
CS-PAA/PSF	95/5	30	0.132	0.0003	
(TETA-TMC) (BAE-SCC)/Epan	90/10	70	13.891	0.0002	
K+ acrylate graft/ PAN	80/20	70	0.300	0.002	[17]
PERVAP 2210	80/20	80	1.671	0.004	
CS-CMCNA/PSF	90/10	70	1.140	0.0009	
HA/CS/PAN	90/10	80	1.447	0.001	
CS-CP/PAN	90/10	80	1.247	0.003	
GACS/PCP/PAN	90/10	80	1.390	0.0007	
PTFE	2/98	30	0.102	0.102	
CA	5/95	40	1.14	1.14	
PA	4/96	45	1.850	0.118	
CA	5/95	40	1.300	0.118	
PS	5/95	42	1.440	0.150	
PS	8/92	50	0.265	0.156	
PS	4/96	45	1.600	0.2	
PVDF	10/90	-	8	0.455	
CA	3/97	50	2.8	1	
Silicalite-1	77/23	22	-	0.0169	
Silicalite-1	65/35	50	-	0.0232	
Silicalite-1	77/23	22	0.150	0.0270	
Silicalite-1	50/50	50	-	0.0341	
Zeolite	60/40	22.5	0.051	0.0606	
USY	50/50	30	0.610	0.0621	
Nano-sied Silicalite-1	30/70	35	-	0.0636	
ZSM—5	50/50	30	0.460	0.0714	
Silicate Polyphosphaazen	30/70	35	0.350	0.1	

nanotubes (PZSNTs)					[18]
Carbon black	10/90	35	-	0.111	
Fumedsilica	20/80	40	-	0.143	
Commerciallyavailablesilicalitezeolite fillers (CBV 3002	30/70	41	0.151	0.182	
ALPO-5	50/50	30	0.200	0.192	
ZSM-5	30/70	35	0.2500	0.2	
Silicalite-1	15/75	41	0.170	0.208	
Zeolite Y	30/70	35	0.750	0.222	
Cu^{II}_2 $(bza)_4(pyz)_n$	3/97	25	0.023	0.435	
P900	10/90	40	0.56	0.286	[19]
PD5000	10/90	40	0.56	0.094	
F900	10/90	40	1.91	0.166	
FD5000	10/90	40	2.46	0.194	
P900	50/50	40	1.13	0.555	
PD5000	50/50	40	1.1	0.294	
F900	50/50	40	2.12	0.277	
FD5000	50/50	40	3.15	0.344	
Chitosan modified with maleic anhydride and cross-linked with GA		50	0.24	0.001	[20]
Chitosan/HEC cross-linked with GA		60	0.11	0.0953	
Chitosan/HEC supported over cellulose acetate cross-linked with GA		60	0.42	0.00018	
Chitosan/PAA heattreated		30	0.03	0.00045	
Chitosan supported over PESF cross-linked with H2SO4		80	1.6	0.005	
Chitosan/PVA (80:20) cross-linked with UFS solution		30	0.113	0.0555	
Chitosan supported over PTFE cross-linked with GPTMS		25	0.41	0.00067	
Polyelectrolyte complex of λ-carrageenan (λ-CAR) and chitosan		40	1.13	0.00197	
Cross-linked and heat		25	9.407	0.00019	

treatedPVA/Chitosan					
Chitosan/poly (sodium vinyl-sulfonate)		70	1.98	0.01	
PVA, PAA cross-linked with Amic acid	95/5	50	0.26	0.02	
PVA, PAAM cross-linked with Amic acid	95/5	75	0.06	0.00024	
PVA/Sericine (50:50) cross-linked with Dimethylolurea	90/10	50	0.07	0.0076	
PVA/allyl alcohol/plasma grafted	Azeo	60	0.04	0.009	
PVA/g-C3N4	90/10	75	6.332	0.032	

Pour analyser les données de pervaporation en termes de flux et de sélectivité nous avons projeté dans **la Figure III-1** le facteur de séparation en fonction du flux total de pervaporation en échelle logarithmique pour clairement visualiser la tendance.

On observe que le facteur de sélectivité ne dépasse pas 10. De même le flux de pervaporation est inférieur à 20 kg/m^{2}h.

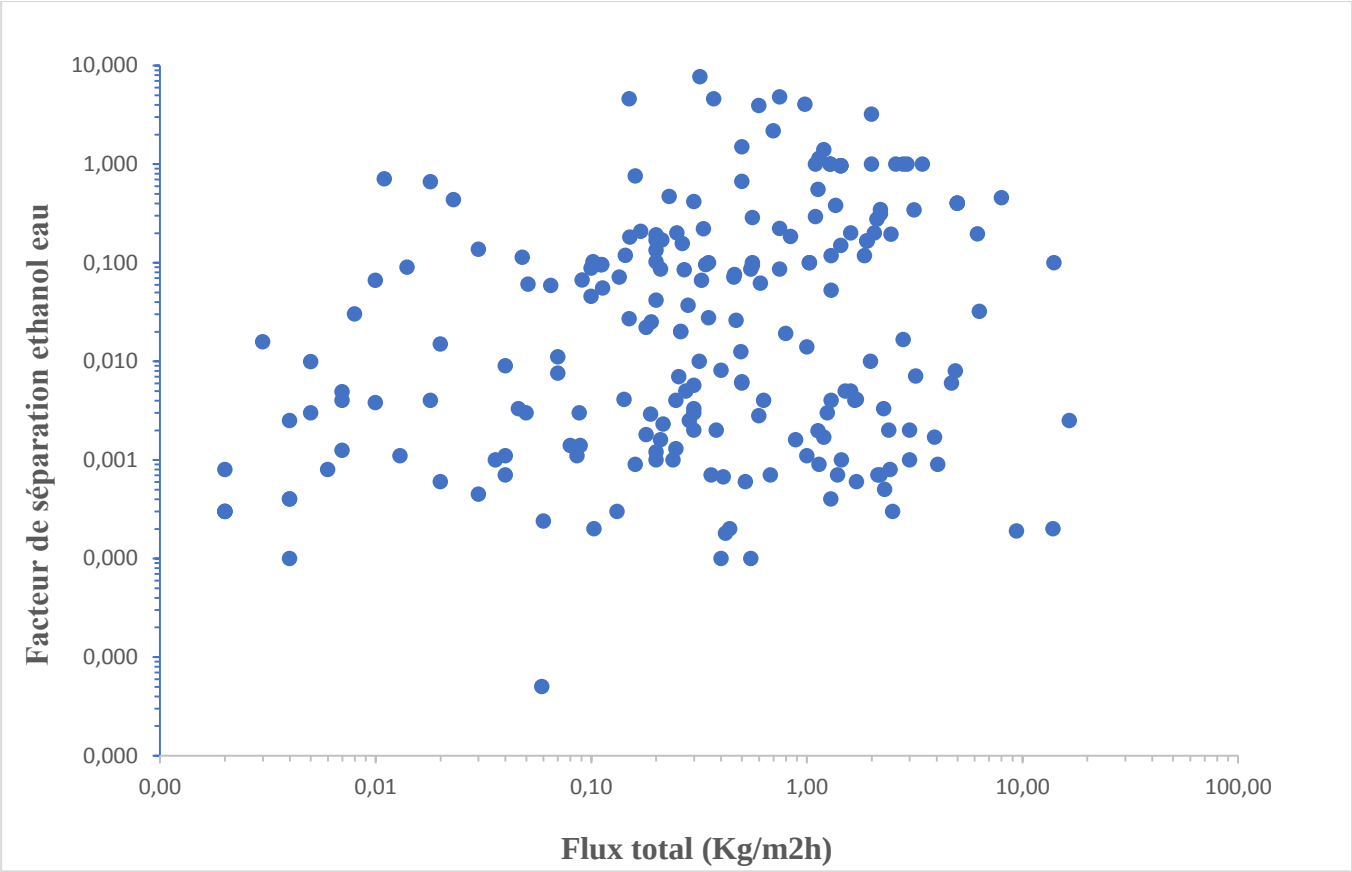


Figure III-1 Performances de pervaporation des matériaux filmogènes pour la séparation du mélange éthanol-eau.

Nous constatons des valeurs de facteur de séparation supérieure et inférieure à 1.

Donc, les matériaux filmogène collectés sont scindés en deux catégories : des membranes hydrophobes et hydrophiles. Ainsi, nous allons diviser ces données en deux parties selon f_{sep}.

III.2 Séparation éthanol-eau :

Les membranes hydrophobes où f_{sep}ethaol-eau>1 sont favorables pour séparer les composés organiques du milieu aqueux.

Elles servent surtout à récupérer les COVs à partir des flux aqueux dans les procédés de traitements des eaux.

La **Figure III-2** montre la permsélective des matériaux filmogènes publiés.

Le flux de perméation ne dépasse pas 4kg/m^{2}h et des sélectivités qui ne dépassent pas 8. On observe aussi la relation de Robeson pour les gaz reste applicable pour ces matériaux : la sélectivité diminue quand le flux de perméation augmente et on observe bien une limite supérieur (uperband) voir la droite en rouge.

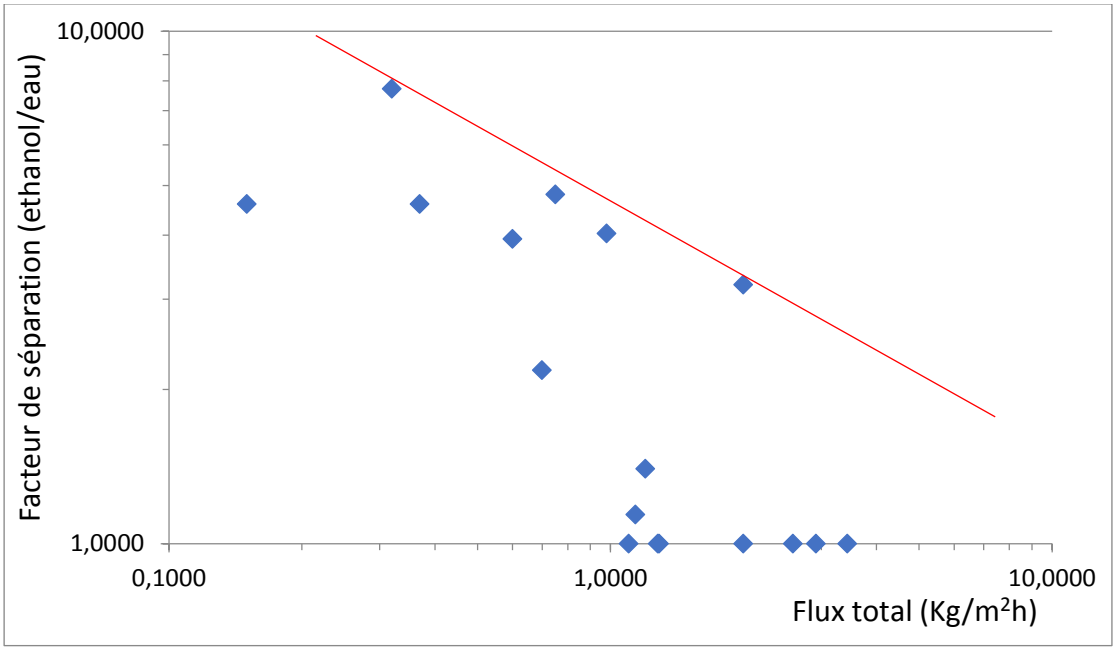


Figure III-2 : Permselectivité des membranes hydrophobes dans le procédé de pervaporation éthanol-eau

III.3 Séparation eau- éthanol :

Les membranes hydrophiles sont surtout utilisées dans la déshydratation des solvants organiques.

Dans **la Figure III-3** nous avons projeté la permsélectivité des membranes hydrophyles qui laisse passer l'eau et rejette l'éthanol.

Là on observe des flux supérieurs allant jusqu'à 17 kg/m^{2}h et des facteurs de séparation allant jusqu'à 10000.

Cela est dû au phénomène de cinétique diffusion qui est prédominante en raison de la différence de taille des deux molécules pénétrantes eau et éthanol qui sont de l'ordre de 0.27 et 0.44 nm respectivement.

Plus la molécule est petite de taille plus elle traverse facilement la membrane.

On peut avancer que pour ces membranes hydrophiles l'absence du phénomène de couplement observé dans le cas des membranes hydrophobes où la sorption de l'étahnol favorise le passage de l'eau à travers la membrane ce qui diminue la sélectivité quand le flux augmente.

Pour ces membranes hydrophobes, on n'observe pas de limite supérieure comme le cas des membranes hydrophobes.

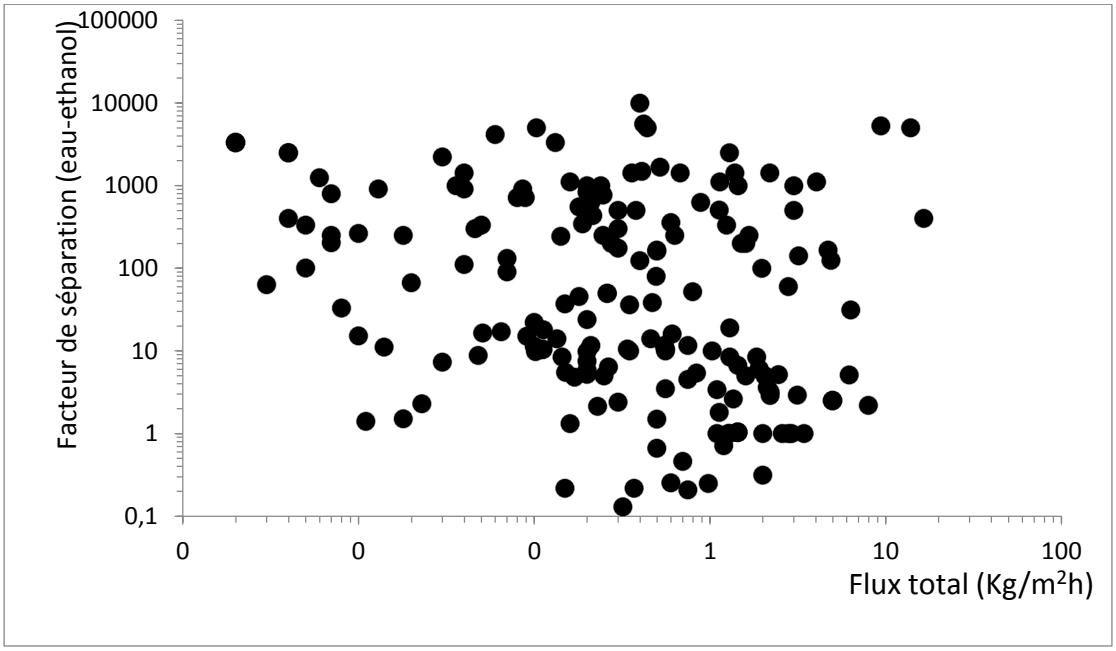


Figure III-3 Permselectivité des membranes hydrophiles dans le procédé de pervaporation éthanol-eau

Conclusion général

L'étude bibliographique menée dans ce travail a permis de collecter un nombre important de données de persélectivités en termes de matériaux polymériques, organiques inorganiques et hybrides publiés sur leur utilisation comme membrane de pervaporation pour la séparation du mélange éthanol-eau.

Nous avons constaté à travers cette étude bibliographique que :

- Les travaux tournent autour du choix de la membrane qui dépend des interactions qu'elle présente avec les espèces pénétrantes.
- La séparation d'un mélange sera d'autant plus aisée que les constituants auront des propriétés physico-chimiques semblable à la membrane, c'est le cas notamment de la séparation de composés hydrophiles/hydrophobes ou polaires/apolaires.
- Pour maximiser le flux transmembranaire, l'épaisseur de la couche active doit être minimisée, ce qui diminue la résistance mécanique de la membrane.

L'analyse des données de permsélectivité des membranes en termes de flux et sélectivité a permet de diviser ces matériaux en deux catégories : les matériaux organophiles et hydrophiles. Les organophiles laissent passer préférentiellement l'éthanol et rejettent partiellement l'eau.

Ces matériaux organophiles présentent des flux de perméation maximale ne dépassant pas 8 kg/m^2h et des sélectivités inférieures à 10 avec une limite supérieure de permsélectivité où la sélectivité diminue quand le flux augmente. Par contre les membranes hydrophobes présentent des flux supérieurs à 10 et ne dépasse pas 17 kg/m^2h et des sélectivités dépassant 10000 sans aucun couplage des constituants traversant la membrane.

Il reste à trouver des relations étroite entre la structure de ces membranes collectées et les données de permsélectivités en utilsant par exemple les réseaux de neuronnes.

Références

1-J.NKONGO DIM, « Les polymères dans l'industrie », Mémoire, Université de Douala-Cameroun, 2005.

2-S.Boudergua, «Optimisation Des Conditions De Pervaporation Par Des Membranes En PDMS En Utilisant Les Plans D'expériences», Mémoire de Magister, 2010

3-Y. Zhao, « Chimie des polymères", Université de Sherbrooke faculté des sciences département de chimie.CHM 504

4 -Y. Bendahma, « Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques», 2001

5-A.boudet, « Les polymères : leurs structures et leurs propriétés », article, 2005

6-Z.Boujnane. « Chimie moléculaire. Synthèse Des Membranes A Base De Polymère Et D'argile", Mémoire En Master, Tlemcen, 2018

7 -T.ROCCA, « Développement du Procédé de Pervaporation : Application à la Régénération de Solvants », thèse Marseille France 2019.

8 - M-Odile David, « Etudes expérimentales, modélisation et mise au Point de membranes catalytiques et séparatrices», thèse présentée pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'INPL, Spécialité : Génie des Procédés, le 11 Octobre 1991.

9 -R.GREF, « Fractionnement par pervaporation de mélanges liquides hydro organiques partiellement miscibles », thèse Université de Lorraine *1991*.

10- M.Bozorg, «Optimisation of membrane processus architecture», thèse de doctorat, Université de Lorrain le, 6 décembre 1019.

11 -J. Neel, R. Clément, « La pervaporation : Un nouveau procédé de fractionnement des mélanges liquides », journal de Transfert de matière et hydrodynamique dans les procédés de séparation par membranes, Transfert de matière et hydrodynamique dans les procédés de séparation par membranes, 20 et 21 novembre 1985.

12-C. Servel, « Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation », https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751241Submitted on 29 Mar 2018.

13-K.Guan,G.Hideto,M.WanqinJin. «Graphene-based membranes for pervaporation processes». 2020

14-L.Chi-Lan, L.Kueir-Rarn. «Dehydration of ethanol /water mixtures by pervaporation using soluble polyimide membranes».2006

15 -L.Lanying, Y.Wang, SH. Tai-Shung, Q. Xiang Yi, L. Jun-Yih. «Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation».2009

16- B. Bolto, M. Hoang, ZongliXie. « A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation». 2011

17-H. Wei-Song, L. Cheng-Lee, A. Quanfu, M.De Guzman, T. Jung Shen , Yun-Hsuan Huang , K. Chien Chang, T. Chi-Hui, H. Chien-Chieh, L. Kueir-Rarn. «A study on high-performance composite membranes comprising heterogeneous polyamide layers on an electrospun substrate for ethanol dehydration».2011

18- P. Peng, SH. Baoli, L.Yongqiang, « A Review of Membrane Materials for Ethanol Recovery by Pervaporation », Polymer Membrane Laboratory, College of Science, Northeast Forestry University, Harbin, China, 18 Jan 2011.

19- M. Krea, D. Roizard, M. Moulai, D. Sacco, « New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation, Journal of Membrane », Science 241 (2004) 55–64

20- M.S. Jyothia, R. KakarlaRaghava,K. Soontarapaa, S. Naveenc, Anjanapura V. Raghuc, V.RaghavendraKulkarnid, D.P. Suhase, P. NagarajShettif, N. MallikarjunaNadagoudag, M. TejrajAminabhavih, « Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation », Journal of Environmental Management,2006