

# Développement de membranes de pervaporation pour l'extraction de composés organiques volatils en solution aqueuse

Ing. J. SCHRUYERS  
Dr Ir S. PIRARD

GRAMME – Liège

*Cet article détaille le développement d'une méthode permettant d'étudier la cinétique d'extraction du toluène dans l'eau par une membrane. Les mesures ont été effectuées par spectroscopie UV-Vis. Le but de cet article est de comparer le coefficient de partage d'une membrane de référence avec celui d'une membrane synthétisée par le procédé sol-gel pour une solution de concentration en toluène égale à 200 ppm.*

*Mots-clefs : toluène, membrane, extraction, sol-gel, spectroscopie UV-Vis*

*This article describes the development of a method to study the kinetics of extraction of toluene in water by a membrane. Measurements were made using UV-Vis spectroscopy. The goal behind this article is to compare the partition coefficient of a toluene solution whose concentration is equal to 200 ppm, for a reference membrane with that of a membrane synthesized by the sol-gel process.*

*Keywords : toluene, membrane, extraction, sol-gel, UV-Vis spectroscopy*

## 1. Introduction

L'accroissement des activités humaines et industrielles, en parallèle d'une démographie toujours en hausse, est une source d'émission de substances chimiques toujours plus nombreuses et complexes dans l'environnement. En particulier, la dégradation des ressources en eau est devenue un enjeu crucial de notre société. En effet, en Belgique, l'eau qui est fournie par le réseau public provient pour environ 70 % de captages souterrains. La présence de polluants dans ces ressources entraîne des risques non seulement pour la santé humaine, mais également pour les écosystèmes.

Le benzène et ses dérivés (toluène, éthylbenzène et xylènes), connus collectivement comme étant les BTEX, sont parmi les polluants les plus toxiques. Les BTEX sont des composés organiques volatils provenant du raffinage du pétrole. On les retrouve dans les carburants (essence, diesel, etc.) et ils sont toujours utilisés dans certaines industries comme solvants (peintures, déodorants) ou réactifs. Une exposition aux BTEX peut provoquer des effets nocifs sur la santé humaine (lésions neurobiologiques, respiratoires ou génétiques) et pour l'environnement aquatique. Le benzène a notamment été classé substance cancérigène. Ainsi, les réglementations autour de la durée et du niveau d'exposition aux BTEX sont de plus en plus précises, obligeant les industriels à contrôler la qualité de leurs solvants et réactifs, ainsi que les collectivités territoriales à doser la présence de BTEX dans les eaux ou sols contaminés. On peut également citer les solvants halogénés, et en particulier les solvants chlorés (chloroforme, DCM, etc.), utilisés en abondance dans l'industrie chimique et désormais soumis à de strictes réglementations.

À l'heure actuelle, les mesures de concentration en polluants dans les eaux sont réalisées de manière discontinue en prélevant ponctuellement des échantillons qui sont ensuite analysés par des techniques très sensibles, mais également très coûteuses, encombrantes, énergivores et caractérisées par un long temps de réponse. Par conséquent, ces techniques ne sont pas adaptées à une mesure en continu de la concentration en polluants. Dans ce contexte, il y a un besoin croissant de disposer de moyens et d'outils techniques opérationnels visant à assurer le monitoring, la surveillance et le contrôle des concentrations de ces matières polluantes dans les eaux, depuis l'aval direct des émetteurs connus ou supposés jusqu'aux récepteurs exposés. La détection en temps réel d'un flux de polluant constituerait donc un avantage important pour limiter la pollution des eaux par une analyse préliminaire aux techniques classiques, analyse moins coûteuse et ayant une empreinte énergétique et environnementale faible.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet visant à l'élaboration d'une sonde permettant de mesurer en continu les concentrations en composés organiques volatils dans les eaux souterraines, en particulier les composés BTEX. Le système est basé sur un capteur à fibre optique muni d'une membrane permettant d'extraire et de concentrer les polluants de l'eau, augmentant ainsi la sensibilité du capteur. L'ensemble du système repose donc sur la synthèse d'une membrane adaptée au revêtement de la fibre optique. L'affinité envers les polluants organiques et le caractère hydrophobe de la membrane sont des paramètres clés pour d'une part effectuer une extraction sélective de ces composés, et d'autre part pour éviter que le signal subisse l'influence de l'eau.

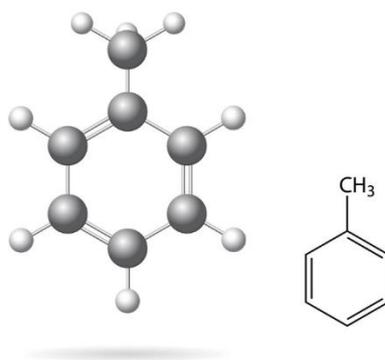


Figure 1 : Structure du toluène, le polluant aromatique de la classe des BTEX étudié dans le cadre de ce travail. (Source : [www.vectorstock.com](http://www.vectorstock.com))

Cet article détaille l'étude cinétique de l'extraction d'un polluant organique aromatique cible dissous dans l'eau. Le toluène, dont la structure est représentée sur la figure 1 a été choisi comme marqueur des BTEX.

L'objectif de ce travail est de développer une membrane innovante pour l'adsorption du toluène par le procédé sol-gel. Les performances de cette membrane seront comparées aux performances d'une membrane de référence obtenue à partir d'un kit commercial, en termes de coefficient de partage et de vitesse d'adsorption.

## 2. Dispositif expérimental

La spectroscopie UV-Vis a été utilisée pour étudier la cinétique d'extraction du toluène par une membrane. Cette technique permet l'identification et la quantification de composés par l'absorption de lumière UV et/ou de lumière visible.

La quantification de la concentration du composé à analyser est réalisée à l'aide de la loi de Beer-Lambert qui exprime la proportionnalité entre l'absorbance du signal à une longueur d'onde donnée et la concentration du composé en solution [1]:

$$A = \varepsilon_{\lambda} l C$$

où  $A$  est l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\varepsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'extinction du composé à cette même longueur d'onde (en  $M^{-1}.cm^{-1}$ ),  $l$  est le chemin optique (en cm), et  $C$  est la concentration de l'analyte dans la solution (en M).

Concrètement, ce que l'appareil mesure est la transmittance  $T$ , c'est-à-dire le rapport de l'intensité lumineuse reçue (après le passage par l'échantillon) sur l'intensité lumineuse envoyée (avant le passage par l'échantillon). L'absorbance est ensuite calculée à partir de l'équation suivante :

$$A = -\log T$$

Les échantillons sont contenus dans des cellules d'absorption traversées par le faisceau lumineux, appelées cuvettes. Ces cuvettes, de section le plus souvent carrée, sont construites dans un matériau transparent à toutes les longueurs d'onde utilisées lors de l'analyse (pour éviter les interactions parasites). Elles sont généralement en plastique ou en verre pour travailler avec la lumière visible, et en quartz pour travailler dans une gamme de longueurs d'onde étendue à la lumière UV. Le chemin optique  $l$  est ainsi l'épaisseur de la cuvette traversée par le faisceau de lumière de longueur d'onde  $\lambda$ .

Le coefficient d'extinction  $\varepsilon$  représente quant à lui la capacité d'un composé en solution à absorber la lumière. C'est une propriété intrinsèque au composé. En effet, comme montré par la loi de Beer-Lambert, il est indépendant de la concentration du composé dans la solution et de l'épaisseur traversée par la lumière. En revanche, il dépend de la nature du solvant, de la longueur d'onde et de la température.

La figure 2 présente les différents composants du montage expérimental utilisé pour mesurer la concentration en toluène dans la solution aqueuse.

Ce montage servira à établir la droite d'étalonnage et à réaliser l'étude de la cinétique d'extraction de toluène par une membrane dans l'eau, en suivant l'évolution au cours du temps de la concentration en toluène d'une solution mise au contact avec une membrane. On pourra ainsi déterminer le moment où la membrane aura atteint la saturation et évaluer ses performances en termes de cinétique et de capacité d'extraction.

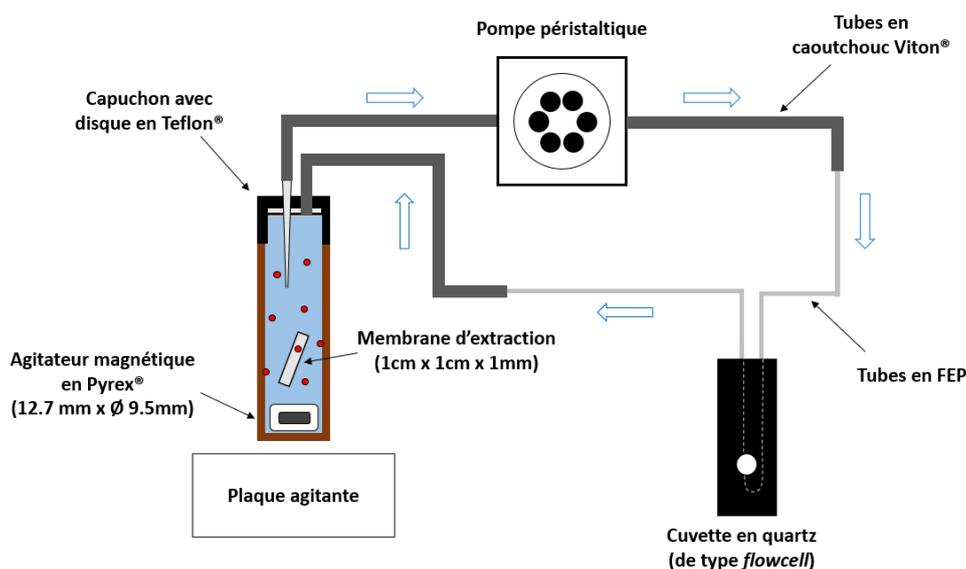


Figure 2 : Schéma de principe du montage expérimental pour l'étude de la cinétique d'extraction des polluants par une membrane.

La pompe péristaltique (ISMATEC® IPC-N 4) sert à réaliser des prélèvements d'une solution de toluène contenue dans un flacon ambré fermé hermétiquement par un capuchon muni d'un disque inerte en Téflon®. Ce capuchon est percé de trous permettant d'insérer deux tuyaux en caoutchouc Viton® (ce matériau est résistant aux solvants aromatiques). Chaque tuyau est connecté à une cuvette en quartz de type flowcell (Hellma® 178.710-QS) par l'intermédiaire de tuyaux inertes en FEP. Ce type de cuvette permet de réaliser une mesure d'échantillons en continu. La membrane qui adsorbe le toluène est insérée initialement dans le flacon, ainsi qu'un agitateur magnétique enrobé dans du verre borosilicaté (Bel-Art® Pyrex® Spinbar®). La solution est constamment agitée entre chaque prélèvement. Lors d'un prélèvement, l'agitation est arrêtée pour laisser la solution se stabiliser et la pompe est activée pour remplir la cuvette en quartz. La mesure du spectre d'absorption se fait par un spectromètre GENESYS™ 10S UV-Vis. Après avoir effectué la mesure, la solution prélevée est ensuite réinjectée dans le flacon en remettant l'agitation en marche pour homogénéiser la solution.

### 3. Établissement de la droite d'étalonnage

Le toluène est très peu soluble dans l'eau, sa solubilité étant en effet d'environ 500 ppm (ou mg/L) à 20°C. Comme toute substance hydrophobe, il ne se forme pas une solution parfaitement homogène lorsqu'on le mélange à l'eau. Le toluène est également assez volatil, sa pression de vapeur saturante étant environ 40 % plus élevée que celle de l'eau à température ambiante, comme montré sur la figure 3.

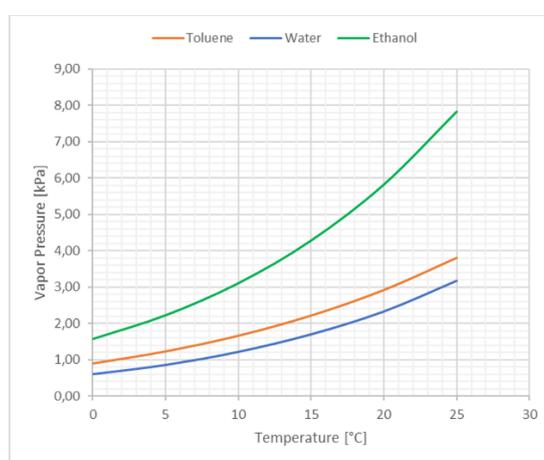


Figure 3 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température pour le toluène, l'eau, et l'éthanol. (Données issues de : <https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Réaliser des solutions de concentrations parfaitement identiques est donc une opération assez délicate. Cependant, la reproductibilité peut être facilement améliorée en incluant un agent dispersant. Il s'agit d'une molécule qui a à la fois une affinité pour l'eau et pour les composés hydrophobes. L'éthanol a été utilisé dans le cadre de ce travail. En effet, le toluène est entièrement miscible dans l'éthanol, qui lui-même est entièrement miscible dans l'eau (voir figure 4).

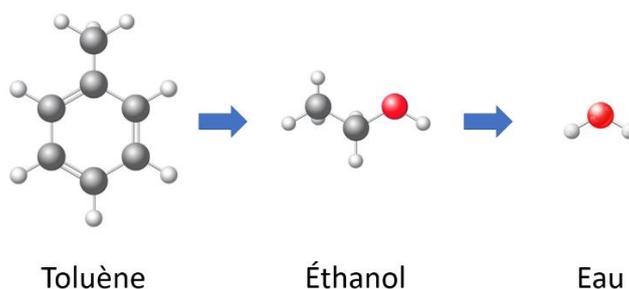


Figure 4 : L'éthanol agit comme un agent dispersant : sa partie polaire a une affinité pour l'eau, et sa partie apolaire a une affinité pour le toluène. (Infographie réalisée à partir d'images provenant de : [www.vectorstock.com](http://www.vectorstock.com))

Puisque l'on travaille avec des substances volatiles, il est nécessaire de prendre quelques précautions lors de la préparation des échantillons. En effet, il est indispensable de réfrigérer constamment les différentes solutions réalisées afin de réduire le risque d'évaporation, ce risque étant présent même lorsqu'un flacon est fermé mais qu'il existe une couche d'air au-dessus de la solution. Dans le même ordre d'idée, il vaut mieux éviter de transférer directement une solution d'un flacon à un autre, mais plutôt utiliser une pipette Pasteur en verre pour réaliser les prélèvements.

Pour commencer, une solution de 5 % de toluène dans l'éthanol servant de stock pour la série d'expériences a été réalisée. Ensuite, une solution de 200 ppm a été obtenue en diluant 1 g de la solution précédente dans un flacon rempli de 250 mL d'eau dé-ionisée et dont le capuchon est muni d'une feuille en Téflon®. La solution n'est pas instantanément homogène, et il est nécessaire de bien mélanger pour forcer la solvation des molécules d'éthanol entourant le toluène par les molécules d'eau. Il faut continuer à mélanger tant que l'on aperçoit la phase organique flotter à la surface de l'eau (elle remonte en effet à la surface comme le ferait une huile). Une fois que la surface apparaît claire, on laisse reposer le flacon au frais pendant quelques minutes avant de préparer le reste des échantillons par dilutions successives. Les échantillons sont analysés par UV-Vis à l'aide du montage présenté sur la figure 2.

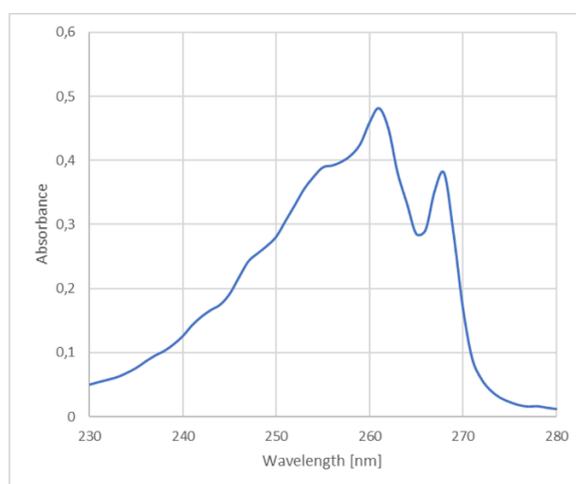


Figure 5 : Spectre d'absorption UV d'une solution aqueuse ayant une concentration de 200 ppm en toluène et contenant moins de 1 % en masse d'éthanol.

La figure 5 montre le spectre d'absorption UV d'une solution de 200 ppm en toluène. La valeur d'absorbance maximale (à 261 nm) sert de référence pour établir la droite d'étalonnage. On relève cette valeur pour chaque échantillon et on la reporte sur un graphique en fonction de la concentration correspondante.

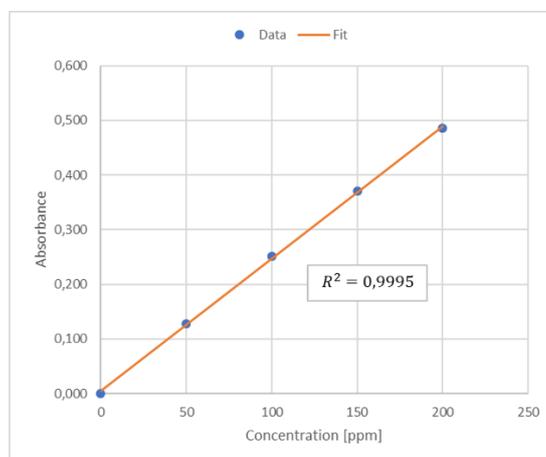


Figure 6 : Droite d'étalonnage pour la quantification du toluène dans l'eau par spectroscopie UV-Vis.

On réalise ensuite un ajustement linéaire entre les valeurs d'absorbance et de concentration. La figure 6 montre la droite d'étalonnage obtenue par régression linéaire simple sur la moyenne de 3 séries d'échantillons allant de 200 ppm à 50 ppm. Cette droite a pour équation :

$$A = 0,0024 C + 0,0044$$

La valeur 0,0044 est l'ordonnée à l'origine, et représente concrètement la déviation de la relation linéaire par rapport à la loi de Beer-Lambert. En effet, la loi établit que l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration. L'absence de composés devrait donc mener à une absorbance nulle. Cependant, la loi de Beer-Lambert est une loi empirique supposant des conditions idéales. Elle ne tient donc pas compte des imperfections de mesure dues à l'instrument. On serait tenté de forcer la valeur de l'ordonnée à l'origine à 0 pour mieux correspondre à la loi mais, statistiquement, c'est une ordonnée à l'origine non nulle qui représente le mieux nos données, puisqu'elle tient compte de l'erreur de l'instrument. On verra plus loin qu'elle sert également à déterminer la limite de détection de l'appareil.

La valeur 0,0024 est la pente de la droite, autrement dit il correspond au produit  $\epsilon l$  dans la loi de Beer-Lambert. Comme le chemin optique  $l$  de la cuvette est connu et vaut 1 cm, le coefficient d'extinction du toluène dans l'eau et l'éthanol à une longueur d'onde de 261 nm peut être calculé.

La droite d'étalonnage ainsi déterminée permet de relier l'absorbance à la concentration en toluène dans l'eau pour la gamme de concentration allant de 50 à 200 ppm. Dans cette gamme, la linéarité entre valeur d'absorbance et concentration est respectée. En effet, la valeur du coefficient de corrélation est de  $R^2 = 0,995$ , ce qui respecte la condition minimale  $R^2 \geq 0,9950$  [1]. Il est également important d'avoir une idée des limites basses de la méthode, ce qui se fait en déterminant la limite de détection et la limite de quantification.

La limite de détection (LOD) est le signal correspondant à la concentration à laquelle il y a une probabilité de 50 % de conclure qu'un échantillon ne contient pas d'analyte (faux négatif) et une probabilité de 1 % d'indiquer qu'un analyte est présent alors qu'il est absent dans l'échantillon (faux positif). Cette limite dépend de l'analyte et de l'appareil utilisé. La limite de détection peut être évaluée à partir de la régression linéaire effectuée sur les données selon l'équation [1] :

$$LOD \approx b + 3 s_y$$

où  $b$  est l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage et  $s_y$  l'écart-type sur  $y$ , c'est-à-dire la mesure de la dispersion du modèle par rapport aux données expérimentales. Il peut être défini comme suit :

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum(d_i)^2}{n-2}}$$

avec  $\sum(d_i)^2$  la somme des écarts au carrés entre les valeurs d'absorbance issues des données et les valeurs d'absorbance calculées aux mêmes concentrations par le modèle, et  $n$  le nombre d'observations.

Concrètement, la valeur  $b$  représente la mesure du "bruit" d'une solution de référence, c'est-à-dire le signal produit en l'absence de composés (dû aux perturbations aléatoires du signal électrique au niveau du détecteur). Il est communément admis qu'un signal 3 fois plus grand que le bruit est détectable de manière fiable par l'appareil. Cependant, ce signal est trop faible pour être utilisé en quantification. Il faut donc estimer la limite basse de notre modèle.

Un signal 10 fois plus grand que le bruit est défini comme étant la limite de quantification (LOQ), c'est-à-dire la plus petite concentration qui peut être mesurée avec une certaine précision. On peut la déterminer à partir de l'écart-type sur la valeur d'absorbance d'un échantillon de faible concentration [1] :

$$LOQ \approx \frac{10 s}{m}$$

où  $s$  est la mesure de la dispersion sur l'absorbance de l'échantillon de plus faible concentration (ici, 50 ppm), et  $m$  est la pente de la droite d'étalonnage. Le calcul de ces limites a donné :

$$\begin{aligned} LOD &\approx 0,022 \\ LOQ &\approx 18 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Autrement dit, un signal donnant une absorbance plus petite que 0,022 peut être considéré comme du bruit. À partir de 0,022, on peut affirmer de manière relativement fiable que le toluène est effectivement détecté par l'appareil, mais que sa concentration est trop faible pour pouvoir être quantifié de manière précise par notre modèle. La concentration minimale à laquelle la droite d'étalonnage est toujours valide est quant à elle estimée à 18 ppm. Afin de vérifier que la valeur d'absorbance prédite par le modèle est correcte, trois solutions de 20 ppm ont été préparées à partir d'une solution de 200 ppm.

Le modèle indique que la valeur d'absorbance à 261 nm devrait être égale à :

$$A = 0,0024 \times 20 + 0,0044 = 0,052$$

L'analyse des trois échantillons a donné une absorbance moyenne de  $0,053 \pm 0,005$ . Le modèle est donc bien valide jusqu'à 20 ppm. Concernant la limite haute de quantification, il faut savoir que la linéarité de la loi de Beer-Lambert est en général conservée pour des solutions diluées (c'est-à-dire  $\leq 10$  mM) dans la gamme d'absorbance 0,1 – 1, ce qui correspond à des valeurs de transmittance de 10 à 80 % [1]. Sachant qu'une concentration de 200 ppm correspond à une molarité d'environ 2 mM et que la valeur d'absorbance à cette concentration est de presque 0,5, on peut supposer qu'une concentration de 400 ppm vérifiera le modèle linéaire que l'on a précédemment établi. La méthode devrait donc permettre de quantifier, en théorie, des concentrations allant de 20 à 400 ppm.

#### 4. Modélisation de la cinétique d'extraction

Le modèle à deux compartiments a été utilisé pour décrire la cinétique d'extraction du toluène par une membrane en phase aqueuse [2]. Ce modèle est notamment utilisé en pharmacocinétique pour étudier le devenir d'une substance active contenue dans un médicament après son administration dans l'organisme. C'est un modèle cinétique de premier ordre [3, 4]. L'idée est de représenter l'eau et la membrane comme étant, au sein du flacon, deux compartiments dans lesquels le toluène va circuler librement. Initialement, tout le toluène est contenu dans le compartiment "eau". Ensuite, en négligeant les pertes par évaporation ou par extraction dans les tuyaux, le toluène va

s'écouler dans le compartiment "membrane" jusqu'à atteindre une situation d'équilibre.

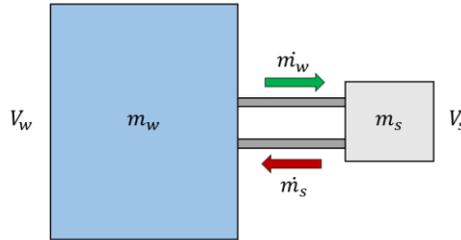


Figure 7 : Modèle à deux compartiments appliqué à l'extraction de toluène par une membrane en phase aqueuse.

La figure 7 illustre le modèle à deux compartiments appliqué à notre cas.  $V_w$  et  $V_s$  sont les volumes de chaque compartiment (l'eau en mL et la membrane en  $\text{cm}^3$ ) au sein du flacon.  $m_w$  et  $m_s$  représentent respectivement la masse de toluène dans l'eau et la masse de toluène dans la membrane à un temps donné (en mg).  $\dot{m}_w$  et  $\dot{m}_s$  sont respectivement le flux massique entrant dans la membrane et le flux massique sortant de la membrane (en mg/min), et sont définis par :

$$\begin{aligned}\dot{m}_w &= k_a m_w \\ \dot{m}_s &= k_d m_s\end{aligned}$$

avec  $k_a$  et  $k_d$  les vitesses d'adsorption et de désorption de la membrane (en  $\text{min}^{-1}$ ). Ces constantes sont liées par la relation à l'équilibre des flux :

$$\frac{k_a}{k_d} = \rho K_{sw}$$

où  $\rho$  est le rapport entre le volume de la membrane et le volume d'eau, et  $K_{sw}$  est le coefficient de partage de la membrane.

De façon générale, le coefficient de partage décrit la distribution d'un composé entre deux phases immiscibles. Dans notre cas il s'agit du rapport, à l'équilibre, entre la concentration de toluène dans la membrane ( $C_{s,eq}$ ) et la concentration de toluène dans l'eau ( $C_{w,eq}$ ). Plus le coefficient de partage est grand, et plus la membrane est performante pour extraire le toluène de l'eau.

En négligeant les pertes et en supposant que tout le toluène est contenu dans l'eau à l'instant initial, l'écriture du bilan de matière global au sein du flacon donne :

$$C_w(t) + \rho C_s(t) = C_{w,0}$$

où  $C_w(t)$  et  $C_s(t)$  sont respectivement les concentrations en toluène dans l'eau (en mg/L) et dans la membrane (en mg/cm<sup>3</sup>) à l'instant  $t$ , et  $C_{w,0}$  est la concentration initiale de toluène présent dans l'eau.

Cette relation permet donc de calculer la concentration en toluène dans la membrane à partir de la mesure de la concentration en toluène dans l'eau. La dérivée première selon  $t$  établit une relation entre les taux de variation au cours du temps de la concentration en toluène dans chaque compartiment :

$$\frac{dC_s}{dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{dC_w}{dt}$$

Autrement dit, une diminution de la concentration en toluène dans l'eau implique une augmentation de la concentration en toluène dans la membrane qui sera proportionnelle à l'inverse du rapport des volumes.

L'écriture du bilan de matière dans chaque compartiment mène vers le système d'équations différentielles homogènes de premier ordre suivant :

$$\begin{cases} \frac{dC_w}{dt} = -k_a C_w(t) + k_d \rho C_s(t) \\ \frac{dC_s}{dt} = k_a \frac{1}{\rho} C_w(t) - k_d C_s(t) \end{cases}$$

Ce système vérifie bien la relation précédemment établie. Comme le système est linéaire et invariant, on peut le résoudre par les transformées de Laplace [5]. Les conditions initiales sont :

$$\begin{aligned} C_w(0) &= C_{w,0} \\ C_s(0) &= 0 \end{aligned}$$

La résolution du système donne :

$$\begin{aligned} C_w(t) &= \frac{C_{w,0}}{1 + \rho K_{sw}} [1 + \rho K_{sw} e^{-(1+\rho K_{sw}) k_d t}] \\ C_s(t) &= \frac{K_{sw} C_{w,0}}{1 + \rho K_{sw}} [1 - e^{-(1+\rho K_{sw}) k_d t}] \end{aligned}$$

Comme la cinétique est du premier ordre, l'évolution de la concentration en toluène au cours du temps suit donc une loi exponentielle [3, 4].

Il est possible de vérifier que la valeur finale de chaque équation est bien la concentration à l'équilibre :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_w(t) = \frac{C_{w,0}}{1 + \rho K_{sw}} [1 + 0] = \frac{C_{w,0}}{C_{w,eq} + \rho C_{s,eq}} C_{w,eq} = C_{w,eq}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_s(t) = \frac{K_{sw} C_{w,0}}{1 + \rho K_{sw}} [1 - 0] = \frac{C_{s,eq}}{C_{w,eq} + \rho C_{s,eq}} C_{w,eq} = C_{s,eq}$$

Dans le même ordre idée, vérifions les conditions initiales :

$$C_w(0) = \frac{C_{w,0}}{1 + \rho K_{sw}} [1 + \rho K_{sw}] = C_{w,0}$$

$$C_s(0) = \frac{C_{w,0}}{1 + \rho K_{sw}} [1 - 1] = 0$$

ainsi que le bilan de matière global :

$$C_w(t) + \rho C_s(t) = \frac{C_{w,0}}{1 + \rho K_{sw}} [1 + \rho K_{sw} + 0] = C_{w,0}$$

Le terme  $(1 + \rho K_{sw}) k_d$  que l'on retrouve dans chaque équation est le paramètre d'intensité de la fonction exponentielle. Il représente la "vitesse" à laquelle les concentrations vont tendre vers leur valeur à l'infini (la saturation de la membrane). On peut également le réécrire sous la forme :

$$(1 + \rho K_{sw}) k_d = k_a + k_d$$

C'est donc la somme des constantes de vitesse d'absorption et de désorption de la membrane qui dicte la dynamique de la loi exponentielle.

## 5. Synthèse de membranes pour l'extraction de toluène en phase aqueuse

Les silicones, ou polysiloxanes, sont des polymères constitués d'une chaîne de liaisons siloxanes Si-O dont les atomes de silicium sont connectés à des groupements organiques [6]. Les polysiloxanes existent sous la forme de résines, d'élastomères ou

d'huiles. Ils sont notamment appréciés pour leur résistance à la chaleur et leur relative inertie chimique. Le polydiméthylsiloxane linéaire (PDMS, voir figure 8) est le plus important représentant de la famille des silicones. Il est disponible sous la forme d'huiles de différentes viscosités qui dépendent de la longueur de la chaîne du polymère. En effet, plus la chaîne est longue, plus le composé est visqueux. Le nombre de répétitions du monomère peut varier de 10 à plus de 10 000.

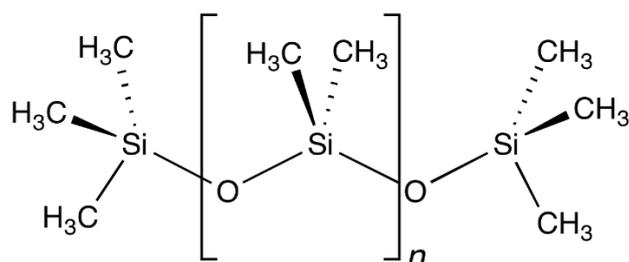


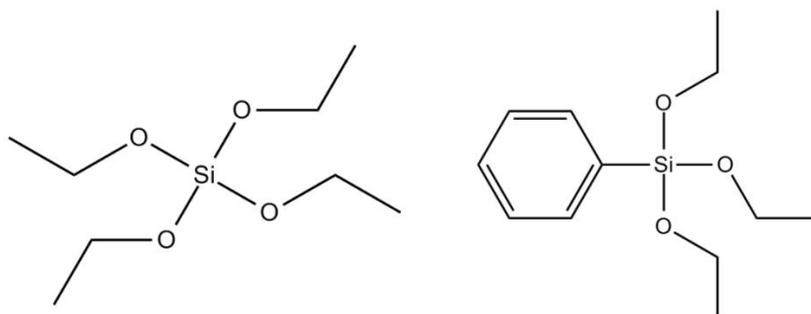
Figure 8 : Structure du polydiméthylsiloxane (PDMS), le composant principal du silicone commercial. (Source : <https://www.wikipedia.org>)

La technique sol-gel est un procédé dit de "chimie douce" permettant l'élaboration de matériaux tels que les verres et les céramiques, par une polymérisation de précurseurs en solution [7]. Ces précurseurs peuvent être des sels inorganiques ou des alcoxydes métalliques. Cette méthode de synthèse permet également d'associer des espèces organiques à des espèces minérales afin de développer des matériaux hybrides aux nouvelles propriétés.

Le procédé repose sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation qui se produisent à des températures nettement plus basses (proches de l'ambiante) que celles des voies de synthèse classiques de réseaux d'oxydes, ces dernières s'effectuant en effet par frittage et fusion à haute température (plus de 1000°C). En résulte un procédé bien moins énergivore et moins polluant permettant de synthétiser des matériaux à structure contrôlée avec une plus grande homogénéité et une plus grande pureté.

Dans le cadre de ce travail, des alcoxydes de silicium (ou alcoxysilanes) ont été utilisés. L'un des précurseurs de silice (SiO<sub>2</sub>) les plus utilisés est le tétraéthoxysilane (TEOS, figure 9). Celui-ci est composé d'un atome de silicium central entouré de groupement éthoxy (EtO-, ou CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O- dans sa forme développée) pour former une structure tétraédrique. Le TEOS est hydrophobe et immiscible dans l'eau. Sa température d'ébullition est assez élevée (environ 160°C), ce qui s'explique par la particulière force de la liaison Si-O. Le TEOS (et les autres précurseurs de silice) est cependant sensible à l'humidité, dû aux groupements éthoxy qui subissent une réaction d'hydrolyse.

Le groupement éthoxy réagit en effet avec une molécule d'eau pour former un groupement silanol (Si-OH) particulièrement réactif (une molécule d'éthanol est produite durant cette réaction). Ces nouvelles espèces réactives peuvent ensuite condenser entre elles pour former une liaison siloxane (Si-O-Si) en relâchant une molécule d'eau. Les réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS sont décrites sur la figure 10.



*Figure 9 : Alcoxydes métalliques précurseurs de silice utilisés dans ce travail. A gauche, le tétraéthoxysilane (TEOS). A droite, le phényltriéthoxysilane (PTES). (Source : <https://www.gelest.com>)*

Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont des réactions avec une cinétique relativement lente, c'est pourquoi on ajoute un catalyseur. En effet, sans catalyseur, il faudrait deux jours pour former un réseau de silice à partir de TEOS. Les catalyseurs ajoutés peuvent être de type acide ou basique, selon la structure du réseau désirée. En catalyse acide, on utilise le plus souvent des acides minéraux volatils comme l'acide chlorhydrique (HCl), mais les acides organiques sont également rencontrés. L'acide trifluoroacétique (TFA) est notamment utilisé pour obtenir des réseaux de silice denses. L'hydroxyde de sodium (NaOH) était historiquement utilisé en catalyse basique, mais il est désormais remplacé par l'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH), étant plus facilement éliminé du réseau.

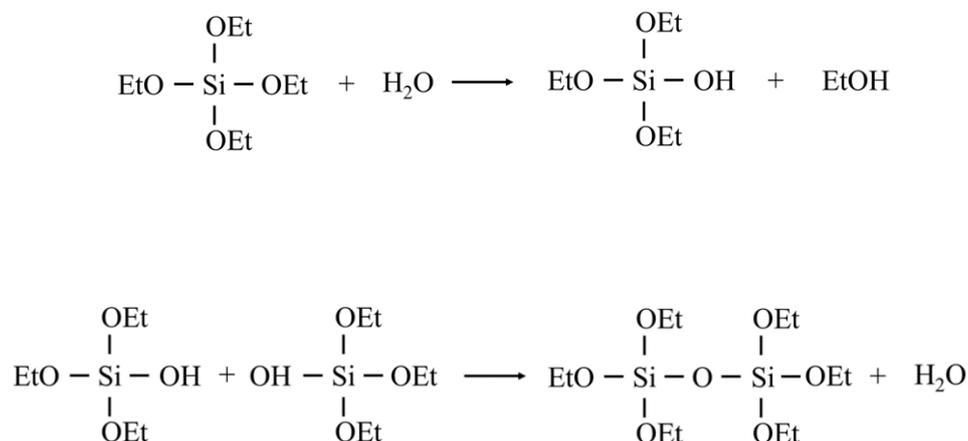


Figure 10 : Principe du procédé sol-gel de formation de silice à partir de TEOS. La réaction d'hydrolyse crée des espèces réactives qui peuvent ensuite condenser entre elles (polymérisation).

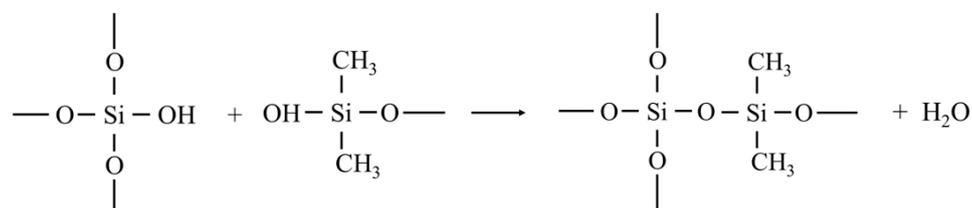


Figure 11 : Principe de la réaction de condensation de type RTV-2.

Le réseau de silice produit par sol-gel peut servir d'agent réticulant pour un polysiloxane fonctionnalisé hydroxyle. En effet, les groupements silanols peuvent condenser et former une liaison siloxane entre la silice et le PDMS (figure 11). Cette réaction est la réaction de condensation de type RTV-2. La notation "RTV-2" vient de *2-part Room Temperature Vulcanization*, car le couplage croisé s'effectue à température ambiante et qu'il nécessite deux composants, contrairement à la réaction de condensation de type RTV-1 dans lequel le PDMS est réticulé par réaction avec l'humidité ambiante. Cette réaction peut être catalysée par les mêmes catalyseurs utilisés dans le procédé sol-gel de production de silice ou par ceux utilisés pour la réaction de couplage déhydrogénatif (sels d'étain).

Le procédé sol-gel permet également le développement de nouveaux matériaux hybrides en incorporant des composés organiques durant la réaction de polymérisation de la silice [4]. Cette famille de matériaux porte le nom d'ORMOSILs (pour *organically modified silica*). Les polysilsesquioxanes sont une classe d'ORMOSILs dont la

structure est composée d'un réseau siloxane entouré de groupements organiques. Les polysilsesquioxanes peuvent adopter plusieurs structures qui sont montrées sur la figure 12. Dans le cadre de ce travail, la synthèse de polyphénylsilsesquioxane (PPSS) à partir de phényltriéthoxysilane (PTES, figure 9) a été utilisée. Le PPSS est un polysilsesquioxane adoptant une structure en échelle.

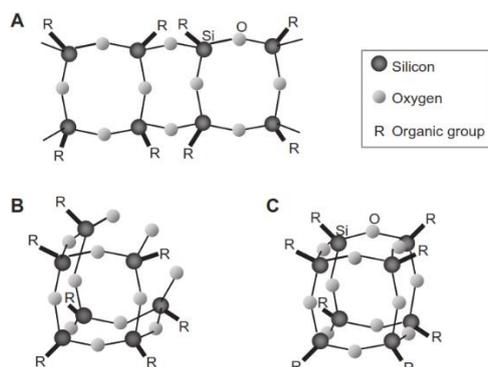


Figure 12 : Différentes structures de polysilsesquioxanes : en échelle (A), en cage partielle (B), et en cage (C). (Source : [8])

Dans ce travail, la membrane sol-gel avec groupements phényles a été synthétisée en utilisant du PTES comme co-agent réticulant avec le TEOS pour le couplage croisé d'un PDMS fonctionnalisé hydroxyle (PDMS-OH). Le but de cette étude est de montrer que l'incorporation de groupements phényles (figure 13) au sein de la structure polysiloxane permet d'améliorer l'extraction du toluène par interactions aromatique-aromatique (appelé  $\pi$ -stacking). Les membranes sont ensuite préparées de manière similaire pour obtenir des carrés de 1 cm x 1 cm x 1 mm.

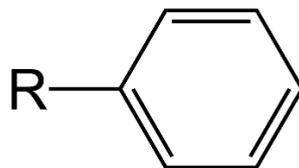


Figure 13 : Le groupement phényle interagit avec le toluène par interactions par  $\pi$ -stacking. (Source : <https://www.wikipedia.org>)

La membrane qui servira de référence est produite à partir d'un PDMS commercial, le kit Sylgard® 184 du fabricant Dow Corning. C'est un kit silicone suivant une réticulation au platine (réaction d'addition). La membrane est réalisée en mélangeant les deux composants selon le rapport en masse recommandé par Dow Corning.

## 6. Étude cinétique d'extraction et résultats

L'étude de la cinétique d'extraction a été réalisée avec la membrane de référence (Sylgard® 184) et la membrane phenyl-PDMS produite en utilisant le PTES comme co-agent réticulant. Les membranes sont des carrés d'environ 1 cm de côté sur 1 mm d'épaisseur, ce qui donne un volume  $V_s = 0,1 \text{ cm}^3$ . Le montage présenté sur la figure 2 a servi à réaliser cette étude. Les membranes sont ajoutées à une solution de 200 ppm maintenue entre 10-15°C et agitée à 200 RPM durant l'expérience. Le volume de solution étant de  $V_w = 16 \text{ mL}$ , on obtient un rapport volumique  $\rho = 0,006$ .

Une première mesure est prise avant de mettre la solution sous agitation comme étant l'instant initial ( $t = 0 \text{ min}$ ). Par la suite, une mesure du spectre est prise toutes les 15 minutes pendant 1 heure, puis une mesure après 2 heures, et enfin après 3 heures. On relève ainsi l'évolution de la concentration en toluène dans l'eau au cours du temps. La concentration en toluène dans la membrane est déterminée grâce à l'équation du bilan de matière global.

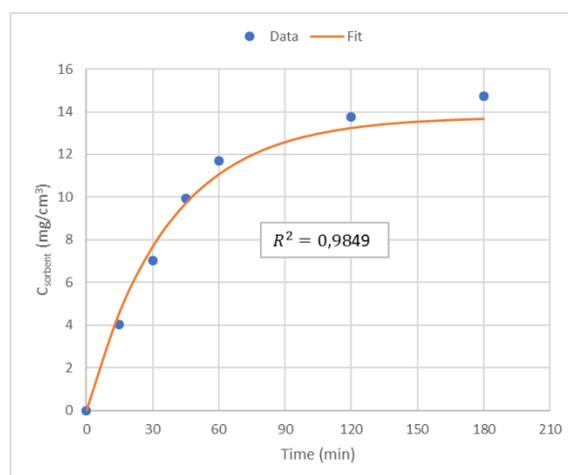


Figure14 : Évolution de la concentration en toluène dans la membrane de référence. Les points représentent les données, la courbe représente l'ajustement réalisé avec le modèle.

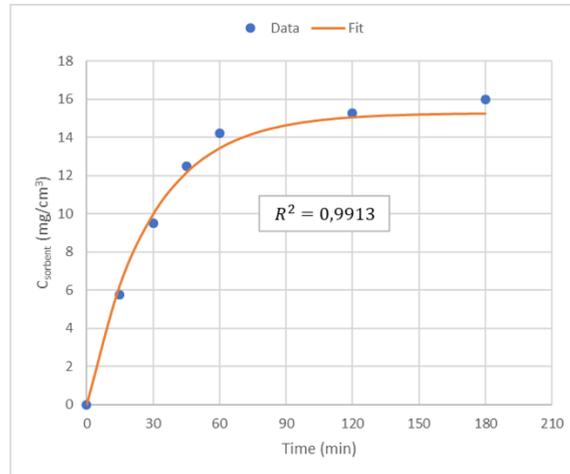


Figure 15 : Évolution de la concentration en toluène dans la membrane phenyl-PDMS.

Les figures 14 et 15 représentent respectivement l'évolution au cours de temps de la concentration en toluène pour la membrane de référence et pour la membrane phenyl-PDMS (moyenne sur deux essais). On constate que la concentration varie peu entre les points de données à 120 min et à 180 min, on suppose donc que l'on a atteint l'équilibre après 2 heures (même si l'écart semble réduit entre 60 min et 120 min dans le cas de la membrane phenyl-PDMS).

En faisant le rapport entre la concentration dans la membrane et la concentration dans l'eau à  $t = 120$  min, on détermine le coefficient de partage  $K_{sw}$ . Par un ajustement du modèle exprimant l'évolution de la concentration en toluène au cours du temps dans la membrane selon la méthode des moindres carrés, on peut trouver la vitesse de désorption  $k_d$ . Connaissant  $K_{sw}$ ,  $\rho$  et  $k_d$ , on détermine enfin la vitesse d'adsorption  $k_a$ .

Tableau 1 : Résumé des performances de chaque membrane.

	$K_{sw}$	$k_a$
Sylgard® 184	119	0,012
phenyl-PDMS	141	0,017

Le tableau 1 donne la valeur de  $K_{sw}$  et  $k_a$  de chaque membrane. Une augmentation du coefficient de partage de 18 % est à noter entre la membrane de référence et la

membrane développée synthétisée par le procédé sol-gel. La vitesse d'adsorption est également améliorée de 42 %.

## 7. Conclusion

Une méthode pour quantifier les performances d'extraction du toluène dans l'eau par une membrane en silicone a été développée. Cette méthode permet de travailler en continu et à volume constant. Le modèle à deux compartiments a été utilisé pour décrire la cinétique d'extraction. Celui-ci permet de déterminer la vitesse d'adsorption de la membrane à partir d'un ajustement réalisé par la méthode des moindres carrés sur le modèle pour trouver la vitesse de désorption. Le coefficient de partage est lui calculé directement à partir des données expérimentales.

Une augmentation du coefficient de partage de 18 % est à noter entre une membrane de référence réalisée à partir d'un kit silicone commercial, et une membrane synthétisée par le procédé sol-gel et contenant des groupements phényles permettant une meilleure interaction avec le toluène. La vitesse d'adsorption est également améliorée de 42 %. Rajouter des fonctions phényles semble donc être une solution simple pour augmenter les performances d'une membrane silicone pour l'extraction des BTEX en phase aqueuse. Idéalement la vitesse de désorption devra être mesurée dans une expérience indépendante pour valider définitivement le modèle à deux compartiments.

## 8. Sources

- [1] HARRIS, D. C., & LUCY, C. (2015). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman.
- [2] NAM, G.-U., BONIFACIO, R. G., KWON, J.-H., & HONG, Y. (2016). Kinetics and equilibrium partitioning of dissolved BTEX in PDMS and POM sheets. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, pp. 18901-18910. doi:10.1007/s11356-016-7098-y
- [3] ATKINS, P., & PAULA, J. D. (2010). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- [4] ROSENBAUM, S. E. (2012). *Basic Pharmacokinetics and Pharmacodynamics: An Integrated Textbook and Computer Simulations*. John Wiley & Sons.

- [5] KALBAUGH, D. V. (2017). *Differential Equations for Engineers: The Essentials*. CRC Press.
- [6] MARK, J. E., SCHAEFER, D. W., & LIN, G. (2015). *The Polysiloxanes*. Oxford University Press.
- [7] INNOCENZI, P. (2016). *The Sol to Gel Transition*. Springer.
- [8] GHANBARI, H., MEL, A. D., & SEIFALIAN, A. M. (2011). Cardiovascular application of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanomaterials: a glimpse into prospective horizons. *6*, pp. 775-786. Dove Press. doi:10.2147/IJN.S14881