ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

AgroParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

Ecole Doctorale ABIES

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech)

Discipline : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement par

Aurélie DUPUY

le 6 Avril 2010

Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes

Directeur de thèse : **Isabelle SOUCHON**
Co-encadrement de la thèse : **Violaine ATHES**

Jury

Mme Marie-Pierre BELLEVILLE, Maître de Conférences, Polytech Montpellier et Chercheur, Institut Européen des Membranes, Montpellier, France	Rapporteur
Mme Lidietta GIORNO, Professor, Institute on Membrane Technology, CNR, Italie	Rapporteur
Mme Marie-Noëlle BELLON-FONTAINE, Professeur, UMR INRA-AgroParistech BHM, Massy	Examinateur
M. Urban JENELTEN, Director, Process Science Group, R&D Division, Firmenich SA, Suisse	Examinateur
M. Jean-Christophe RÉMIGY, Maître de Conférences, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse	Examinateur
Mme Isabelle SOUCHON, Directrice de Recherche, UMR INRA-AgroParistech GMPA, Grignon	Directrice de thèse
Mme Violaine ATHES, Maître de Conférences, UMR INRA-AgroParistech GMPA, Grignon	Membre invité
M. Jonas SCHENK, Scientist, Process Science Group, R&D Division, Firmenich SA, Suisse	Membre invité

AgroParisTech
UMR782 INRA-AgroParistech, Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires
1, Avenue Lucien Brétignières, CBAI, 78 850 Thiverval-Grignon, France

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

AgroParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

Ecole Doctorale ABIES

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech)

Discipline : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement par

Aurélie DUPUY

le 6 Avril 2010

Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes

Stabilization of liquid-liquid interface in membrane contactors: application to the selective extraction of oxygenated terpenes from citrus essential oils

Directeur de thèse : **Isabelle SOUCHON**
Co-encadrement de la thèse : **Violaine ATHES**

Jury

Mme Marie-Pierre BELLEVILLE, Maître de Conférences, Polytech Montpellier et Chercheur, Institut Européen des Membranes, Montpellier, France	Rapporteur
Mme Lidietta GIORNO, Professor, Institute on Membrane Technology, CNR, Italie	Rapporteur
Mme Marie-Noëlle BELLON-FONTAINE, Professeur, UMR INRA-AgroParistech BHM, Massy	Examinateur
M. Urban JENELTEN, Director, Process Science Group, R&D Division, Firmenich SA, Suisse	Examinateur
M. Jean-Christophe RÉMIGY, Maître de Conférences, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse	Examinateur
Mme Isabelle SOUCHON, Directrice de Recherche, UMR INRA-AgroParistech GMPA, Grignon	Directrice de thèse
Mme Violaine ATHES, Maître de Conférences, UMR INRA-AgroParistech GMPA, Grignon	Membre invité
M. Jonas SCHENK, Scientist, Process Science Group, R&D Division, Firmenich SA, Suisse	Membre invité

AgroParisTech
UMR782 INRA-AgroParistech, Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires
1, Avenue Lucien Brétignières, CBAI, 78 850 Thiverval-Grignon, France

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le département Caractérisation et Elaboration des Produits Issus de l'Agriculture (CEPIA) de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) et la société Firmenich SA d'avoir financé cette thèse.

Je suis très reconnaissante envers les directeurs successifs de l'UMR Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires (GMPA), Georges Corrieu, Michel Marin et Isabelle Souchon, qui m'ont accueillie au sein de leur laboratoire où ce travail de thèse a été effectué.

Mes plus vifs remerciements sont pour Isabelle Souchon, directrice de cette thèse, qui a su, par son dynamisme, sa rigueur scientifique et ses connaissances sur les procédés membranaires et le monde de la recherche, apporter autant de richesse à ce travail.

Toute ma gratitude revient à Violaine Athès, qui a co-encadré ce projet, pour son soutien constant, son aide précieuse dans de nombreux domaines et toutes nos discussions qui m'ont énormément appris.

Je remercie maintenant Urban Jenelten et Jonas Schenk, de la société Firmenich SA, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leurs conseils bénéfiques. Mes remerciements s'adressent également à Christopher Dean grâce à qui j'ai pu effectuer une mission de plusieurs semaines à Genève dans le cadre de cette thèse. Merci encore à Jonas avec qui j'ai eu un grand plaisir à travailler, toutes nos discussions m'ont beaucoup apporté pour la thèse mais aussi pour plus tard.

Je tiens à remercier Lidietta Giorno, Professeur à l'Institute on Membrane Technology à Rende, et Marie-Pierre Belleville, Maître de conférences à Polytech Montpellier et Chercheur à l'Institut Européen des Membranes, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je souhaitais également remercier Marie-Noëlle Bellon-Fontaine, Professeur au Laboratoire Bioadhésion et Hygiène des matériaux de Massy, de présider le jury de thèse ainsi que Jean-Christophe Rémigy, Maître de Conférences au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, pour sa participation en tant qu'examinateur.

Aux trois stagiaires qui ont participé à ce projet, Ahmed, Nathalie et Fernando, j'adresse mes plus chaleureux remerciements et je vous souhaite de grandes réussites futures.

Je remercie sincèrement toutes les personnes, du GMPA et d'ailleurs, qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Il me sera impossible de les citer toutes mais j'espère qu'elles se reconnaîtront.

Merci à Nicolas Bonnaire et Armelle Delile pour leur aide précieuse en analytique, Cristian Tréléa pour la partie modélisation, Stéphanie Baumberger et Aurélien Elias pour leurs conseils sur les mesures d'angles de contact, Nelly Wolf pour les clichés de membranes en microscopie électronique à balayage, David Portet pour la modification de surface des matériaux, Stephan Sigrist et Abdelslam El-Mansouri pour les mesures de porosimétrie au mercure, Stéphanie Passot pour ses conseils sur la mesure de la teneur en eau de mes échantillons, David Forest et Cécile pour leur aide à chaque fois que j'en ai eu besoin et enfin Valérie Caudron et Florence Lintaf pour la gestion efficace de la partie administrative.

Un grand merci à Claude et David de l'atelier pour leur aide précieuse dans la conception et la réalisation du module plan (merci Claude !) ainsi que pour leur disponibilité et toutes les améliorations apportées au pilote d'extraction liquide-liquide.

Je tiens également à remercier sincèrement ceux que j'appellerais mes « grands frères et sœurs » de thèse, je pense en particulier à Aline, Sophie, Alain, Mariette, Tahmineh, Marwen, Steven et David, votre expérience et vos conseils m'ont énormément apporté tout au long de ces trois années.

Merci également à toute l'équipe soudée des Doctorants du GMPA, en particulier pour l'organisation de notre première Journée Scientifique qui a été une très belle réussie grâce à vous tous (merci encore à Marie-Pierre, Mariette et Julie !).

Un immense merci à Clément, mon collègue de bureau préféré, et à son associée Marion, les « Mulder et Scully de la recherche », merci pour tous nos échanges scientifiques dans une ambiance conviviale !

Je dois beaucoup à Bruno pour son regard extérieur et ses conseils avisés sur l'avancée de ma thèse, merci encore !

Je remercie du fond du cœur l'extraordinaire groupe d'amis que j'ai eu la chance de côtoyer à Grignon, merci pour votre soutien et tous ces moments merveilleux passés ensemble. Un grand merci à Jean-Marie et à David J, toujours là dans les moments difficiles ou heureux avec un air de guitare et une p'tite chanson.

Je tiens à remercier toute ma famille pour leur aide et pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Un immense merci à mes grands-parents (et leurs inimitables spécialités périgourdines), mes parents ainsi qu'à Céline, Gaétan et Benjamin.

Je termine en remerciant Holger, pour sa patience et son soutien. Je te dois beaucoup, merci tout simplement.

RÉSUMÉ

Les huiles essentielles d'agrumes sont une source abondante et peu chère de terpènes oxygénés, molécules à haute valeur ajoutée pour l'industrie des arômes et des parfums notamment. Le procédé industriel employé pour leur extraction, de type liquide-liquide peut potentiellement être intensifié par l'utilisation de contacteurs membranaires, qui permettent de s'affranchir de l'étape de décantation et d'élargir le choix des solvants. Cependant, la faible tension de surface entre les huiles essentielles et les solvants hydro-alcooliques actuellement utilisés pour l'extraction (jusqu'à 80 % v/v d'éthanol) rend difficile la stabilisation de l'interface dans la membrane. En l'état actuel, l'utilisation des contacteurs membranaires est inenvisageable pour cette application à l'échelle industrielle.

L'objectif de ce travail est donc de proposer des solutions afin de faciliter la stabilisation de l'interface dans de tels systèmes à basse tension interfaciale. En d'autres termes, on souhaite élargir la fenêtre dans laquelle la différence de pression entre les deux phases doit être contrôlée, une différence de 0,5 bar étant choisie comme minimum pour l'application de cette technologie à plus grande échelle. Cela signifie que la pression critique ΔP_c, c'est-à-dire la pression au-dessus de laquelle la phase non mouillante traverse la membrane, doit être supérieure à 0,5 bar. Pour atteindre cette cible, deux pistes ont été explorées : travailler d'une part sur le choix du solvant, et d'autre part sur la sélection de la membrane en fonction du diamètre maximal des pores ainsi que de ses propriétés de surface (i.e. son affinité pour les phases liquides).

La première voie envisagée a été l'augmentation de la tension interfaciale, en faisant varier la nature et la composition du solvant. L'intérêt de cette approche est limité car augmenter la tension interfaciale est antagoniste avec la maximisation des rendements d'extraction.

La deuxième approche suivie consistait à augmenter la pression critique ΔP_c en travaillant sur les propriétés des membranes (nature et structure). Cette démarche s'est révélée être plus prometteuse. Des outils méthodologiques tels que la caractérisation des propriétés de surface (angles de contact, tension de surface de solides) ont été développés afin de sélectionner de manière raisonnée des matériaux plus performants que le polypropylène, qui conduit à des ΔP_c inférieures à 0,1 bar (modules Liqui-Cel®). Nous avons démontré qu'une affinité minimale entre la membrane et le solvant est obtenue avec des matériaux très hydrophobes. Parmi les matériaux testés, le PTFE avec la taille de pores la plus faible (diamètre maximal de 160 nm) permet de garder une interface stable jusqu'à 0,98 bar avec un

solvant à 40 % v/v d'éthanol. D'autre part, le greffage covalent de molécules hydrophobes sur des membranes en céramique permet d'atteindre des ΔP_c de 0,6 bar (solvant à 40 % v/v d'éthanol). Ces résultats obtenus avec des membranes planes ont été validés sur des modules de fibres creuses en PTFE et en alumine après modification de surface hydrophobe, présentant des surfaces spécifiques 10 à 40 fois plus élevées. Les membranes planes très fines (25 µm) et très poreuses (80 %) permettent d'atteindre une densité de flux de terpènes oxygénés de 5,5 $g.h^{-1}.m^{-2}$ pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol. Dans ces conditions, la résistance au transfert ajoutée par la membrane est négligeable (< 1 % de la résistance totale). Les fibres creuses commerciales testées ont pour leur part une épaisseur trop élevée (> 350 µm) et une porosité trop faible (< 30 %) pour atteindre des performances de transfert de matière proches de celles obtenues avec les membranes planes ; les densités de flux mesurées étant environ 40 fois plus faibles.

En conclusion, cette étude a permis d'identifier des membranes pour lesquelles la différence de pression entre les deux phases peut être contrôlée dans une fenêtre relativement large de 0,5 bar (ΔP_c supérieure à 0,5 bar) pour le système huile essentielle/solvant hydro-alcoolique. Il s'agit d'une avancée considérable par rapport aux modules commerciaux type Liqui-Cel® (en polypropylène) qui requièrent le contrôle d'une différence de pression entre 0 et 0,1 bar. Si ces membranes planes très hydrophobes (PTFE, céramique greffée) satisfont aux exigences demandées tant en termes de pression critique que de transfert de matière, il faudra encore attendre pour voir leur mise sur le marché sous forme de fibres creuses, permettant ainsi une utilisation à plus large échelle de cette technologie pour ce type d'application.

Mots clés : Stabilisation de l'interface, extraction liquide-liquide, modules de fibres creuses, tension interfaciale, membrane poreuse, transfert de matière, huiles essentielles.

ABSTRACT

Citrus essential oils are an abundant and inexpensive source of oxygenated terpenes, which are highly valuable molecules in particular for the flavor and fragrance industry. Their industrial liquid-liquid extraction can potentially be intensified by the use of membrane contactors which eliminate the need for a decantation step and afford a broader choice of solvents. However, the low interfacial tension between the citrus oils and the hydro-alcoholic solvents typically used for extraction (up to 80 % v/v in ethanol) makes interface stabilization very challenging. In fact, it requires such a tight process control that the use of membrane contactors is currently not feasible on industrial scale.

The aim of this work was therefore to propose solutions to facilitate the interface stabilization in membrane contactors, in order to apply this technology to systems with low interfacial tension. Practically, this consists in the broadening of the pressure difference range between the two phases must be controlled. A pressure difference of 0.5 bar was selected as a minimum to apply this technology at industrial scale. This means that the breakthrough pressure ΔP_c, i.e. the pressure difference above which the non wetting phase passes through the membrane, has to be above 0.5 bar. To reach this goal, two approaches were investigated: firstly, to select the best suited solvent, and secondly to identify membranes with small maximum diameter of pores and appropriate surface properties (i.e. affinity for fluid phases).

The first option was to increase the interfacial tension by varying the nature and the composition of the solvent. The interest of this approach revealed to be limited because increasing interfacial tension led to lower extraction yields.

The second approach studied consisted in increasing the breakthrough pressure ΔP_c by working on the membrane properties (nature and structure). This solution turned out to be more promising. Methodological tools such as the characterization of surface properties (contact angle measurements, surface tension of solids) were developed in order to select materials that are more effective than the typically used polypropylene, which leads to ΔP_c values below 0.1 bar (Liqui-Cel® modules). It was demonstrated that a minimal affinity between the membrane and the solvent was obtained with very hydrophobic materials. Among the studied materials, a PTFE membrane (featuring a maximum pore diameter of 160 nm) afforded a stable interface up to 0.98 bar for a solution with 40 % v/v of ethanol. Furthermore, the covalent grafting of hydrophobic molecules on ceramic membranes led to ΔP_c of 0.6 bar (40 % v/v of ethanol solution). These results obtained with flat sheet membranes were validated with hollow fiber modules in PTFE and in hydrophobic grafted

alumina featuring 10 to 40 times higher specific surface areas. Very thin (25 µm) and very porous (80 %) materials afforded mass flux of oxygenated terpenes of 5.5 $g.h^{-1}.m^{-2}$ for a 40 % v/v ethanol solvent. Under these conditions, the contribution of the membrane to the overall mass transfer resistance was negligible (< 1 % of the total resistance). However, the performance achieved with flat membranes could not be reproduced with the hollow fibers. These are much thicker (> 350 µm) and less porous (< 30 %), which has for consequence that the measured fluxes were about 40 times lower.

In conclusion, this study afforded the identification of membranes for which the pressure difference between the two phases can be controlled in a relatively broad window of 0.5 bar (ΔP_c above 0.5 bar) for the citrus essential oil/hydro-alcoholic solvent systems. This result represents a significant advance compared to commercially available Liqui-Cel® modules (in polypropylene), which require to control the pressure difference between the two phases in the range of 0 to 0.1 bar. Although very hydrophobic flat sheet membranes (PTFE, grafted ceramic) meet the requirements of both breakthrough pressure and mass transfer, it will take some time before the corresponding hollow fibers modules will become available allowing the application of this technology in the field of citrus oil extraction.

Keywords: Interface stabilization, liquid-liquid extraction, hollow-fiber module, interfacial tension, porous membrane, mass transfer, essential oils.

LISTE DES COMMUNICATIONS LIÉES À CE TRAVAIL

Publications

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, *Innovation in liquid-liquid extraction for essential oils: new resistant hollow fibre membrane contactors*, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 98 – 2009, ISBN 2-910239-72-1, Ed. SFPG, Paris.

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. *Souchon, Solvent extraction of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil using a polypropylene membrane contactor*, à soumettre dans le Flavour and Fragrance Journal.

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, *Increasing breakthrough pressure in liquid-liquid membrane based solvent extraction: experimental and theoretical considerations for citrus essential oil/hydro alcoholic solvent systems with low interfacial tension*, à soumettre dans le Journal of Membrane Science.

Communications orales

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, *Selective extraction of oxygenated terpenes from lemon essential oil using hollow fiber membrane contactors.*
11th Network Young Membrains, Mèze (France), 3-4 septembre 2009.
Communication en Anglais.

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, *Surface modification for easier interface stabilization in membrane contactors: application to the fractionation of essential oils.*
Euromembrane 2009, Montpellier (France), 6-10 septembre 2009.
Communication en Anglais.

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, *Innovation in liquid-liquid extraction for essential oils: new resistant hollow fibre membrane contactors*
SFGP 2009, Marseille (France), 14-16 octobre 2009.
Communication en Français (keynote) avec actes et comité de lecture sur texte complet.

Posters

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, *Selective extraction of oxygenated compounds from lemon oil using hollow fiber membrane contactor.*
Journées de l'Ecole Doctorale ABIES, Paris (France), 18-19 mars 2008.
Communication en Français.

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, *Selective extraction of oxygenated compounds from lemon oil using hollow fiber membrane contactor.*
Summer School «Solvent Resistant Membranes», Leuven (Belgique), 7-11 septembre 2008.
Communication en Anglais.

A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, *Extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes par contacteurs membranaires.*
Journées Cathala-Letort, Nancy (France), 18-19 mars 2010.
Communication en Français.

SOMMAIRE

Liste des symboles et des abbréviations..... 15
Liste des tableaux……..……..... 20
Liste des figures……..24

Introduction générale……..30

I. PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 35

1. EXTRACTION SELECTIVE DES TERPENES OXYGENES D'HUILE ESSENTIELLE D'AGRUMES 36

1.1. Les huiles essentielles d'agrumes 36

1.1.1. Technologies d'obtention des huiles essentielles « brutes » 37
1.1.2. Composition des huiles essentielles d'agrumes 40
1.1.3. Stabilité des huiles essentielles d'agrumes et interactions avec les polymères 46

1.2. Méthodes d'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes 48

1.2.1. La distillation fractionnée (ou rectification) pour l'obtention d'huiles essentielles enrichies 49
1.2.2. Les techniques chromatographiques 50
1.2.3. Les techniques à membrane 51
1.2.4. L'extraction liquide-liquide 53
1.2.5. Mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide : les équipements 63

2. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A MEMBRANE 67

2.1. Principe et mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide à membrane 68

2.1.1. Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane 68
2.1.2. Avantages et limites des contacteurs membranaires 68
2.1.3. Les différentes géométries de modules disponibles 69
2.1.4. Bilan sur la diversité des membranes (nature et structure) 70

2.2. Transfert de matière dans les contacteurs membranaires 71

2.2.1. Détermination expérimentale du coefficient global de transfert de matière K 71
2.2.2. Modèle des résistances en série pour $K_{calculé}$ 72

2.3. Stabilisation de l'interface liquide-liquide : considérations expérimentales et théoriques 79

2.3.1. Conditions de stabilisation de l'interface et notion de pression critique 79
2.3.2. Détermination expérimentale des pressions critiques 79
2.3.3. L'équation de Young-Laplace pour le calcul des pressions critiques 83
2.3.4. Autres modèles pour accéder à ΔP_c 85
2.3.5. Solutions pour augmenter ΔP_c par l'intermédiaire du solvant, de l'alimentation, de la membrane et de leurs interactions 88

2.4. Caractérisation des membranes : structure et propriétés de surface 96

2.4.1. Les méthodes de caractérisation de la structure poreuse des membranes 96
2.4.2. Les méthodes de caractérisation des propriétés de surface des membranes 102

2.5. Les applications à l'échelle industrielle de l'extraction liquide-liquide à membrane 111

II. DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES 115

1. LES LIQUIDES ET LES MATERIAUX ETUDIES 115

1.1. Les liquides et les composés d'arôme 115

1.2. Les matériaux denses et poreux 117

2. METHODES DE CARACTERISATION DES LIQUIDES ET DES MATERIAUX 119

2.1. Méthodes de caractérisation des liquides 119

2.1.1. Détermination de la viscosité de l'huile essentielle de citron 119

2.1.2. Détermination de la tension interfaciale liquide/air et liquide/liquide 120

2.1.3. Détermination expérimentale des coefficients de partage 121

2.1.4. Calcul des coefficients de diffusion des solutés dans les liquides 122

2.1.5. Calcul des coefficients de transfert de matière 122

2.2. Méthodes de caractérisation des matériaux 123

2.2.1. Méthode de nettoyage des surfaces 123

2.2.2. Mesures d'angles de contact sur des matériaux denses 124

2.2.3. Etude de l'imprégnation des membranes par les différents liquides 128

2.2.4. Etude morphologique des membranes par microscopie électronique à balayage 129

2.2.5. Etude structurale des membranes par porosimétrie au mercure 129

3. EXTRACTIONS LIQUIDE-LIQUIDE A MEMBRANE 129

3.1. Le module d'extraction plan 129

3.2. Les modules de fibres creuses 130

3.3. Le pilote d'extraction liquide-liquide à membrane 135

3.3.1. Description 135

3.3.2. Fonctionnement (Figure II-10) 135

3.3.3. Mesure des débits et détermination de la pression critique 137

3.3.4. Nettoyage 138

3.4. Suivi analytique des extractions 139

3.4.1. Dosage du citral et du limonène par chromatographie en phase gazeuse en injection liquide (détecteur FID) 139

3.4.2. Validation du choix des marqueurs par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) 142

3.4.3. Détermination de la teneur en eau dans l'huile essentielle (Karl-Fischer) 142

3.4.4. Suivi de la teneur en éthanol dans le solvant par HPLC 143

III. TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION 146

1. MODULES LIQUI-CEL® : INFLUENCE DE LA TENSION INTERFACIALE SUR LA STABILISATION DE L'INTERFACE 147

1.1. Validation du choix des marqueurs (citral et limonène) par GC-MS, cas de l'huile essentielle de citron 148

*1.2. Stabilisation de l'interface dans un contacteur Liqui-Cel® X30 : influence du solvant et des conditions opératoires (**Publication n°1**) 150*

1. Introduction 153

2. Experimental 156
2.1. Chemicals: aroma compounds, lemon essential oil and solvents 156
2.2. Interfacial tension and contact angle measurements 157
2. 3. Membrane-based solvent extraction experiments 158
2.3.1. Membrane contactor 158
2.3.2. Experimental set-up 158
2.3.3. Experimental trials 159
2.4. Determining partition coefficients of citral and limonene between lemon essential oil and extracting solvents 160
2.5. Analytical methods 160
2.5.1. Gas chromatography 160
2.5.2. Water content analysis in lemon essential oil 161
2.5.3. Determination of ethanol content in the solvent 161
3. Results and discussion 162
3.1. Interface stabilization in Liqui-Cel® membrane contactors 162
3.1.1. Limitation of the breakthrough pressure ΔP_c 162
3.1.2. Increasing the breakthrough pressure by the choice of the solvent 163
3.1.3. Calculated breakthrough pressures with the Young-Laplace equation 164
3.2. Mass transfer in membrane contactors 165
3.2.1. Influence of ethanol content in the solvent on extraction kinetics 165
3.2.2. Influence of the composition of the solvent on partition coefficients and selectivity of extraction 166
3.2.3. Influence of ethanol content on experimental mass transfer coefficients 168
3.2.4. Influence of the configuration "feed in the fibers or in the shell side" 169
3.2.5. Influence of the circulation mode co-current/counter-current 171
3.2.6. Analysis of mass transfer using a resistances-in-series model 172
4. Conclusion 173

1.3. Validation du choix des marqueurs (citral et limonène) par GC-MS, cas des extraits hydro-alcooliques 177

1.4. Comparaison des performances du module Liqui-Cel® 2,5 x 8 muni de fibres X50 avec celles du module muni de fibres X30 178
1.4.1. Pourquoi utiliser un module Liqui-Cel® 2,5 x 8 avec des fibres X50 ? 178
1.4.2. La stabilisation de l'interface est-elle plus robuste avec le module muni de fibres X50 ? 179
1.4.3. Comparaison des performances d'extraction : bilans de matière, cinétiques d'extraction et coefficients de transfert de matière expérimentaux 181
1.4.4. Conclusion sur la comparaison des performances des modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 avec fibres X30 et X50 184

1.5. Evolution de la tension interfaciale en fonction de la température et conséquences sur les coefficients de partage et la sélectivité 185
1.5.1. Objectif 185
1.5.2. Evolution de la tension interfaciale en fonction de la température 185
1.5.3. Détermination expérimentale des coefficients de partage 186
1.5.4. Evolution des coefficients de partage expérimentaux et de la sélectivité entre 25 et 4 °C 187
1.5.5. Utilisation d'un modèle prédictif des coefficients d'activité (UNIFAC) pour l'estimation des coefficients de partage et la comparaison avec les valeurs expérimentales 188

1.5.6. Conclusions sur l'influence de la température sur la tension interfaciale et les performances d'extraction des solvants 190

1.6. Conclusions et perspectives sur l'augmentation de la tension interfaciale pour améliorer la stabilisation de l'interface, application au cas des modules Liqui-Cel® *191*

2. STABILISATION DE L'INTERFACE LIQUIDE-LIQUIDE : CHOIX DU MATERIAU MEMBRANAIRE EN LIEN AVEC LES PROPRIETES DES FLUIDES 193

*2.1. Influence de la nature et de la structure de la membrane sur ΔP_c (***Publication n°2***)* *193*

1) Introduction 197

2) Materials and methods 199

2.1) Materials 199

2.1.1) Liquids *199*

2.1.2) Membranes and polymer flat plates *199*

2.2) Interfacial tensions for liquid-air and liquid-liquid systems 200

2.3) Wetting behavior of membranes and measurement of the breakthrough pressures 201

2.3.1) Wetting behavior of membranes *201*

2.3.2) Experimental set-up for the measurement of breakthrough pressures *201*

2.3.3) Experimental determination of breakthrough pressures *202*

2.3.4) Observation of membranes with scanning electron microscopy (SEM) *203*

2.4) PTFE, PP and PA flat plates characterization 203

2.4.1) Cleaning procedure of polymer plates *203*

2.4.2) Contact angle measurements in air and inside a liquid *203*

2.4.3) Influence of immersion in lemon essential oil on PTFE, PP and PA surface properties *204*

2.5) Membrane-based solvent extractions of oxygenated terpenes from lemon essential oil 205

2.5.1) Experimental set-up *205*

2.5.2) Analytical method for citral and limonene quantification *206*

2.5.3) Water content analysis in lemon essential oil *206*

3) Results and discussion 206

3.1) Selection of membrane-liquid combinations 206

3.1.1) Wetting behavior of flat sheet membranes *206*

3.1.2) Wettability of dense membrane materials (PTFE, PP and PA) *208*

3.2) Experimental breakthrough pressures with the flat sheet module 210

3.2.1) Experimental breakthrough pressures at the beginning of extraction *210*

3.2.2) Experimental breakthrough pressures at the end of extraction *211*

3.2.3) Modification of the interfacial tension between fluids during extraction *212*

3.2.4) Calculating the maximum membrane pore diameter using the Young-Laplace equation *213*

3.3) Effect of a long contact of lemon essential oil with polymers on their surface properties 216

3.3.1) Effect on contact angles values *216*

3.3.2) Effect on the surface tension of PTFE, PP and PA plates *216*

3.4) Selective liquid-liquid extraction of oxygenated terpenes using flat sheet membranes 219

4) Conclusion 221

2.2. Performances d'extraction des membranes planes en fonction de leur épaisseur et de leur nature .. *224*

2.2.1. Influence de l'épaisseur de membranes en PTFE sur les performances de l'extraction 225

2.2.2. Comparaison des performances de membranes planes en PTFE et en PP 229

2.2.3. Influence du greffage hydrophobe d'une membrane en TiO_2 sur les performances d'extraction 232

2.3. Discussion générale des résultats sur le choix de la membrane pour maximiser ΔP_c et les transferts de matière *234*

3. EVALUATION DE NOUVEAUX CONTACTEURS MEMBRANAIRES POUR L'EXTRACTION SELECTIVE DES TERPENES OXYGENES D'HUILE ESSENTIELLE D'AGRUMES 237

3.1. Caractérisation de la structure des fibres et détermination de leurs propriétés de surface *238*

3.1.1. Utilisation de la microscopie électronique à balayage pour observer la morphologie des membranes 238

3.1.2. Utilisation de la porosimétrie au mercure pour déterminer la porosité et la distribution de la taille des pores 239

3.1.3. Utilisation des angles de contact pour caractériser la surface des membranes en céramique et la résistance chimique du greffage 242

3.2. Evaluation des performances de modules de fibres creuses en PTFE et en alumine hydrophobe *244*

3.2.1. Stabilisation de l'interface avec les nouveaux modules de fibres creuses 244

3.2.2. Les performances d'extraction du module de fibres creuses en PTFE 249

3.2.3. Les performances d'extraction du module de fibres creuses en alumine hydrophobe 253

3.2.4. Bilan sur les performances des contacteurs en PTFE et alumine hydrophobe 256

4. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES DIFFERENTS CONTACTEURS ENVISAGES 258

4.1. Comparaison des pressions critiques et des transferts sur la base des données expérimentales *258*

4.1.1. Sélection des critères de comparaison des modules 258

4.1.2. Comparaison des performances pour un solvant contenant 40 % v/v d'éthanol 259

4.1.3. Comparaison des performances pour un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol 262

4.2. Détermination de la résistance au transfert de matière ajoutée par la membrane *265*

4.2.1. Rappels théoriques sur la modélisation des transferts de matière dans un contacteur membranaire 265

4.2.2. Utilisation du modèle des résistances en série dans le cas des modules Liqui-Cel® X30 et X50 268

4.2.3. Résultats du modèle pour les membranes planes 270

4.2.4. Résultats du modèle pour les modules de fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobe 273

Conclusion générale et perspectives 279

Annexe 1 : Performances d'extraction de la membrane plane en TiO_2 287

Annexe 2 : Cinétiques d'extraction du citral et du limonène avec le module de fibres creuses en PTFE (40 et 80 % v/v d'éthanol) 289

Annexe 3 : Cinétiques d'extraction du citral et du limonène avec le module de fibres creuses en alumine hydrophobe (40 et 80 % v/v d'éthanol) 291

Annexe 4 : Calcul des grandeurs nécessaires pour utiliser le modèle des résistances en série (modules de fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobe) 293

Annexe 5 : Résultats du modèle des résistances en série pour différentes membranes planes testées avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol 295

Références bibliographiques 297

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABBRÉVIATIONS

Nomenclature

a(i)	Activité du composé i (-)
A	Aire de la surface d'échange (m^2)
C(i)	Concentration du composé i (ppm en $\mu g.kg^{-1}$)
C_{aq}	Concentration dans la phase aqueuse (ppm en $mg.kg^{-1}$)
$C^{eq}(i)$	Concentration du composé i à l'équilibre thermodynamique (ppm en $mg.kg^{-1}$)
C_{ext}	Concentration à l'extérieur des fibres (ppm en $mg.kg^{-1}$)
$C^{ini}(i)$	Concentration du composé i à l'instant initial (ppm en $mg.kg^{-1}$)
C_{int}	Concentration à l'intérieur des fibres (ppm en $mg.kg^{-1}$)
C_{org}	Concentration dans la phase organique (ppm en $mg.kg^{-1}$)
d	Distance (ou diamètre) de référence (m)
D_i	Coefficient de diffusion du composé i ($m^2.s^{-1}$)
D_i^0	Coefficient de diffusion d'un composé i à dilution infinie dans un liquide ($m^2.s^{-1}$)
$d_{b,out}$	Diamètre externe du faisceau cylindrique de fibres (m)
$d_{b,int}$	Diamètre interne du faisceau cylindrique de fibres (m)
d_h	Diamètre hydraulique (m)
d_{int}	Diamètre interne des fibres (m)
$d_{int,\ calandre}$	Diamètre interne de la calandre (m)
d_{ml}	Moyenne logarithmique des diamètres interne et externe des fibres (m)
d_{out}	Diamètre externe des fibres (m)
d_p	Diamètre moyen des pores de la membrane (m)
e	Epaisseur de la membrane (m)
FM_i	Force motrice pour un composé i ($g.m^{-3}$ ou $mg.kg^{-1}$)
g	Accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)
Gz	Nombre de Graetz (-)
h	Hauteur (m)
k	Coefficient local de transfert de matière ($m.s^{-1}$)
k_{aq}	Coefficient local de transfert de matière dans la phase aqueuse ($m.s^{-1}$)
k_{cal}	Coefficient local de transfert de matière dans la calandre ($m.s^{-1}$)
k_{fibres}	Coefficient local de transfert de matière dans les fibres ($m.s^{-1}$)
k_m	Coefficient local de transfert de matière dans la membrane ($m.s^{-1}$)
k_{org}	Coefficient local de transfert de matière dans la phase organique ($m.s^{-1}$)

k_r	Facteur de réponse du détecteur (ppm^{-1})
K	Coefficient global de transfert de matière ($m.s^{-1}$)
K_{aq}	Coefficient global de transfert de matière avec la phase aqueuse comme référence ($m.s^{-1}$)
K_{calc}	Coefficient global de transfert de matière calculé avec le modèle des résistances en série ($m.s^{-1}$)
K_{exp}	Coefficient global de transfert de matière expérimental ($m.s^{-1}$)
K_{int}	Coefficient global de transfert de matière avec la phase circulant à l'intérieur des fibres comme référence ($m.s^{-1}$)
K_{org}	Coefficient global de transfert de matière avec la phase organique comme référence ($m.s^{-1}$)
L	Longueur totale des fibres (m)
l_{eff}	Longueur efficace des fibres (m)
LogP	Constante d'hydrophobicité, logarithme du coefficient de partage d'un composé i entre l'octanol et l'eau (-)
M	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
$\dot{m}_i$	Flux de transfert de matière du composé i ($g.s^{-1}$)
n	Nombre de fibres (-)
P_i	Coefficient de partage du composé i exprimé en rapport de concentrations massiques ($(mg.kg^{-1})/(mg.kg^{-1})$)
$P_i^{'}$	Coefficient de partage du composé i exprimé en rapport de fractions molaires ($(mol.mol^{-1})/(mol.mol^{-1})$)
$P_i^0(T)$	Pression de vapeur saturante du composé i pur à la température T (Pa)
P	Pression (Pa)
P_1	Pression du côté de la phase mouillante (Pa)
P_2	Pression du côté de la phase non mouillante (Pa)
P_C	Pression critique (Pa)
Q	Débit volumique ($m^3.s^{-1}$)
Q_{int}	Débit de phase circulant à l'intérieur des fibres ($m^3.s^{-1}$)
Q_{ext}	Débit de la phase circulant à l'extérieur des fibres ($m^3.s^{-1}$)
r	Rayon des pores de la membrane (m)
r_{max}	Rayon maximal des pores de la membrane (m)
r'	Rayon d'une sphère (m)
R	Ratio entre la surface réelle et la surface lisse d'une membrane (-)
$R_{alimentation}$	Résistance de la couche limite côté alimentation (s ou $s.m^{-1}$ selon la géométrie)

$R_{membrane}$	Résistance de la membrane (s ou $s.m^{-1}$ selon la géométrie)
$R_{solvant}$	Résistance de la couche limite côté solvant (s ou $s.m^{-1}$ selon la géométrie)
R_{totale}	Résistance totale au transfert de matière (s ou $s.m^{-1}$ selon la géométrie)
R_1, R_2	Rayons de courbure (m)
Re	Nombre de Reynolds (-)
S	Sélectivité de l'extraction (-)
S_{GC}	Aire des pics obtenus en GC (-)
Sc	Nombre de Schmidt (-)
Sh	Nombre de Sherwood (-)
t	Temps (s)
T	Température (°C)
Teb	Température d'ébullition (°C)
$\bar{v}$	Vitesse superficielle du liquide dans la calandre ($m.s^{-1}$)
v	Vitesse du liquide à l'intérieur des fibres ($m.s^{-1}$)
V	Volume de liquide (m^3)
V_{bi}	Volume molaire du composé i à sa température normale d'ébullition ($cm^3.mol^{-1}$)
$V_{cal.vide}$	Volume de la calandre vide (m^3)
V_{ci}	Volume critique du composé i ($cm^3.mol^{-1}$)
V_{ext}	Volume de la phase circulant à l'extérieur des fibres (m^3)
V_f	Volume occupé par l'ensemble du faisceau de fibres (m^3)
V_{int}	Volume de la phase circulant à l'intérieur des fibres (m^3)
w	Largeur du compartiment (m)
x(i)	Fraction molaire du composé i ($mol.mol^{-1}$)

Alphabet grec

α	Angle de contact dans le cas d'un modèle de pores non cylindriques (deg)
β	Paramètre de forme des pores de la membrane (-)
$\gamma_{1/2}$	Tension interfaciale entre le liquide 1 et le liquide 2 ($N.m^{-1}$)
$\gamma(i)$	Coefficient d'activité du composé i (-)
γ_C	Tension de surface critique d'un solide ($N.m^{-1}$)
γ_L	Tension interfaciale liquide/air ($N.m^{-1}$)
γ_L^W	Tension de surface du liquide entraînant le mouillage spontané de la membrane ($N.m^{-1}$)
γ_s	Tension interfaciale solide/air ou tension de surface du solide ($N.m^{-1}$)

γ_{SL}	Tension interfaciale solide/liquide ($N.m^{-1}$)
γ^{LW}	Composante apolaire (Lifshitz-van der Waals) de la tension de surface ($N.m^{-1}$)
γ^{AB}	Composante polaire ou acido-basique de la tension de surface ($N.m^{-1}$)
γ^{+}	Composante acide (accepteur d'électrons) de la tension de surface ($N.m^{-1}$)
γ^{-}	Composante basique (donneur d'électrons) de la tension de surface ($N.m^{-1}$)
ΔG_{SL}	Energie libre d'adhésion réversible (ou énergie libre interfaciale) de Dupré du liquide sur le solide ($J.m^{-2}$)
ΔP	Pertes de charge entre l'entrée et la sortie d'un compartiment d'un module (Pa)
ΔP_c	Pression transmembranaire critique (Pa)
ε	Porosité de la membrane (-)
ε_{th}	Fraction de vide géométrique du module (-)
κ^{-1}	Longueur capillaire (m)
φ_i	Densité de flux de transfert du composé i ($g.s^{-1}.m^{-2}$)
θ	Angle de contact formé par une goutte de liquide déposée sur une surface dans l'air ou à l'intérieur d'un autre liquide (deg)
θ_{app}	Angle de contact apparent (deg)
θ_c	Angle de contact critique (deg)
θ_{eff}	Angle de contact effectif (deg)
μ	Viscosité dynamique du liquide (Pa.s)
ρ	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
τ	Tortuosité des pores de la membrane (-)
Φ	Taux de remplissage (ou densité du faisceau) des modules de fibres creuses (-)
ϕ	Constante d'association d'un liquide (équation (II-2))

Abréviations

AB	Acido-basique
2AE	2-aminoéthanol
AFM	Microscopie à force atomique
BDO	2-butène-1,4-diol
CAS	Chemical Abstracts Service
DEG	Diéthylèneglycol
DIO	Di-iodométhane
EG	Éthylène glycol

[emim][Oms]1-éthyl-3-méthylimidazolium méthanesulfonate

exp	Expérimental
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FMC	Food Machinery Corporation
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
HA	Solvant hydro-alcoolique
HE	Huile essentielle
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
LEP	Liquid Entry Pressure
LW	Lifshitz-van der Waals
m	Membrane
MEB	Microscopie électronique à balayage
MIBK	Méthyl isobutyl cétone
NRTL	Non-Random Two Liquid model
PA	Polyamide
12PDO	1,2-propanediol
13PDO	1,3-propanediol
PE	Polyéthylène
PEEK	Polyétheréthercétone
PES	Polyéthersulfone
PP	Polypropylène
ppm	Partie par million (1 ppm = 1 $\mu g.kg^{-1}$)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
UNIFAC	Universal quasi chemical Functionnal groups Activity Coefficient
UNIQUAC	UNiversal QUAsiChemical

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1: Comparaison de trois technologies d'obtention d'huile essentielle de citron (d'après Ferhat *et al.*, 2007). 40

Tableau I-2 : Propriétés des principales molécules de l'huile essentielle de citron (structure, masse molaire M, température d'ébullition Teb, la constante d'hydrophobicité LogP estimée avec EPI Suite v1.67, odeur et n°CAS). 43

Tableau I-3 : Propriétés des principales molécules de l'huile essentielle d'orange (structure, masse molaire M, température d'ébullition Teb, la constante d'hydrophobicité LogP estimée avec EPI Suite v1.67, odeur et n°CAS). 44

Tableau I-4 : Comparaison de la composition en principaux terpènes oxygénés et monoterpènes non oxygénés pour 4 huiles essentielles d'agrumes obtenues par expression (Mondello *et al.*, 2003). Les valeurs sont données en aire relative (%) des pics obtenus en GC-FID. 45

Tableau I-5 : Comparaison de la composition d'huiles essentielles d'orange enrichies en terpènes oxygénés en fonction des techniques employées : rectification ou extraction par une solution hydro-alcoolique (les teneurs sont données en %). 49

Tableau I-6 : Propriétés des nouveaux solvants pouvant être utilisés pour l'extraction liquide-liquide de terpènes oxygénés (d'après Arce *et al.*, 2006 et Arce *et al.*, 2007). 59

Tableau I-7 : Les différentes combinaisons de phases, forces motrices et nombre d'interfaces stabilisées par la membranes rencontrées dans les contacteurs membranaires (d'après Drioli *et al.*, 2006). 67

Tableau I-8 : Expression de modèle de résistances en série pour l'ensemble des configurations rencontrées en extraction liquide-liquide à membrane dans le cas d'un module de fibres creuses. 74

Tableau I-9 : Valeur des pressions critiques obtenues pour différentes membranes et différents systèmes liquide-liquide. 80

Tableau I-10 : Les principales techniques de modification de surface des membranes inorganiques pour obtenir des surfaces hydrophobes. 94

Tableau I-11 : Principes, avantages et limites des principales techniques de caractérisation de la structure poreuse des membranes organiques et inorganiques. 97

Tableau I-12 : Valeurs d'angles de contact obtenues dans l'air ou à l'intérieur d'un deuxième liquide sur des surfaces de polypropylène PP et de polytétrafluoroéthylène PTFE (Rzechowicz *et al.*, 2006). 105

Tableau I-13 : Comparaison des angles de contact mesurés sur des membranes et des surfaces denses (Courel *et al.*, 2001). Membrane utilisée : support PP et couche PTFE. 107

Tableau I-14 : Angles de contact à l'eau, valeurs des tensions de surface des solides γ_S et décomposition de γ_S pour différentes membranes poreuses et matériaux denses à 20° C en utilisant la méthode de van Oss. 110

Tableau I-15 : Principales applications commerciales des contacteurs membranaires (d'après Drioli *et al.* 2006). 112

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

Tableau II-1 : Les composés d'arôme étudiés et leurs principales caractéristiques physico-chimiques. 115

Tableau II-2 : Les principales propriétés des solvants utilisés et de l'huile essentielle de citron. 116

Tableau II-3 : Principales caractéristiques des matériaux denses (sous forme de plaques) utilisés dans l'étude. 117

Tableau II-4 : Principales caractéristiques (données fournisseurs) des membranes planes utilisées dans l'étude. 119

Tableau II-5 : Principales caractéristiques (données fournisseurs) des fibres creuses non assemblées en modules utilisées pour des mesures de caractérisation (porosimétrie au mercure). 119

Tableau II-6 : Principales propriétés des liquides de référence utilisés pour la détermination de la tension de surface des solides en utilisant l'approche de Van Oss. Les valeurs sont données pour une température de 20 °C (d'après Vernhet *et al.* (1997) et Michel *et al.* (2001)). 127

Tableau II-7 : Principales dimensions caractéristiques des modules de fibres creuses Liqui-Cel® 2.5 × 8 (fibres X30 et X50) ainsi que des modules en alumine hydrophobe et PTFE. 131

Tableau II-8 : Principales caractéristiques des équipements de chromatographie en phase gazeuse utilisés pour la détection des composés. 140

Tableau II-9 : Temps de rétention (en minutes) des différentes molécules analysées en chromatographie en phase gazeuse (détecteur FID). 141

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Publication n° 1

Table 1: Properties of limonene and citral 156

Table 2: Properties of hydro alcoholic (HA) solvents, diethylene glycol, 1,2-propanediol, 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate and lemon essential oil 157

Table 3: Main characteristics of the Liqui-Cel Extraflow® 2.5 x 8 hollow fiber module (X30 fibers) 158

Table 4: Experimental conditions of liquid-liquid membrane solvent extractions with the Liqui-Cel® 2.5 x 8 hollow fiber module with X30 fibers at 25°C. 160

Table 5: Determination of the breakthrough pressures according to the ethanol content in the solvent for a Liqui-Cel® X30 module using the Young-Laplace equation for lemon essential oil/hydro alcoholic solvent systems at 25°C. 164

Table 6: Determination of experimental mass transfer coefficients K_{exp} of citral and limonene for liquid-liquid extraction experiments 1-5, using a Liqui-Cel® 2.5 x 8 hollow fiber module with X30 fibers 169

Tableau III-1 : Conditions expérimentales appliquées pour les essais réalisés avec deux modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 en fibres creuses de polypropylène (X30 et X50) avec 66 % v/v d'éthanol dans le solvant à 25°C. Les essais ont été réalisés avec le solvant circulant dans la calandre et l'huile essentielle dans les fibres. 180

Tableau III-2 : Coefficients de transfert de matière globaux K (référence : huile essentielle) expérimentaux pour les essais réalisés avec deux modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 (fibres X30 et X50) avec 66 % v/v d'éthanol dans le solvant à 25 °C. Les essais ont été réalisés avec le solvant circulant dans la calandre et l'huile essentielle dans les fibres. 183

Tableau III-3 : Tensions interfaciales γ mesurées entre l'huile essentielle de citron et des solvants hydro-alcooliques contenant entre 20 et 80 % v/v d'éthanol à 25 et à 4 °C. 185

Tableau III-4 : Coefficients de partage P (en rapport de concentrations) du citral et du limonène entre l'huile essentielle de citron et différents solvants en fonction de la température (T = 25 °C; T = 4 °C) et sélectivités correspondantes. Le coefficient de partage du citral est déterminé par méthode graphique (coefficient de détermination R^2 de la régression linéaire reporté entre parenthèses), celui du limonène est déterminé en faisant la moyenne des valeurs obtenues pour les ampoules (coefficient de variation reporté entre parenthèses). 187

Tableau III-5 : Coefficients de partage P' (exprimés en rapport de fractions molaires) du citral et du limonène en fonction de la température (°C) et sélectivités correspondantes pour une huile essentielle simplifiée et un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Les valeurs expérimentales et obtenues par l'utilisation d'UNIFAC Sandler (1989) sont reportées. 189

Publication n°2

Table 1: Summary of the flat sheet membrane characteristics. 200

Table 2: Surface tension components of water, diiodomethane and ethylene glycol at 20 ° C ($mN.m^{-1}$) from Good [19]. 205

Table 3: Physicochemical properties of hydro alcoholic solutions (20-80 % v/v of ethanol) and lemon essential oil and contact angle measurements on PTFE, PP and PA flat plates at 25 °C. Contact angle values are given before and after an immersion step of 17 days in lemon essential oil. 209

Table 4: Experimental breakthrough pressures (bar) measured at the beginning of extraction for a solvent with 40 % of ethanol (v/v), in co-current mode, with lemon oil in the upper compartment and solvent in the lower compartment at 25 °C. 210

Table 5: Experimental breakthrough pressure values and related maximum pore radius for a PTFE1325 membrane at the beginning and the end of membrane-based solvent extraction with solvents containing 40 and 66 % v/v of ethanol at 25°C. 212

Table 6: Interfacial tensions between lemon essential oil and hydro alcoholic solutions (20-80 % v/v of ethanol) at initial time and at equilibrium at 25 °C. 213

Table 7: Measured contact angles θ' (°) on PTFE and PP surfaces at 25°C in liquid-liquid-solid systems. 214

Table 8: Surface energy parameters ($mJ.m^{-2}$) at 20 °C of PTFE, PP and PA plates before and after contact lemon essential oil for 17 days. 217

Table 9: Comparison of flat sheet membranes for the extraction of citral and limonene using two hydro alcoholic solvents (40 % or 66 % v/v of ethanol): determination of citral and limonene experimental mass transfer coefficients K^{EO} ($m.s^{-1}$) and water content in lemon essential oil after extraction (%), Re_{EO} = 263-390, Re_{HA} = 80-119, $C_{EO,\ citral,\ t0}$ = 0.15 $mol.L^{-1}$, $C_{EO,\ limonene,\ t0}$ = 4.64 $mol.L^{-1}$. 220

Tableau III-6 : Conditions expérimentales appliquées pour les essais réalisés avec le module plan et deux membranes en PTFE (1325 et AX07-198) avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Les essais ont été réalisés à co-courant à 25 °C avec le solvant dans le compartiment inférieur et l'huile essentielle dans le compartiment supérieur. 226

Tableau III-7 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} et sélectivités dynamiques* pour les essais réalisés avec le module plan et deux membranes en PTFE (1325 et AX07-198) avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol. La phase de référence est l'huile essentielle de citron. 228

Tableau III-8 : Conditions expérimentales appliquées pour les essais réalisés avec le module plan et les membranes PP2500 et PTFE1325 pour deux teneurs en éthanol dans le solvant (40 et 66 % v/v). Les essais ont été réalisés à co-courant à 25 °C dans la configuration suivante : solvant dans le compartiment inférieur et huile essentielle dans le compartiment supérieur. 230

Tableau III-9 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} et sélectivités dynamiques pour les essais réalisés avec le module plan et les membranes PP2500 et PTFE1325 pour deux teneurs en éthanol dans le solvant (40 et 66 % v/v). La phase de référence est l'huile essentielle de citron. 232

Tableau III-10 : Valeurs d'angles de contact mesurées sur des plaques d'alumine Al_2O_3 (Goodfellow) avant et après traitement de surface hydrophobe (Surfactis) pour différents liquides à 25 °C. 242

Tableau III-11 : Angles de contact (°) mesurés sur des plaques en inox avec et sans modification de surface hydrophobe et évaluation de la modification de l'hydrophobicité après immersion des matériaux dans de l'huile essentielle de citron à 25 °C. 243

Tableau III-12 : Conditions expérimentales appliquées pour l'ensemble des essais réalisés avec le module de fibres creuses en PTFE (Markel, Ederna). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C dans la configuration suivante : solvant dans la calandre et huile essentielle dans les fibres, circulation à co-courant. 245

Tableau III-13 : Conditions expérimentales appliquées pour l'ensemble des essais réalisés avec le module de fibres creuses en alumine hydrophobe (Hyflux, Surfactis). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C à co-courant. 248

Tableau III-14 : Valeurs de sélectivité dynamique ainsi que des coefficients de transfert de matière expérimentaux pour le citral et le limonène concernant les essais d'extraction liquide-liquide réalisés avec le module de fibres creuses en PTFE à 25 °C à co-courant. 252

Tableau III-15 : Sélectivité dynamique, coefficients de transfert de matière expérimentaux et modélisés du citral et du limonène pour l'ensemble des essais réalisés avec le module de fibres creuses en alumine hydrophobe (Hyflux, Surfactis). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C à co-courant avec l'alimentation circulant dans les fibres. 256

Tableau III-16 : Comparaison des pressions critiques, coefficients de transfert de matière, résistances des membranes au transfert, densités de flux et sélectivités dynamiques entre les différents modules et membranes envisagées dans l'étude dans le cas d'un solvant contenant 40 % v/v d'éthanol pour des essais réalisés à 25 °C en configuration co-courant. L'huile essentielle circule dans les fibres (ou le compartiment supérieur) et le solvant circule dans la calandre (ou le compartiment inférieur). 260

Tableau III-17 : Comparaison des pressions critiques, coefficients de transfert de matière, résistances des membranes au transfert, densités de flux et sélectivités dynamiques entre les différents modules et membranes envisagées dans l'étude dans le cas d'un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol pour des essais réalisés à 25 °C en configuration co-courant. L'huile essentielle circule dans les fibres (ou le compartiment supérieur) et le solvant circule dans la calandre (ou le compartiment inférieur). 263

Tableau III-18 : Détermination des coefficients de diffusion du citral et du limonène dans l'huile essentielle de citron et dans différentes solutions hydro-alcooliques à 25 °C par la méthode de Wilke *et al.* (1987). 266

Tableau III-19 : Bilan des corrélations utilisées côté calandre pour les modules de fibres creuses Liqui-Cel® X30 et X50 et les modules en PTFE et alumine modifiée par traitement hydrophobe ; et expressions utilisées pour le calcul du diamètre utilisé, de la vitesse 268

Tableau III-20 : Coefficients de transfert de matière globaux K (référence : huile essentielle) expérimentaux et modélisés avec le modèle des résistances en série (corrélation de Schöner *et al.* (1998) pour la calandre) pour les essais réalisés avec deux modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 (fibres X30 et X50) avec 66 % v/v d'éthanol dans le solvant à 25 °C. Les essais ont été réalisés avec le solvant circulant dans la calandre et l'huile essentielle dans les fibres. 269

Tableau III-21: Coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} et modélisés K_{calc} (modèle des résistances en série), résistances relatives R au transfert pour des essais avec différentes membranes planes (PP2500, PTFE1325 et PTFEAX07-198) avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol. La phase de référence est l'huile essentielle de citron. 271

Tableau III-22 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et modélisés pour le citral et le limonène concernant les essais d'extraction liquide-liquide réalisés avec le module de fibres creuses en PTFE à 25 °C à co-courant. 274

Tableau III-23 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et modélisés du citral et du limonène pour l'ensemble des essais réalisés avec le module de fibres creuses en alumine hydrophobe (Hyflux, Surfactis). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C à co-courant avec l'alimentation circulant dans les fibres. 275

ANNEXES

Tableau 1 : Conditions expérimentales appliquées pour les essais réalisés avec le module plan et les membranes en TiO_2 avant ($40TiO_2$_1) et après ($40TiO_2H$) modification hydrophobe avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol. Les essais ont été réalisés à co-courant à 25 °C dans la configuration suivante : solvant dans le compartiment inférieur et huile essentielle dans le compartiment supérieur. 287

Tableau 2 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} et sélectivités dynamiques pour les essais réalisés avec le module plan et les membranes en TiO_2 avant et après modification hydrophobe avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol. La phase de référence est l'huile essentielle de citron. 287

Tableau 3 : Coefficients de transfert expérimentaux K_{exp} et modélisés K_{calc} (modèle des résistances en série) du citral et du limonène, résistances relatives R au transfert pour des essais avec différentes membranes planes (PP2500, PTFE1325 et TiO_2 avant et après greffage hydrophobe) avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol. La phase de référence est l'huile essentielle de citron. 295

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Figure 1 : Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane et stabilisation de l'interface au niveau de la membrane. $P_{phase\ mouillante}$ et $P_{phase\ non\ mouillante}$ sont les pressions respectives des phases, ΔP_c est la pression critique. 31

Figure 2 : Structure de la thèse. 33

PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1 : Place des huiles essentielles d'agrumes parmi les différents produits pouvant être obtenus par extraction à partir de matières végétales et principales opérations industrielles d'extraction (Richard *et al.*, 1992). 37

Figure I-2 : Exemple de chromatogramme d'huile essentielle de citron obtenu en chromatographie gazeuse et identification des composés (Mondello *et al.*, 2003). 41

Figure I-3 : Exemple de chromatogramme 2D d'huile essentielle de citron obtenu par GCxGC (détecteur-FID) en 26 minutes (Mondello *et al.*, 2005). 41

Figure I-4 : Formule développée d'une unité isoprène, unité de base des terpènes. 42

Figure I-5 : Profil sensoriel du limonène après un stockage entre 48 et 232 heures à 60 °C dans des flacons en verre de 10 mL fermés (Pokorny *et al.*, 1998). 47

Figure I-6 : Schémas de deux systèmes couplés destinés à la production d'huile essentielle d'orange enrichie en terpènes oxygénés (a) Couplage dialyse et pervaporation, (b) Couplage ultrafiltration/osmose inverse/dialyse (d'après Auerbach, 1995). 52

Figure I-7 : Schéma d'un procédé membranaire avec deux contacteurs pour enrichir de l'huile essentielle d'orange en terpènes oxygénés en utilisant une solution aqueuse de cyclodextrines (Brose *et al.*, 1995). 53

Figure I-8 : (a) Coefficient de partage P du linalol (LiOH) en fonction de la fraction massique w en linalol dans la phase organique (limonène) et (b) sélectivité α à 25 °C. Le solvant utilisé est un mélange d'eau et d'éthanol avec 89 % v/v d'éthanol. Les ratio huile essentielle/solvant sont (◊) 2 ; (Δ) 3 ; (♦) 4 ; (●) 6. (d'après Arce *et al.*, 2005). 58

Figure I-9 : Structure chimique du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium méthane sulfonate (Arce *et al.*, 2006). 60

Figure I-10 : (a) Coefficient de partage P du linalol (LiOH) entre différents solvants non hydro-alcooliques et le limonène et (b) sélectivités S à 25 °C (Arce *et al.*, 2006). 61

Figure I-11 : Schéma de fonctionnement d'un mélangeur-décanteur (d'après www.rousselet-robatel.com). 64

Figure I-12 : Schéma de fonctionnement d'un extracteur centrifuge à deux étages fonctionnant à contre-courant (d'après www.rousselet-robatel.com). 65

Figure I-13 : Schéma d'un procédé utilisé industriellement pour la déterpénation d'huile essentielle d'agrumes par extraction liquide-liquide mettant en œuvre une colonne d'extraction à contre-courant (d'après Athes *et al.*, 2006). 66

Figure I-14 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide à membrane dan le cas d'une membrane hydrophobe poreuse remplie d'huile essentielle (HE). La pression plus élevée appliquée côté solvant (phase non mouillante) permet la stabilisation de l'interface. 68

Figure I-15 : Relation entre nombre de Sherwood et nombre de Graetz (Pierre, 2002) 76

Figure I-16 : Exemple de reconstruction de membranes poreuses en trois dimensions par microtomographie à transmission d'électrons (She *et al.*, 2008). 78

Figure I-17 : Représentation schématique d'un ménisque sphérique à l'intérieur d'un cylindre de rayon r dans le cas d'un liquide mouillant formant un angle θ avec le matériau et d'un autre liquide non mouillant. 84

Figure I-18 : Représentation schématique d'un pore de membrane de rayon r à l'intérieur duquel une pression égale à la pression critique (égalité du rayon du pore et du rayon de la demi-sphère de liquide) est appliquée pour forcer le passage du liquide non mouillant (d'après Butt *et al., 2006*). 84

Figure I-19 : Représentation de l'interface entre deux fluides au niveau d'un pore d'une membrane dans le cas de pores non cylindriques (Kim *et al*., 1986). R représente le rayon d'une fibre et 2r correspond à la distance entre deux fibres adjacentes. 86

Figure I-20 : Représentation de l'angle de contact effectif en fonction de l'angle de contact intrinsèque pour différentes valeurs de R/r et d'angle α dans le cas de pores en forme de « doughnut » (Kim *et al*., 1986). 87

Figure I-21 : Images en microscopie électronique à balayage de membranes Microsieve en céramique (a) et (b) et en co-polymère de polyéthersulfone et d'oxyde de polyéthylène (c). 90

Figure I-22 : Le mélange de polymères, le greffage et le revêtement de surface, méthodes les plus répandues pour modifier les propriétés de surface d'un polymère (Bhattacharya *et al.*, 2004). 92

Figure I-23 : Groupement fluoré pour modifier les propriétés de surface de membranes en PVDF (Khayet *et al.*, 2003). 92

Figure I-24 : Représentation schématique de la réaction de silanisation (Picard *et al.*, 2003). 95

Figure I-25 : Représentation schématique des techniques de perméation de liquide (a) et de déplacement de liquide par un gaz (b) pour des systèmes liquide/gaz avec pour objectif de caractériser la structure poreuse des membranes (Pialtkiewicz *et al.*, 1999). Position de l'interface entre les fluides pour une surpression inférieure à la pression critique (a, b et c), égale à la pression critique (d) et supérieure (e). 100

Figure I-26 : Courbe de flux de liquide en fonction de la pression appliquée dans le cas d'une mesure par déplacement d'interface liquide-liquide à l'intérieur de membranes poreuses avec une distribution de taille des pores (Germic *et al.*, 1997). 100

Figure I-27 : Représentation schématique d'un appareil de mesure de la pression de point de bulle et du flux de gaz (N_2) par la méthode de déplacement de liquide (isopropanol) pour caractériser la structure poreuse des membranes (d'après Piatkiewicz *et al.*, 1999). 101

Figure I-28 : Représentation des différentes forces capillaires au niveau du point triple solide/liquide/gaz lors du dépôt d'une goutte de liquide sur une surface solide. La projection de l'équilibre des forces sur la surface du solide conduit à l'équation de Young. 103

Figure I-29 : Représentation schématique des phénomènes de montée capillaire d'un liquide en fonction de l'affinité entre le liquide et le matériau du capillaire (Butt *et al.*, 2006). 104

Figure I-30 : Photographie d'une installation industrielle d'extraction liquide-liquide à membrane dans la Société KoSa aux Pays-Bas (Klaassen *et al.*, 2005). 113

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

Figure II-1 : Formules développées des molécules de d-Limonène, de géranial (diastéréoisomère (E) du citral) et de néral (diastéréoisomère (Z) du citral). 116

Figure II-2 : Principe de la modification de surface par greffage covalent de molécules bisphosphoniques réalisé par Surfactis (Angers, France). 118

Figure II-3 : Molécule hydrophobe bisphosphonique (Surfactis, Angers, France) utilisée pour la modification des surfaces hydroxylées. 118

Figure II-4 : Représentation du principe de fonctionnement d'un goniomètre utilisé pour la mesure des angles de contact et la détermination des tensions interfaciales (mesure de tension interfaciale représentée sur le schéma). 120

Figure II-5 : Schéma des deux configurations utilisées pour mesurer des angles de contact lorsque le solide est immergé dans un liquide avec (1) huile essentielle d'agrumes; (2) solvant d'extraction (hydro-alcoolique ou autre); (3) solide sous forme de plaque et (4) air. θ et θ' sont les angles de contact mesurés. La goutte est formée à l'aide d'une aiguille droite ou courbe en fonction de la densité des fluides, une cuve de 10 mL environ est utilisée. 125

Figure II-6 : Système permettant de déterminer le temps au bout duquel la première goutte de liquide passe à travers la membrane et la quantité de liquide ayant traversé en fonction du temps. Les deux parties aimantées (1)

ainsi que l'ajout d'un joint en téflon (non représenté sur le schéma) permettent d'assurer l'étanchéité du système. 128

Figure II-7 : Schémas de contacteurs fonctionnant à courants croisés (a) et à courants parallèles (b). Les modules Liqui-Cel® 2,5 × 8 (fibres X30 et X50) correspondent à la configuration (a) et les modules PTFE et Al_2O_3 hydrophobe correspondent à la configuration (b). 133

Figure II-8 : Photographies du module de fibres creuses en PTFE (Markel, Ederna). 134

Figure II-9 : Photographies du module de fibres creuses en alumine hydrophobe (Hyflux, Surfactis). 134

Figure II-10 : Schéma de l'installation pilote d'extraction liquide-liquide à membrane fonctionnant en configuration co-courant avec (1) réservoir d'alimentation (huile essentielle de citron), (2) réservoir de solvant d'extraction (solution hydro-alcoolique), (3) contacteur membranaire (module fonctionnant avec une membrane plane), (4) by-pass, (5) pompe volumétrique à engrenage, V1 et V2 désignent les vannes positionnées à la sortie et à l'entrée du contacteur, respectivement (pour des raisons de clarté du schéma, le module a été représenté verticalement mais il était placé horizontalement lors des essais). 135

Figure II-11 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire pour la définition de la pression critique (ΔP_c) en fonction des pressions d'entrée et de sortie pour l'huile essentielle (HE) et le solvant hydro-alcoolique (HA) à contre-courant et à co-courant. Sur ce schéma, la phase hydro-alcoolique est la phase sur laquelle la surpression est appliquée (phase non mouillante). 138

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III-1 : Structure de la thèse. 145

Figure III-2 : Profils des monoterpènes oxygénés contenus dans l'huile essentielle de citron obtenus par analyse GC-MS dans le cas de notre étude (a) et dans la littérature par Mondello *et al.*, 2003 (b). 149

Publication n° 1

Fig. 1. Principle of solvent-based membrane extraction with the interface between a wetting fluid phase and a non-wetting solvent phase in a hydrophobic membrane. 155

Fig. 2. Schematic view of the pilot-scale extraction device for membrane-based solvent extraction in co-current configuration: (1) feed phase reservoir; (2) solvent phase reservoir; (3) hollow fiber module and (4) by-pass. 159

Fig. 3. Citral and Limonene concentrations in solvent phase (ppm, $mg.kg^{-1}$) versus time (min) for liquid-liquid extractions 1-3. The solvents contain 66, 40 and 20 % v/v of ethanol in experiments 1, 2 and 3, respectively. Operating conditions: Liqui-Cel® 2.5 x 8 with X30 fibers, 25°C, counter-current configuration, feed in the fibers, solvent inside the shell, recirculation mode and flow rates of about 1 $L.min^{-1}$. 166

Fig. 4. Partition coefficients P of citral and limonene between hydro alcoholic solvents with 20-80 % v/v of ethanol and lemon essential oil and selectivity of extraction (25°C, ratio feed/solvent: 1/2.5 in volume). 167

Fig. 5. Citral and Limonene concentrations in solvent phase (ppm, $mg.kg^{-1}$) versus time (min) for liquid-liquid extractions 2 and 4. The feed phase was flowing inside the fibers for experiment 2 and in the shell side for experiment 4. Operating conditions: Liqui-Cel® 2.5 x 8 with X30 fibers, solvent with 40 % v/v of ethanol, 25°C, counter-current configuration, recirculation mode and flow rates of about 1 $L.min^{-1}$. 170

Fig. 6. Citral and Limonene concentrations in solvent phase (ppm, $mg.kg^{-1}$) versus time (min) for liquid-liquid extractions 2 and 5. Experiment 2 was performed in a counter-current configuration whereas experiment 5 was carried out in a co-current mode. Operating conditions: Liqui-Cel® 2.5 x 8 with X30 fibers, solvent with 40 % v/v of ethanol, 25°C, feed in the fibers, solvent inside the shell, recirculation mode and flow rates of about 1 $L.min^{-1}$. 171

Figure III-3 : Profil des monoterpènes oxygénés contenus dans un extrait hydro alcoolique à 66 % v/v d'éthanol après extraction liquide-liquide à membrane d'huile essentielle de citron avec le module Liqui-Cel® X30. L'échantillon a été dilué dans de l'acétone avant l'analyse par GC-MS. 177

Figure III-4 : Observation au microscope électronique à balayage des surfaces externe et interne de fibres creuses en polypropylène X30 et X50 (Pierre (2002)). 178

Figure III-5 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire pour la définition des pressions d'entrée ($P_{entrée}$ HE et $P_{entrée}$ HA), pression transmembranaire maximum (ΔP_{max} transmembranaire) et des pertes de charge (ΔP HA et ΔPHE) à contre-courant et à co-courant. Sur ce schéma, la phase hydro-alcoolique est la phase sur laquelle la surpression est appliquée (phase non mouillante). 181

Figure III-6 : Comparaison des cinétiques d'extraction du citral (a) et du limonène (b) pour un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol et avec deux modules d'extraction commerciaux en PP (Liqui-Cel® 2,5 x 8 avec fibres X30 et X50) à co-courant et à contre-courant. 182

Figure III-7 : Méthode graphique de détermination du coefficient de partage du citral entre l'huile essentielle de citron et un solvant à 80 % v/v d'éthanol à 25 °C (ratio volumique huile/solvant = 1/2,5). Les concentrations sont mesurées à l'équilibre dans chacune des phases. 186

Publication n°2

Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for membrane-based solvent extraction in co-current configuration: (1) lemon essential oil reservoir; (2) hydro alcoholic solution reservoir; (3) membrane contactor and (4) by-pass. V1 and V2: valves. 202

Fig 2. Two configurations for contact angle measurements inside a liquid: (1) lemon essential oil; (2) hydro alcoholic solution; (3) polymer plate and (4) air. θ and θ' are the measured contact angles. 204

Fig. 3. Lemon essential oil and hydro alcoholic solution (66 % v/v of ethanol) permeabilities for polymeric flat sheet membranes as a function of the required time for the first drop of liquid to pass through the membrane. 207

Fig. 4. Influence of the time on the interfacial tension between lemon essential oil and a mixture of water and ethanol (66 % v/v of ethanol in volume) at 25 °C without preliminary equilibrium step. 213

Fig. 5. SEM pictures of the surface of the PTFE1325 (a), PP2500 (b) and PTFE1301 (c) membranes. 215

Fig. 6. LW (Lifshitz-van der Waals) and AB (Lewis acid-base) contributions to the free energy of hydration ΔG_{SW} of PTFE, PP and PA polymers before and after 17 days in contact with lemon essential oil. 218

Figure III-8 : Influence de l'épaisseur de la membrane (PTFE1325 par rapport à PTFEAX07-198) sur les cinétiques d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module plan à co-courant à 25 °C pour des conditions hydrodynamiques similaires et un solvant à 66 % v/v d'éthanol. HE fait référence à l'huile essentielle et HA au solvant hydro-alcoolique. 227

Figure III-9 : Photographiques obtenues en microscopie électronique à balayage de la surface de membranes planes PTFE1325 (a) et PTFEAX07-198 (b). 229

Figure III-10 : Influence de la teneur en éthanol du solvant (40 et 66 % v/v) et de la nature de la membrane (PP2500 et PTFE1325) sur les cinétiques d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module plan à co-courant à 25°C pour des conditions hydrodynamiques similaires. 231

Figure III-11 : Clichés de fibres creuses en PTFE (Markel) par microscopie électronique à balayage. (a) cliché de la section d'une fibre, (b) et (c) clichés de la surface externe et (d) de la surface interne (Gascons, 2008). 238

Figure III-12 : Caractérisation des fibres creuses en alumine (Hyflux) après traitement hydrophobe par MEB (INRA Versailles, Laboratoire PESSAC). (a) est une section avec la top-layer (face interne) visible sur la partie supérieure de la photo. (b) est la face externe. (c) la surface interne et (d) la face interne avant traitement hydrophobe. 239

Figure III-13 : Caractérisation des fibres creuses en PTFE (Markel) par porosimétrie au mercure. (a) représente l'intrusion cumulée du mercure en fonction de la taille des pores, (b) est le logarithme de la dérivée de la courbe (a) en fonction de la taille des pores. 240

Figure III-14 : Caractérisation des fibres creuses en alumine (Hyflux) avant et après modification de surface hydrophobe (Surfactis) par porosimétrie au mercure (Micromeritics). 241

Figure III-15 : Gouttes d'eau de quelques microlitres déposées sur une plaque d'alumine sans modification de surface (a) et sur une plaque d'alumine après modification de surface hydrophobe (b). 242

Figure III-16 : Influence des conditions hydrodynamiques de l'huile essentielle de citron et du solvant hydro alcoolique à 66 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en PTFE à co-courant à 25 °C. 251

Figure III-17 : Influence des conditions hydrodynamiques du solvant hydro alcoolique à 66 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en céramique hydrophobe à co-courant à 25 °C. 254

Figure III-18 : Contribution relative des différentes résistances locales au transfert de matière dans le cas du citral (essais X30PP2, X50PP1 et X50PP2) et du limonène (essais X30PP2 et X50PP1) pour des extractions réalisées à 25 °C avec un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol. Ces contributions ont été calculées par le modèle des résistances en série. 270

ANNEXES

Figure 1 : Influence du traitement de surface hydrophobe d'une membrane plane en TiO_2 sur les cinétiques d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module plan à co-courant à 25 °C pour des conditions hydrodynamiques similaires. 288

Figure 2 : Influence des conditions hydrodynamiques de l'huile essentielle de citron et du solvant hydro alcoolique à 40 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en PTFE à co-courant à 25 °C. 289

Figure 3 : Influence des conditions hydrodynamiques de l'huile essentielle de citron et du solvant hydro alcoolique à 80 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en PTFE à co-courant à 25 °C. 290

Figure 4 : Influence des conditions hydrodynamiques du solvant hydro alcoolique à 40 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en céramique hydrophobe à co-courant à 25 °C. 291

Figure 5 : Influence des conditions hydrodynamiques du solvant hydro alcoolique à 80 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en céramique hydrophobe à co-courant à 25 °C. 292

Introduction générale

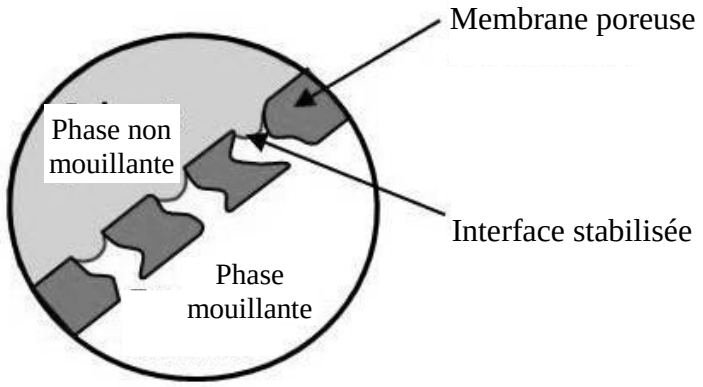
INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les huiles essentielles d'agrumes représentent une source à la fois abondante et bon marché de terpènes et de terpènes oxygénés qui intéressent de nombreux secteurs, en particulier l'agroalimentaire, la pharmacie, la cosmétique et l'industrie des arômes et des parfums. A l'heure actuelle, leur extraction à partir de matrices végétales reste en général plus rentable que leur production par synthèse chimique. Les terpènes oxygénés, tels que le citral ou le linalol, sont des molécules contenues en faible quantité dans les huiles essentielles et qui présentent une haute valeur ajoutée en raison de leur profil sensoriel particulièrement recherché. Dans le but d'enrichir ces huiles essentielles en terpènes oxygénés mais également de réduire leur concentration en terpènes non oxygénés (limonène) pour des questions de solubilité et d'allergie, il est nécessaire de les retraiter. Cette étape indispensable s'appelle la déterpénation. Elle est le plus souvent réalisée industriellement par extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant hydro-alcoolique suivie d'une évaporation du solvant.

Le mélange intime d'huile essentielle d'agrumes et de solvant hydro-alcoolique conduit à la formation d'émulsions stables en raison de la présence d'éthanol et de surfactants (protéines, cires) qui diminuent la tension interfaciale entre les liquides. L'étape de séparation des phases nécessite alors des temps de décantation de plusieurs jours dans les équipements classiques de décantation gravitaire (mélangeurs-décanteurs).

Réaliser des extractions liquide-liquide avec un contacteur membranaire permettrait de réduire de manière importante la durée nécessaire à l'obtention d'un extrait par rapport aux méthodes classiques et par conséquent d'intensifier le procédé. En effet, le mélange des deux phases est évité grâce à la stabilisation de l'interface liquide-liquide dans les pores de la membrane tout en assurant le transfert des solutés par diffusion (Figure 1). Il est donc possible d'obtenir un extrait hydro-alcoolique en une seule étape puisqu'il n'est plus nécessaire de séparer les phases. Les contacteurs membranaires se distinguent des techniques plus répandues de filtration par membrane (microfiltration, ultrafiltration) du fait que leur fonction est seulement de servir de support pour éviter la dispersion, la membrane ne jouant aucun rôle dans la sélectivité des transferts de matière. Dans certains cas, la membrane peut être responsable d'une résistance supplémentaire non négligeable au transfert, c'est pourquoi des matériaux fins (< 100 µm) et poreux (> 25 %) sont préférentiellement utilisés afin de limiter ce phénomène. Depuis les années 1980, de nombreuses applications de l'extraction liquide-liquide à membrane à l'échelle du laboratoire ont été étudiées. Des travaux ont été réalisés sur

l'extraction d'acide acétique (Kiani *et al.* (1984)), de protéines (Dahuron *et al.* (1988)), de polluants tels que le phénol et le toluène présents dans les eaux usées (Yun *et al.* (1992)) et de métaux lourds toxiques comme le chrome (Yun *et al.* (1993)). Les premières études dans le domaine des arômes apparaissent au milieu des années 1990 avec les travaux de Souchon (1994) sur l'extraction en continu de γ-décalactone produite par fermentation. Parmi les travaux réalisés sur l'extraction de composés d'arôme par contacteurs membranaires, l'huile de tournesol a été utilisée comme solvant d'extraction comestible (Baudot *et al.* (2001)) et des composés d'arômes soufrés provenant d'effluents d'industries agroalimentaires ont été extraits et valorisés (Pierre (2002)).



$$0 < P_{\text{phase non mouillante}} - P_{\text{phase mouillante}} < \Delta P_c$$

Figure 1 : Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane et stabilisation de l'interface au niveau de la membrane. $P_{\text{phase mouillante}}$ et $P_{\text{phase non mouillante}}$ sont les pressions respectives des phases, ΔP_c est la pression critique.

La condition indispensable pour envisager une application industrielle des contacteurs membranaires est le maintien d'une interface stable entre les deux phases tout au long de l'extraction. On réalise cette stabilisation par l'application d'une légère surpression sur la phase non mouillante, c'est-à-dire celle qui ne remplit pas les pores de la membrane. Pour un système donné, on définit la pression critique ΔP_c comme la valeur de surpression au-dessus de laquelle la phase non mouillante traverse la membrane. ΔP_c dépend notamment de la tension interfaciale entre les phases, de l'affinité entre les liquides et la membrane et du diamètre des pores. Dans le cas de la déterpénation des huiles essentielles d'agrumes, la présence d'éthanol dans le solvant entraîne une diminution de la tension interfaciale et augmente l'affinité entre le solvant et le matériau membranaire. Ces phénomènes réduisent la valeur de la pression critique et conduisent à une stabilisation plus difficile de l'interface. On souhaite donc augmenter la gamme de pression permettant de garder une interface stable ; une

pression critique de 0,5 bar a été choisie comme valeur minimale pour envisager l'application des contacteurs membranaires à plus grande échelle.

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer des solutions afin d'augmenter la pression critique, et donc d'assurer la stabilisation de l'interface dans les contacteurs membranaires, pour le système huile essentielle d'agrumes/solvant hydro-alcoolique. Les deux approches envisagées pour atteindre le but fixé ($\Delta P_c > 0,5$ bar) sont l'augmentation de la tension interfaciale, notamment par le choix du solvant, et la sélection de membranes adaptées en fonction de leurs propriétés de surface ainsi que de leur diamètre de pores.

Ce document est composé de trois grandes parties et sa structure globale est représentée de manière synthétique sur la Figure 2.

Tout d'abord, une **Synthèse bibliographique** présente l'état de l'art des techniques d'obtention et de valorisation des huiles essentielles d'agrumes et de leurs fractions déterpénées. En réponse aux limites et contraintes techniques des procédés conventionnels, l'extraction liquide-liquide à membrane est développée. Les transferts de matière au sein de ces équipements sont analysés dans un premier temps, puis l'accent est porté sur les enjeux de la stabilisation de l'interface et les différents leviers permettant d'augmenter la pression critique. Par conséquent, les méthodes de caractérisation de la structure et de la nature des matériaux membranaires occupent une large place dans cette synthèse bibliographique.

Ensuite, une partie **Matériel et Méthodes** fait le bilan précis des outils, concepts et équipements utilisés au cours de ce travail. On peut notamment citer la mise au point d'un module qui a permis de tester un grand nombre de membranes planes.

Enfin, la partie **Résultats et Discussion** est divisée en quatre sous-parties. La première est consacrée à l'approche consistant à augmenter la tension interfaciale entre les liquides soit par le choix du solvant ou par la température. Dans la deuxième sous-partie, nous avons étudié l'influence de la structure et de la nature de la membrane sur la pression critique et sélectionné les matériaux les plus performants. La troisième sous-partie est centrée sur l'évaluation de modules de fibres creuses réalisés avec les matériaux sélectionnés en géométrie plane. La quatrième et dernière sous-partie fait la synthèse et compare les performances de l'ensemble des modules et membranes envisagés aussi bien en terme de stabilisation de l'interface que de transfert de matière. A partir du modèle des résistances en

série, une analyse permettant d'identifier la résistance au transfert ajoutée par la membrane est présentée.

En conclusion, un bilan des principaux résultats obtenus et des enjeux par rapport à une application industrielle du procédé développé au cours de ce travail est présenté.

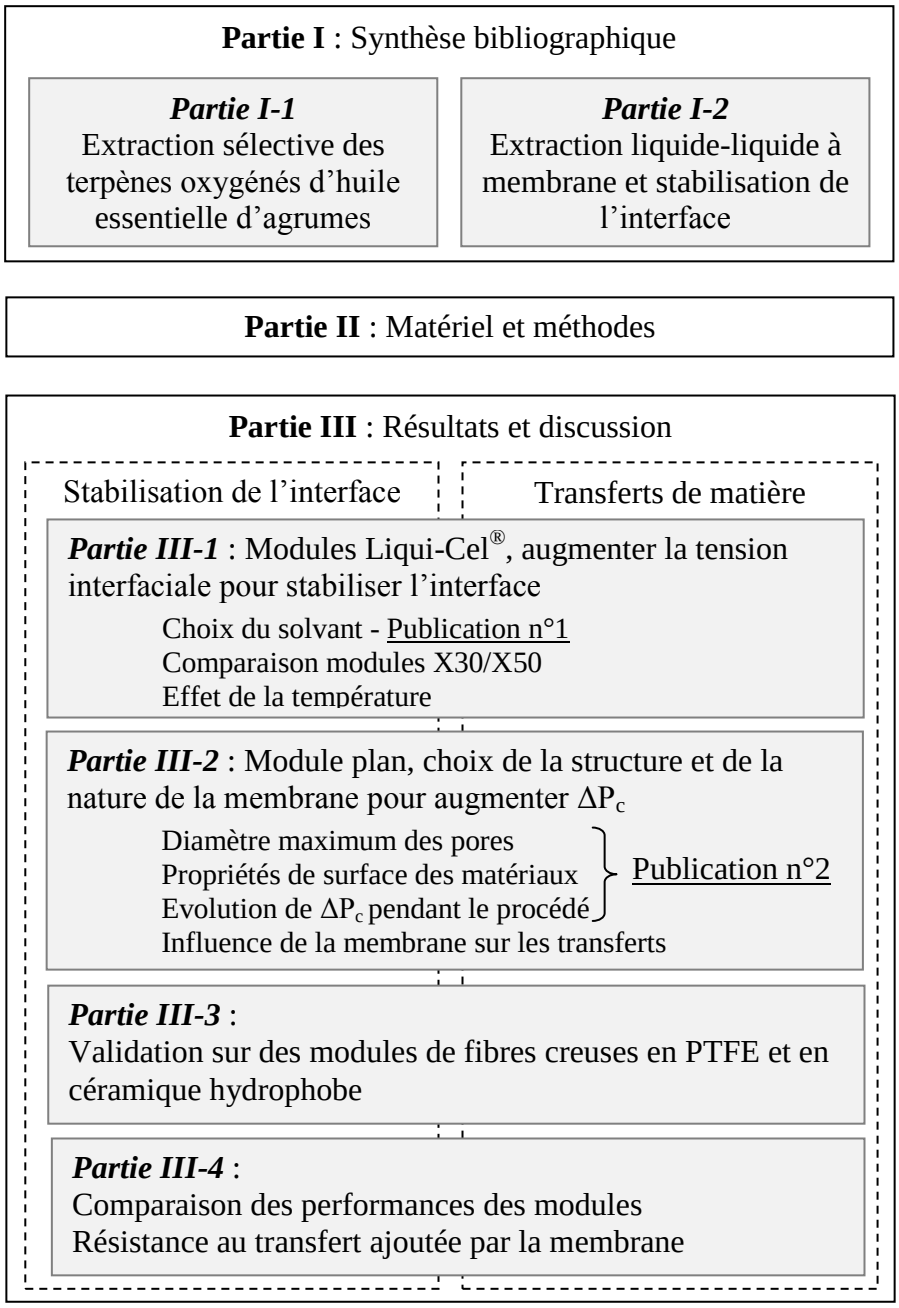


Figure 2 : Structure de la thèse.

Partie I

Synthèse bibliographique

I. PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Cette synthèse bibliographique est organisée en deux parties. La première a pour objectif de présenter l'état de l'art sur les méthodes d'obtention des huiles essentielles d'agrumes et en particulier sur les procédés de traitement de ces huiles permettant l'élimination des terpènes non oxygénés indésirables. L'étude des propriétés physico-chimiques des différentes molécules contenues dans les huiles essentielles et de leur stabilité a permis d'appréhender les enjeux de l'extraction sélective des terpènes oxygénés, composés d'arôme à haute valeur ajoutée. Les différentes techniques d'extraction et/ou d'enrichissement d'une huile essentielle en ces composés sont ensuite abordées avec un accent tout particulier mis sur l'extraction liquide-liquide. Une synthèse des principaux points forts et des limites de ces techniques en vue d'une application industrielle est présentée. Le bilan de cette première partie fait apparaître l'extraction liquide-liquide utilisant la technologie des contacteurs membranaires comme un procédé à fort potentiel pour le traitement des huiles essentielles d'agrumes.

La deuxième partie de cette synthèse bibliographique présente la technologie non dispersive des contacteurs membranaires comme alternative à l'extraction liquide-liquide classique. Les paramètres d'évaluation de l'efficacité de cette technique sont présentés et discutés. Les différentes approches utilisées dans la littérature pour opérer dans des conditions où l'interface reste stable sont également présentées. Les phénomènes régissant la stabilisation de l'interface liquide-liquide dans les contacteurs forment la partie centrale de cette étude bibliographique. Les techniques de caractérisation de la structure poreuse (diamètre maximal des pores, épaisseur) des membranes et des propriétés de surface (hydrophobicité) des matériaux permettent d'obtenir des informations à mettre en lien avec les propriétés de l'alimentation et du solvant pour obtenir une interface stable.

1. Extraction sélective des terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes

1.1. Les huiles essentielles d'agrumes

D'une manière générale, les huiles essentielles sont des mélanges odorants comportant de nombreuses molécules, obtenus par entraînement à la vapeur d'eau (hydrodistillation) de matières végétales d'origine botanique spécifiée ou par expression du péricarpe des agrumes, et séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques (Huet (1991b)).

Il est important de distinguer les huiles essentielles des concrètes, qui sont obtenues par extraction solide-liquide des matières végétales à l'aide de solvants organiques. Par ailleurs, on appelle absolues les produits obtenus par extraction à l'éthanol des concrètes. La Figure I-1 replace les huiles essentielles d'agrumes parmi les différents produits pouvant être obtenus par extraction à partir de matières végétales en fonction des techniques utilisées (Richard *et al.* (1992)).

Les huiles essentielles d'agrumes sont parmi les plus abondantes et les moins chères. Selon Lawrence (2009), les quantités produites à la fois par expression et par hydrodistillation s'élevaient à environ 62 500 tonnes en 2007. L'huile essentielle d'orange « cold-pressed » est la plus abondante (51 000 tonnes en 2007), suivie de l'huile essentielle de citron « cold-pressed » (9 200 tonnes), puis de l'huile essentielle de citron vert (ou lime) obtenue par hydrodistillation (1 800 tonnes) et enfin l'huile essentielle de mandarine « cold-pressed » (460 tonnes). Le Brésil est le principal producteur d'huile essentielle d'orange suivi des États-Unis (Floride et Californie, principalement). L'Argentine est le principal producteur d'huile essentielle de citron avec 5 500 tonnes en 2007, la deuxième région productrice est ensuite la Californie. Le bassin méditerranéen occupe également une place importante dans la production d'huiles essentielles de ces deux agrumes.

Selon Matthews *et al.* (1987), les huiles essentielles d'agrumes sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles dans le secteur agroalimentaire (boissons, confiseries, condiments, crèmes glacées) comme cosmétique (parfums, savons, huiles de massage) ou encore pharmaceutique. Des utilisations en peintures, insecticides, plastiques et textiles sont également mentionnées par ces mêmes auteurs.

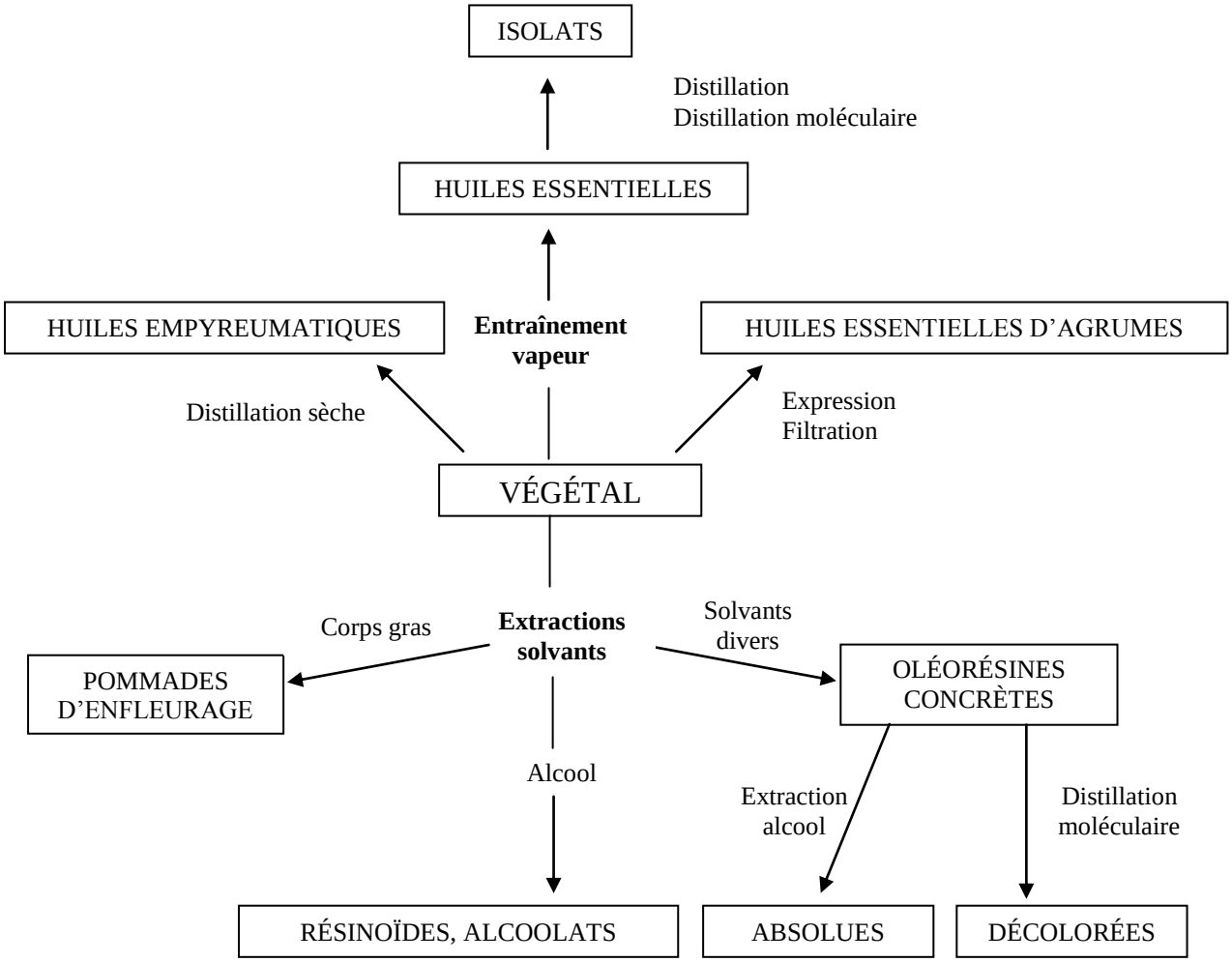


Figure I-1 : Place des huiles essentielles d'agrumes parmi les différents produits pouvant être obtenus par extraction à partir de matières végétales et principales opérations industrielles d'extraction (Richard *et al.*, 1992).

1.1.1. Technologies d'obtention des huiles essentielles « brutes »

L'objectif de cette section est de présenter de façon synthétique les différentes techniques d'obtention des huiles essentielles et surtout de mettre en évidence les différences existant entre celles-ci en terme de rendement et de composition.

1.1.1.1. Expression

Il s'agit de la technique d'extraction des huiles essentielles d'agrumes la plus répandue, elle permet d'obtenir les huiles dites « cold-pressed». Elle peut être réalisée à partir

du fruit entier avant extraction (machines pelatrices), simultanément ou après (machines sfumatrices) extraction du jus. Les appareils principalement utilisés sont :

- Le Brown Oil Extractor : il est employé pour extraire l'huile essentielle du fruit avant le jus. Un rouleau muni d'aiguilles permet de libérer l'huile essentielle du zeste des agrumes, elle est ensuite entraînée par un flux d'eau puis l'émulsion formée est centrifugée. La quantité d'eau consommée est de 1,9 L par kilogramme de fruits. Pour l'orange, les rendements varient entre 1,5 et 4,4 kg d'huile essentielle par tonne de fruits (Matthews *et al.* (1987)).

- Le FMC (Food Machinery Corporation) Inline Extractor permet d'extraire dans un même temps l'huile essentielle et le jus des agrumes sans contact réciproque. Le jus est récupéré à l'aide d'une canule introduite à l'intérieur du fruit alors qu'un jet d'eau en surface de l'agrume entraîne l'huile essentielle obtenue après application d'une contrainte mécanique sur la surface du fruit à l'aide de doigts métalliques. Un système de recyclage permet de diviser la consommation d'eau par trois.

- La sfumatrice Speciale est utilisée sur des demi-fruits après extraction du jus. Les écorces sont pliées et pressées entre une chaîne en mouvement et un plateau horizontal nervuré fixe. Des jets d'eau permettent d'entraîner l'huile essentielle puis l'émulsion est centrifugée.

De plus amples informations sur différents types de machines pelatrices et sfumatrices reposant sur des principes identiques à ceux évoqués ci-dessus ont été publiées par Huet (1991a).

Après extraction, les huiles essentielles « cold-pressed » sont ensuite placées à basse température (-29 °C pendant 3 à 5 jours ou -4 °C pendant 4 à 5 semaines) ce qui entraîne la précipitation des insolubles et permet d'avoir après séparation un produit limpide. Dans le cas de l'huile essentielle d'orange, ces insolubles sont composés de 50 à 65 % de cires qui sont des monoesters d'acides gras insaturés (C18 à C22) et d'alcools à longue chaîne carbonée (C32 à C34), de 8 à 15 % d'hydrocarbures en C21 à C33, de 6 à 15 % d'acides gras libres (C12 à C26), de 5 à 18 % d'esters de stérol et de petites quantités de stérols, d'alcools, de caroténoïdes, de glycolipides et de phospholipides (Puleo *et al.* (1994)). La composition des cires peut varier en fonction de l'agrume, de la température appliquée pour la précipitation et du procédé d'extraction de l'huile essentielle (Russo (2002)).

1.1.1.2. Codistillation avec vapeur d'eau

Cette technique est peu employée dans le cas des agrumes sauf pour le cas particulier de l'huile essentielle de lime. Les composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau à une température de 100 °C qui est beaucoup plus basse que la température d'ébullition des molécules d'huile essentielle (160 à 250 °C). La distillation à la vapeur, ou hydrodistillation, met le végétal en contact direct avec de l'eau bouillante alors que la distillation à la vapeur directe saturée ou surchauffée, technique la plus répandue, évite le contact avec l'eau bouillante et la formation de certains artefacts. L'opération est le plus souvent réalisée dans des alambics à double paroi chauffée. On opère par injection directe de vapeur dans le fond de l'alambic au-dessous de la matière première. Les rendements en huile essentielle sont de l'ordre de 4 à 5 kg d'huile par tonne de fruits (Huet (1991a)).

1.1.1.3. Autres techniques

D'autres techniques ont été étudiées pour extraire les huiles essentielles comme l'extraction par micro-ondes ou ultrasons, les fluides supercritiques ou encore l'eau à l'état subcritique. Peu de travaux comparent les différentes techniques d'obtention des huiles essentielles dans la littérature. Ferhat *et al.* (2007) ont étudié, à l'échelle du laboratoire, une technique combinant distillation et micro-ondes appelée distillation « sèche » par micro-ondes qui ne nécessite ni eau, ni solvant organique. Ils ont comparé les performances de cette technique en terme de durée d'extraction, de rendement, de propriétés physiques et organoleptiques et de composition de l'extrait avec les performances de l'expression et de l'hydrodistillation. Leurs principaux résultats sont répertoriés dans le Tableau I-1. La distillation « sèche » par micro-ondes permet de réduire le temps d'extraction à 30 minutes au lieu de 3 heures pour l'hydrodistillation et 1 heure pour l'expression. Cette technique permet également de diviser par 4 (minimum) la consommation énergétique tout en obtenant un rendement d'extraction plus élevé. Aucune différence significative n'est observée concernant les propriétés physiques des huiles obtenues. La technique qui permet d'obtenir l'huile essentielle la plus riche en citral (ratio limonène/citral le plus faible) reste néanmoins l'hydrodistillation. Des ratio très proches sont obtenus pour l'expression (45,8) et la distillation "sèche" par micro-ondes (44,4).

Tableau I-1 : Comparaison de trois technologies d'obtention d'huile essentielle de citron (d'après Ferhat *et al.*, 2007).

	Expression	**Hydro distillation**	**Distillation « sèche » par micro-ondes**
Rendement d'extraction (%)	0,05	0,21	0,24
Durée	1 heure	3 heures	30 minutes
Terpènes oxygénés dans l'huile essentielle (%)	2,00	4,53	3,93
Limonène (%)	75,68	72,9	69,65
Citral (%)	1,65	2,17	1,57
Ratio limonène/citral	45,87	33,59	44,36
Densité d_{20}^{20}	0,856	0,849	0,834
Indice de réfraction n_D^{20}	+1,475	+1,474	+1,474
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20}$	+49°	+42°	+44°
Consommation électrique (kWh)	1,00	4,33	0,25
CO_2 rejeté (g)	800	3464	200

1.1.2. Composition des huiles essentielles d'agrumes

Comme les huiles essentielles sont en grande partie composées de molécules volatiles, la chromatographie en phase gazeuse (GC) représente une technique très adaptée à l'analyse de ces mélanges. La Figure I-2 est un exemple de chromatogramme d'huile essentielle de citron obtenu en GC qui illustre bien la diversité des molécules en présence. Cependant, les huiles essentielles sont des mélanges très complexes de molécules parfois difficiles à séparer avec la chromatographie monodimensionnelle. Mondello *et al.* (2005) ont étudié la chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GC x GC) pour analyser des huiles essentielles de citron. En GC x GC, l'échantillon à analyser est soumis à deux séparations chromatographiques en fonction de la volatilité et de la polarité des composés. Chaque « trace » représente une des molécules contenues dans l'huile essentielle (Figure I-3). Cette technique analytique puissante permet d'augmenter le pouvoir de résolution (séparation des différentes molécules) et ainsi facilite l'identification des composés.

Des méthodes de spectroscopie en proche infra-rouge ont également été développées par Steuer *et al.* (2001) pour des applications en contrôle qualité ou la réalisation de mesures en ligne. Ils ont montré que cette technique fiable et rapide permet de déterminer de quel agrume est issu un échantillon d'huile essentielle (après traitement statistique des données). Il s'avère également possible de mesurer en ligne, après calibration, les teneurs en nootkatone (terpène oxygéné) dans l'huile essentielle de pamplemousse et la teneur totale en aldéhydes

dans l'huile essentielle d'orange. Faix *et al.* (1998) ont mis en évidence que cette méthode est plus sensible que l'oximation classiquement utilisée pour déterminer la teneur totale en composés carbonylés d'une huile essentielle. Atteindre les performances de l'infra-rouge est possible en utilisant une oximation modifiée faisant réagir de la triéthanolamine en plus de l'hydroxylamine.

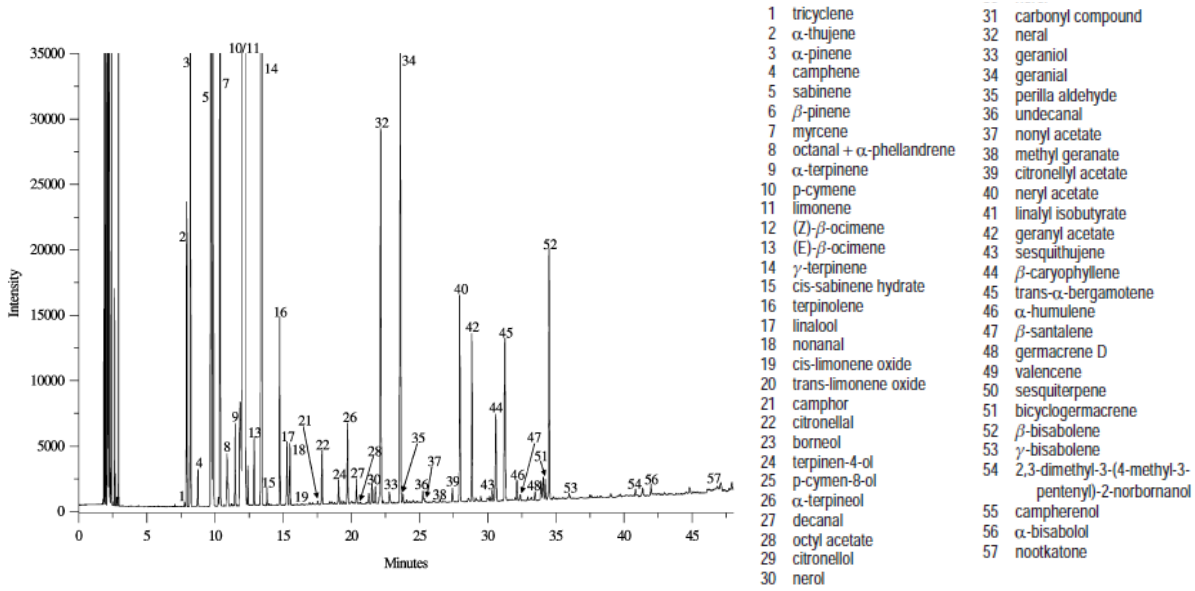


Figure I-2 : Exemple de chromatogramme d'huile essentielle de citron obtenu en chromatographie gazeuse et identification des composés (Mondello *et al.*, 2003).

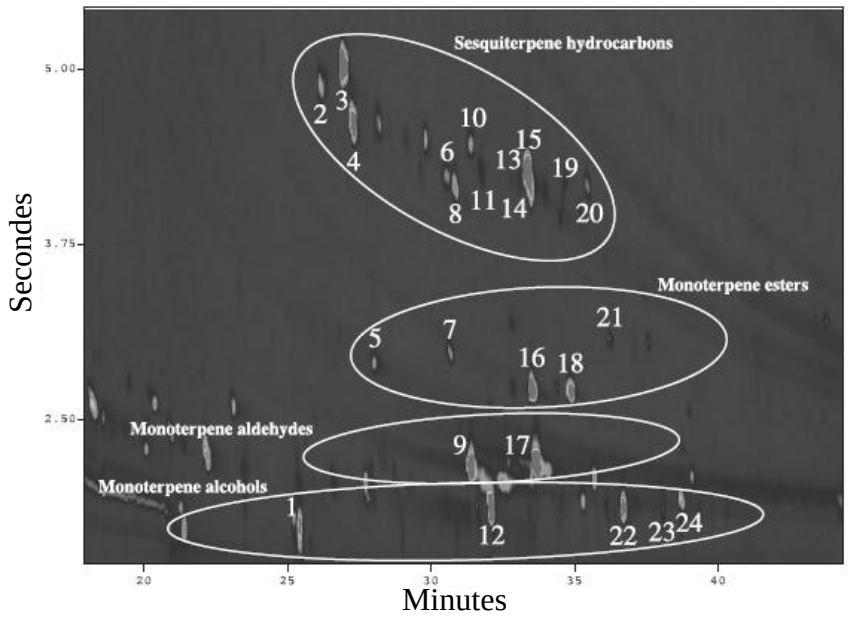


Figure I-3 : Exemple de chromatogramme 2D d'huile essentielle de citron obtenu par GCxGC (détecteur-FID) en 26 minutes (Mondello *et al.*, 2005).

1.1.2.1. Bilan des molécules présentes dans les huiles essentielles

D'après Mondello *et al.* (2005), les huiles essentielles d'agrumes sont des mélanges comportant plus de 200 composés qui peuvent être regroupés en fractions non volatile (1-15 %) et volatile (85-99 %). Cette dernière fraction contient principalement des monoterpènes et des sesquiterpènes ainsi qu'une petite quantité de monoterpènes oxygénés (fonctions aldéhydes, cétones, alcools et esters). Les terpènes sont des dérivés de l'isoprène C_5H_8 (2-méthylbutadiène, Figure I-4) et ont pour formule de base des multiples de celle-ci, c'est-à-dire $(C_5H_8)_n$. Les monoterpènes ont pour formule $C_{10}H_{16}$ et les sesquiterpènes : $C_{15}H_{24}$. La partie non volatile contient des acides gras, des stérols, des caroténoïdes, des cires, des coumarines, des psoralènes et des flavonoïdes (Mondello *et al.* (2003)).

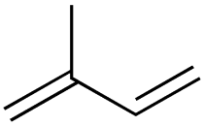


Figure I-4 : Formule développée d'une unité isoprène, unité de base des terpènes.

Le Tableau I-2 et le Tableau I-3 présentent les principales propriétés physico-chimiques des terpènes oxygénés et non oxygénés rencontrés dans les huiles essentielles de citron et d'orange. La masse molaire, la température d'ébullition, la constante d'hydrophobicité et l'odeur caractéristique ont été reportés. L'hydrophobicité peut être appréhendée par la répartition de la molécule entre l'eau et l'octanol exprimée par le rapport des concentrations à l'équilibre (Rekker (1977)). Le logarithme de ce coefficient de partage (logP) est largement utilisé pour caractériser l'affinité pour une phase organique des molécules. Les composés avec un logP supérieur à 0 sont considérés comme hydrophobes alors que ceux ayant un logP négatif sont plutôt hydrophiles. La fraction volatile des huiles essentielles est majoritairement composée de molécules de masse molaire inférieure à 250 $g.mol^{-1}$, certaines étant très hydrophobes comme les terpènes et sesquiterpènes non oxygénés (logP > 4,2) alors que les terpènes oxygénés sont légèrement moins hydrophobes (2,8 < logP < 3,8 pour la plupart). On peut également remarquer que certaines molécules entrant dans la composition des huiles essentielles d'agrumes possèdent des propriétés tensioactives. Nonanal, décanal, acétate de nonyle et undécanal en sont les principaux exemples en raison de leur partie polaire (fonction aldéhyde ou ester) et d'une longue chaîne carbonée apolaire sans insaturation (en C9 ou davantage). De nombreuses molécules sont présentes à la fois dans l'huile essentielle de citron et d'orange. Cependant, certains composés oxygénés tels que l'octanal, le décanal, l'α-sinensal et le β-sinensal sont plus abondants dans l'huile essentielle d'orange.

Tableau I-2 : Propriétés des principales molécules de l'huile essentielle de citron (structure, masse molaire M, température d'ébullition Teb, la constante d'hydrophobicité LogP estimée avec EPI Suite v1.67, odeur et n°CAS).

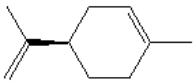
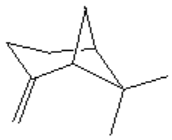
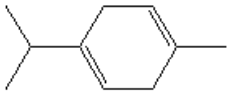
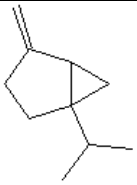
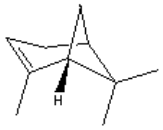
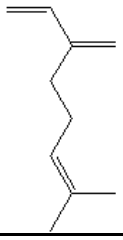
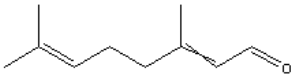
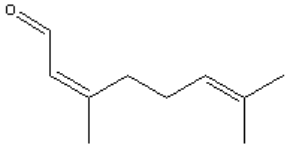
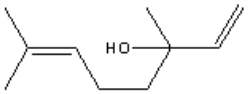
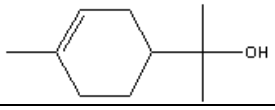
	Nom	**Structure**	**M** ($g.mol^{-1}$)	**Teb** (°C)	**Log P**	**Odeur**	**N°CAS**
Monoterpènes	Limonène		136,2	175,5	4,83	Sucrée, hespéridée	[5989-27-5]
	β-pinène		136,2	166	4,35	Résine de pin	[127-91-3]
	γ-terpinène		136,2	183	4,75	Herbacée	[99-85-4]
	Sabinène		136,2	-	4,69	Boisée, herbacée	[3387-41-5]
	α-pinène		136,2	157	4, 27	Résineuse chaude	[7785-26-4]
	Myrcène		136,2	167	4,88	Légère, hespéridée	[123-35-3]
Sesqui-terpènes	β-bisa bolène	-	204,4	-	7,12	Sucrée, épicée	[495-61-4]
Aldéhydes	Géranial		152,2	227	3,45	Citron	[5392-40-5]
	Néral		152,2	227	3,45	Citron	[106-26-3]
Alcools	Linalol		154,3	197	3,38	Rappelle le muguet	[78-70-6]
	α-Terpinéol		154,3	220	3,33	Lilas	[98-55-5]

Tableau I-3 : Propriétés des principales molécules de l'huile essentielle d'orange (structure, masse molaire M, température d'ébullition Teb, la constante d'hydrophobicité LogP estimée avec EPI Suite v1.67, odeur et n°CAS).

	Nom	**Structure**	**M** ($g.mol^{-1}$)	**Teb** (°C)	**Log P**	**Odeur**	**N°CAS**
Monoterpènes	Limonène		136,2	175,5	4,83	Sucrée, hespé-ridée	[5989-27-5]
	Sabinène		136,2	-	4,69	Boisée, herbacée	[3387-41-5]
	Myrcène		136,2	167	4,88	Légère, hespé-ridée	[123-35-3]
Sesquiter-pènes	β-élémène		204,4	-	7,04	Herbacée, cireuse, fraîche	[515-13-9]
Aldéhydes	Octanal		128,2	171	2,78	Lourde, grasse	[124-13-0]
	Décanal		156,3	209	3,76	Fraîche, orange rosée	[112-31-2]
	Géranial		152,2	227	3,45	Citron	[5392-40-5]
	α-sinensal		218,3	176	5,61	Hespé-ridée	[17909-77-2]
	β-sinensal		218,3	176	5,61	Douce	[4955-32-2]
Alcools	Linalol		154,3	197	3,38	Rappelle le muguet	[78-70-6]
	Géraniol		154,3	230	3,47	Rosée	[106-24-1]
	α-Terpinéol		154,3	220	3,33	Lilas	[98-55-5]

1.1.2.2. Influence de l'agrume considéré

Les huiles essentielles d'agrumes diffèrent principalement les unes des autres par leur composition quantitative. Le Tableau I-4 illustre les différences de composition entre les huiles essentielles de citron, d'orange, de mandarine et de bergamote (Mondello *et al.* (2003)). Le limonène reste toujours le composé majoritaire, c'est une molécule très hydrophobe (logP = 4,83) présentant une très faible solubilité dans l'eau (20,4 $mg.L^{-1}$ à 25 °C d'après Fichan *et al.* (1999)). Par conséquent, les huiles essentielles d'agrumes sont très peu solubles dans les produits alimentaires composés majoritairement d'eau, ce qui limite fortement leur application.

Tableau I-4 : Comparaison de la composition en principaux terpènes oxygénés et monoterpènes non oxygénés pour 4 huiles essentielles d'agrumes obtenues par expression (Mondello *et al.*, 2003). Les valeurs sont données en aire relative (%) des pics obtenus en GC-FID.

		Citron	**Orange**	**Mandarine**	**Bergamote**
Terpènes oxygénés	Acétate de géranyle	0,35	0,03	-	0,36
	Acétate de linalyle	-	-	-	27,32
	Acétate de néryle	0,44	0,04	0,01	0,39
	Décanal	0,05	0,17	0,08	0,06
	Géranial	1,29	0,13	0,04	0,36
	Linalol	**0,12**	**0,30**	**0,09**	**7,84**
	Néral	0,77	0,06	-	0,24
	α-terpinéol	0,17	0,06	0,08	0,09
Monoterpènes non oxygénés	Limonène	66,05	93,33	73,84	42,66
	Myrcène	1,47	2,03	1,79	0,98
	α-pinène	1,89	0,64	2,21	1,27
	β-pinène	12,56	0,91	1,47	7,04
	γ-terpinène	9,16	0,59	17,06	7,84

La proportion de terpènes oxygénés dans l'huile essentielle dépend de l'agrume considéré. Par exemple, l'huile essentielle de citron en contient 3,6 à 4,8 % (Verzera *et al.* (1999), l'huile essentielle d'orange environ 1,2 % (Stuart *et al.* (2001)) et l'huile essentielle de bergamote environ 48 % (Belsito *et al.* (2007)).

1.1.2.3. Influence de la technologie d'extraction

Outre les différences observées par Ferhat *et al.* (2007) entre les huiles obtenues par expression, hydrodistillation ou distillation sèche par micro-ondes, les différents équipements utilisés en expression ont également une influence sur la composition des huiles essentielles d'agrumes. C'est ce qu'ont montré Verzera *et al.* (1999) en étudiant la composition d'huiles

essentielles de citron obtenues avec divers équipements industriels. C'est la machine pelatrice testée qui permet d'obtenir la teneur la plus élevée en composés oxygénés dans l'huile essentielle (3,3 % au lieu de 2,4 à 3,1 % pour les autres méthodes). Cependant, la meilleure évaluation sensorielle est obtenue avec la machine sfumatrice car l'huile possède des notes très fraîches et intenses de citron. La machine pelatrice conduit à des huiles essentielles avec un profil aromatique moins intense, comportant des notes lourdes et grasses caractéristiques de cette technique d'extraction où la surface du fruit est « râpée », entraînant des composés dans l'huile essentielle qui ne seraient pas ou peu extraits avec les autres techniques.

1.1.2.4. Influence d'autres paramètres

D'autres paramètres tels que la variété (Lota *et al.* (2001)), le degré de maturité des fruits ou encore les conditions météorologiques avant la récolte des fruits ont un impact sur la composition (principalement quantitative) des huiles essentielles d'agrumes.

1.1.3. Stabilité des huiles essentielles d'agrumes et interactions avec les polymères

Après l'étape d'extraction, l'influence des conditions de stockage sur la qualité de l'huile essentielle ainsi que la prise en compte des interactions entre le liquide et les polymères sont considérées ci-dessous.

1.1.3.1. Stabilité des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des produits sensibles dont la conservation est parfois délicate. D'après Matthews *et al.* (1987), les huiles essentielles d'agrumes « dewaxed », c'est-à-dire après élimination des cires, peuvent être stockées entre 15 et 22 °C. A cette température, aucune précipitation des cires résiduelles n'intervient et la qualité aromatique de l'huile est maintenue. Par contre, il est impératif de stocker les huiles sous atmosphère inerte, afin d'éviter les phénomènes d'oxydation. D'après Neumann *et al.* (1992), l'exposition de l'huile essentielle de citron à la lumière entraîne la production d'arômes indésirables. Dans le cas des terpènes cycliques, ce phénomène est expliqué par la réaction entre des molécules d'oxygène singulet générées photochimiquement et la double liaison du cycle. Pokorný *et al.* (1998) ont étudié les relations entre les changements de composition chimique du limonène au cours du stockage (232 h, 40 °C ou 60 °C, flacon en verre de 10 mL fermé) et les modifications de ses propriétés organoleptiques. Ils ont démontré que les phénomènes

d'oxydation entraînent une diminution importante des notes agrumes, fraîches et florales (Figure I-5).

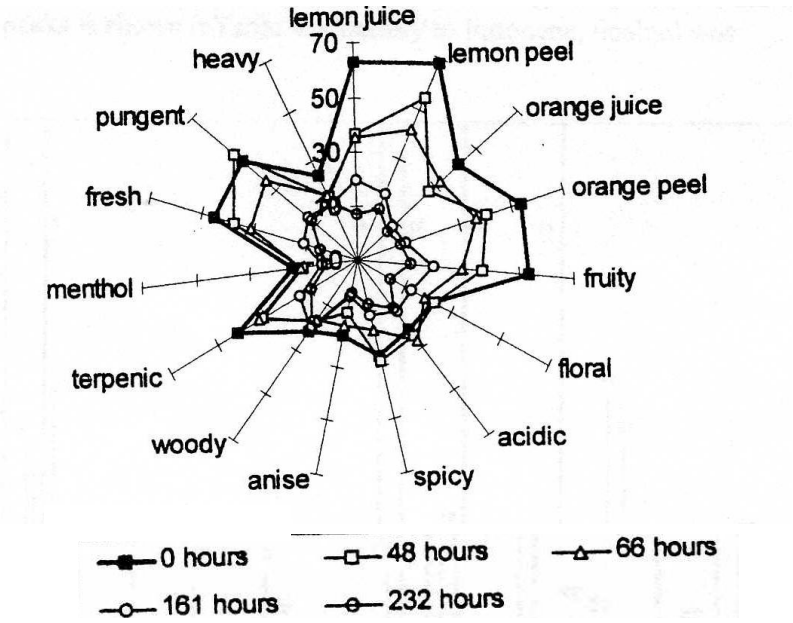


Figure I-5 : Profil sensoriel du limonène après un stockage entre 48 et 232 heures à 60 °C dans des flacons en verre de 10 mL fermés (Pokorny *et al.*, 1998).

1.1.3.2. Interactions entre les huiles essentielles et les matériaux

Les matériaux mis au contact des huiles essentielles doivent être considérés avec beaucoup d'attention. Peu d'études sont disponibles dans la littérature concernant la compatibilité entre les huiles essentielles d'agrumes et les matériaux avec lesquelles elles peuvent être mises en contact. Les données les plus pertinentes proviennent des travaux liés à la conception des emballages de jus de fruits, où les interactions entre le limonène et divers polymères ont été étudiées. D'après Fayoux *et al.* (1997a) et Fayoux *et al.* (1997b), les huiles essentielles d'agrumes (et en particulier le limonène) font chuter le point de fusion et le taux de cristallinité de plusieurs polymères (polyéthylène faible densité, polyéthylène haute densité, polypropylène). On peut donc s'attendre à des phénomènes de gonflement et à l'augmentation de la diffusion des terpènes à travers les polymères en raison de la diminution des zones cristallines d'une part et de la réticulation physique d'autre part (Letinski *et al.* (1992)). Par conséquent, une vigilance particulière est recommandée lors du choix des matériaux à mettre en contact avec les huiles essentielles d'agrumes.

En résumé, les terpènes non oxygénés présents dans les huiles essentielles se dégradent rapidement et des arômes indésirables apparaissent suite à des phénomènes oxydatifs ou photochimiques. C'est pourquoi il est nécessaire d'obtenir des fractions enrichies en terpènes oxygénés qui présentent une plus grande stabilité, augmentent la solubilité dans l'eau et améliorent le profil aromatique des produits obtenus (Shankaracharya *et al.* (1977)). En agroalimentaire, la majorité des applications des huiles essentielles implique leur incorporation dans des aliments ou des boissons. C'est pour cette raison que la diminution voire l'élimination des terpènes non oxygénés contenus dans ces huiles est un procédé-clé pour un grand nombre d'applications. L'une des utilisations les plus fréquentes des huiles essentielles d'agrumes déterpénées est la compensation des pertes en composés d'arômes lors de la concentration des jus de fruits (Moyler (2002)). En raison du profil aromatique très intéressant des huiles déterpénées, de nombreuses applications existent également en parfumerie ou encore en pharmacie et en cosmétique.

1.2. Méthodes d'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes

Différentes techniques peuvent être utilisées afin d'enrichir les huiles essentielles en fraction oxygénée. Les plus utilisées sont la rectification et l'extraction liquide-liquide. La méthode de retraitement de l'huile essentielle brute doit faire l'objet d'un choix minutieux car elle définit la qualité finale du produit. Nous nous sommes attachés à présenter un grand nombre de méthodes en portant toute notre attention sur l'extraction liquide-liquide qui, comme le montre le Tableau I-5 permet un enrichissement important des molécules à haute valeur ajoutée que sont les terpènes oxygénés. Certaines techniques telles que la rectification et l'extraction liquide-liquide sont utilisées industriellement mais peu d'informations sur les spécificités de leur mise en œuvre sont disponibles. Par conséquent, ce sont principalement des données à l'échelle du laboratoire (littérature) qui sont présentées dans cette section.

Tableau I-5 : Comparaison de la composition d'huiles essentielles d'orange enrichies en terpènes oxygénés en fonction des techniques employées : rectification ou extraction par une solution hydro-alcoolique (les teneurs sont données en %).

	Huile essentielle brute (Huet, 1991)	**Huile essentielle « 10-fold » par rectification** (57-62 °C, 13 mbar) (Huet, 1991)	**Huile essentielle extraite par un solvant avec 60 % v/v d'éthanol** (ratio volumique huile/solvant de 1/7) (Owusu-Yaw *et al.*, 1986)
Limonène	96,08	81,09	60,91
Myrcène/Octanal	2,04	0,97	6,10
α-pinène	0,46	0,16	0,23
Sabinène	0,27	0,12	0,14
Décanal	0,24	1,04	7,95
Géranial	0,12	0,68	2,32
Linalol	0,23	0,62	5,88
Néral	0,08	0,41	2,32
α-terpinéol	0,02	0,18	2,17

1.2.1. La distillation fractionnée (ou rectification) pour l'obtention d'huiles essentielles enrichies

Le principe de cette méthode est d'éliminer par distillation sous vide les terpènes non oxygénés et par conséquent de concentrer l'huile en terpènes oxygénés. Elle se base sur le fait que les monoterpènes non oxygénés ont une température d'ébullition plus basse (160-180 °C) que les terpènes oxygénés (210-250 °C).

Une huile dite « 10-fold » est une huile qui a été concentrée par distillation fractionnée et dont la masse finale est égale au dixième de la masse initialement introduite. La distillation présente l'avantage d'éviter totalement la formation d'acétals (réaction entre les aldéhydes présents dans l'huile essentielle et les alcools) et d'éviter l'utilisation de solvants. Cependant, le profil aromatique de l'extrait final est moins intéressant qu'avec d'autres techniques et certains composés d'arômes à température d'ébullition inférieure à celle du limonène, comme l'octanal par exemple, ne peuvent pas être présents dans le produit final. Des études ont également été menées avec des évaporateurs à couche mince qui permettent de limiter la dégradation thermique des molécules d'intérêt mais sont moins performants pour séparer les terpènes non oxygénés des terpènes oxygénés. La distillation sous vide est une technique très utilisée en industrie. La dégradation thermique n'est pas considérée comme le problème majeur par la plupart des experts industriels, parce qu'une grande majorité des monoterpènes peut être éliminée à des températures au niveau du bouilleur ne dépassant pas 40 °C et à des pressions inférieures à 4 mbar. Cependant, la principale limite vient d'un rendement en

composés oxygénés plus faible que prévu. Il semblerait qu'après extraction des monoterpènes, il soit nécessaire d'augmenter la température à 56-60 °C pour séparer les composés oxygénés des cires et des pigments, limitant le rendement en terpènes oxygénés à 70 % maximum (Fang *et al.* (2004)). Stuart *et al.* (2001) ont étudié l'influence des paramètres opératoires (température : 50-80 °C, pression : 10-30 mbar, taux de reflux : 0,25-0,75) sur la composition d'huiles essentielles d'orange traitées par rectification. Pour cela, ils ont utilisé une colonne avec un garnissage de type anneaux de Raschig, de 1,3 m de hauteur et de 15 mm de diamètre interne (Karl Kolb). Ils ont montré qu'une température de 80 °C, une pression de 10 mbar et un taux de reflux de 0,75 sont les conditions qui permettent l'enrichissement le plus important de l'huile en terpènes oxygénés et la meilleure évaluation organoleptique des produits obtenus.

1.2.2. Les techniques chromatographiques

Ces méthodes de laboratoire très sélectives consistent à faire passer de l'huile essentielle d'agrumes à travers une colonne de chromatographie préparative chargée d'un support adsorbant (alumine activée ou silica gel). Les colonnes envisagées ont une hauteur de 30 à 90 cm et un diamètre compris entre 1,5 et 3,5 cm. Les terpènes oxygénés sont adsorbés sur les sites actifs de la colonne tandis que les terpènes non oxygénés sont entraînés par un solvant apolaire (hexane ou pentane). Un volume de solvant compris entre à 1,5 à 3 fois celui de la colonne est en général suffisant (Shankaracharya *et al.* (1977)). Les composés oxygénés sont ensuite élués avec un solvant polaire (acétate d'éthyle) qui est évaporé sous vide ultérieurement. Des études ont été menées avec différents adsorbants et ratios huile/adsorbant sur l'huile essentielle d'orange (van der Lijn *et al.* (1969)) et l'huile essentielle de citron et de lime (Shankaracharya *et al.* (1977)). van der Lijn *et al.* (1969) ont obtenu des huiles essentielles d'orange contenant jusqu'à 39 % de terpènes oxygénés (aldéhydes) contre 1,52 % au départ en utilisant un ratio massique huile/adsorbant de 4.

L'utilisation massive de solvants organiques pour l'élution des terpènes, qu'ils soient oxygénés ou non, reste la principale limite de cette technique. Shankaracharya *et al.* (1977) ont montré qu'un ratio massique solvant/huile de 4 environ était nécessaire pour récupérer 90 % des terpènes non oxygénés (solvant apolaire) et 75 % des terpènes oxygénés (solvant polaire).

1.2.3. Les techniques à membrane

Les applications des techniques à membrane pour extraire sélectivement les terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes ne sont pas nombreuses dans la littérature. Les techniques membranaires décrites sont principalement la pervaporation, la dialyse, l'ultrafiltration et l'osmose inverse utilisées en couplage. Le principe de la séparation repose sur la taille des molécules sauf dans le cas de la pervaporation où il s'agit d'un mécanisme de solution-diffusion des composés à travers une membrane dense. On retrouve également ce mécanisme de transfert en osmose inverse. La force motrice est un gradient de concentration dans le cas de la pervaporation et de la dialyse alors qu'il s'agit d'un gradient de pression pour l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Les membranes utilisées sont denses pour l'osmose inverse, la pervaporation et la dialyse ; poreuses dans le cas de l'ultrafiltration et certains cas de dialyse. La dialyse et la pervaporation se distinguent également par l'état de la phase aval qui est liquide dans le premier cas (dialyse) alors qu'elle est gazeuse en pervaporation.

Auerbach (1995) a proposé deux procédés membranaires continus pour enrichir des huiles essentielles de citron et d'orange en terpènes oxygénés dans des conditions douces de température et sans utiliser de solvant organique (solutions aqueuses uniquement). Il a successivement envisagé (Figure I-6) :

- Une dialyse couplée à une pervaporation (a) : bien que le profil de l'extrait obtenu soit très intéressant, ce système n'a pas été retenu en raison des faibles flux de la première étape d'extraction et du manque de disponibilité commerciale d'équipements de pervaporation de plus grande taille.

- Une ultrafiltration de mélange eau/huile essentielle (émulsion composée de 8 à 10 % d'huile essentielle) couplée à une osmose inverse et à une dialyse (b) : l'étape de dialyse mettant en contact le rétentat d'osmose inverse avec l'huile essentielle brute a été ajoutée pour éviter le colmatage de la membrane d'osmose inverse observé si le rétentat contient plus de 1000 ppm d'huile (limite de solubilité). Les extraits obtenus par cette méthode ont également un profil très intéressant. Une validation de ce procédé a été réalisée sur des effluents aqueux industriels d'usines de production d'huiles essentielles.

En réalité, ce travail a été l'objet d'un brevet écrit par van Eikeren *et al.* (1990) de Bend Reasearch, qui contient des données plus précises quand aux conditions opératoires et aux modules utilisés dont la surface membranaire varie entre 232 cm² et 2,2 m² en fonction des applications.

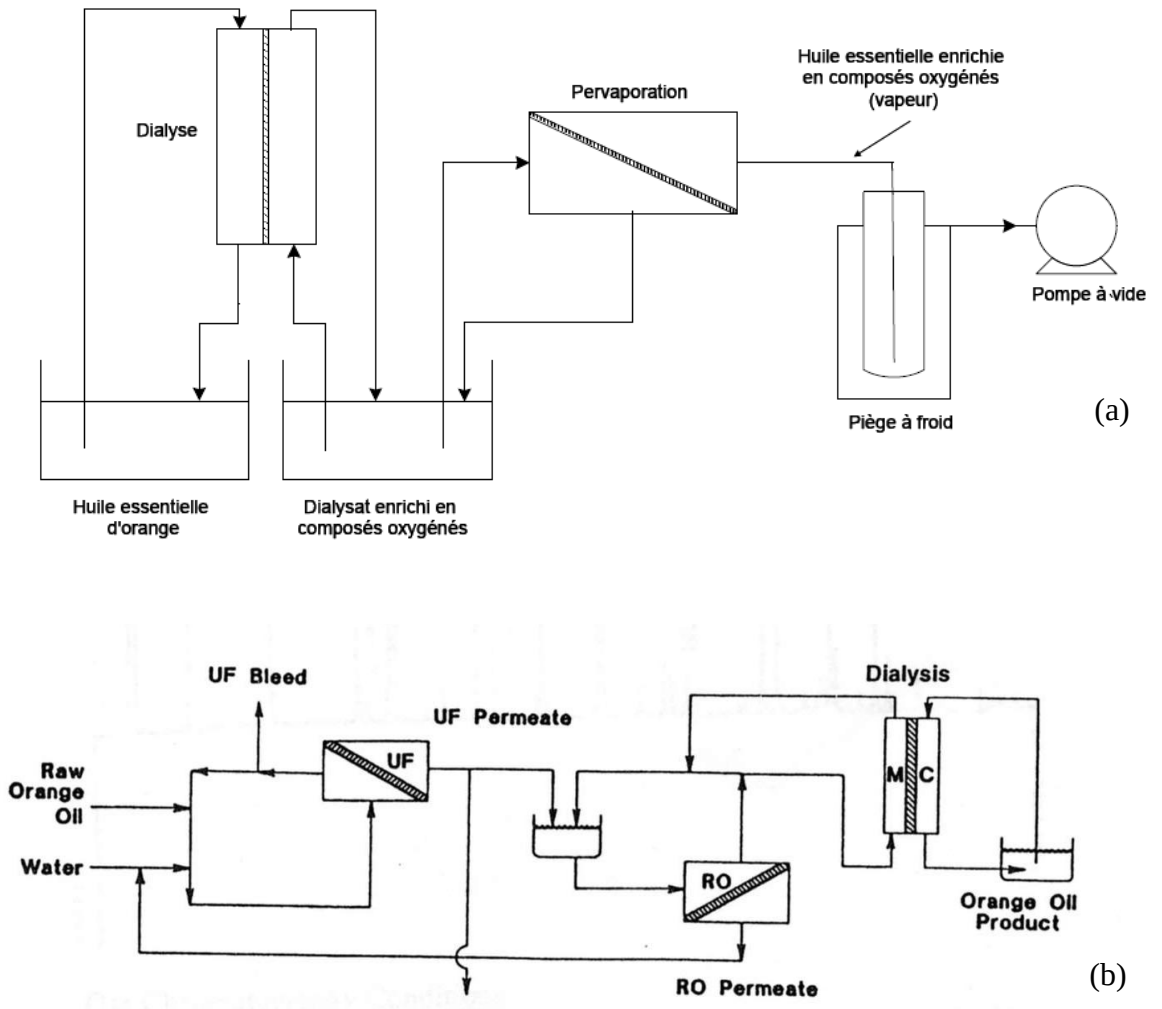


Figure I-6 : Schémas de deux systèmes couplés destinés à la production d'huile essentielle d'orange enrichie en terpènes oxygénés (a) Couplage dialyse et pervaporation, (b) Couplage ultrafiltration/osmose inverse/dialyse (d'après Auerbach, 1995).

Brose *et al.* (1995) ont utilisé deux modules membranaires de fibres creuses (membrane dense en cellulose régénérée, 1 m² de surface d'échange) afin d'enrichir en terpènes oxygénés de l'huile essentielle d'orange. Ils ont utilisé des maltosyl-cyclodextrines dans la phase aqueuse comme agents complexants des terpènes oxygénés. Dans un premier contacteur (à 5 °C), les composés oxygénés diffusent à travers la membrane et enrichissent la phase aqueuse qui est ensuite chauffée à 60 °C puis mise en contact avec de l'huile essentielle dans un deuxième module. A cette température, le complexe cyclodextrine/terpène oxygéné se dissocie et les composés oxygénés enrichissent l'huile essentielle. Le schéma de ce procédé est représenté sur la Figure I-7. Cependant, les auteurs soulignent qu'avec cette technique, il n'est pas possible d'avoir une concentration en terpènes oxygénés supérieure à 6,5 % dans l'huile essentielle finale, à partir d'une teneur initiale de 1,2 %.

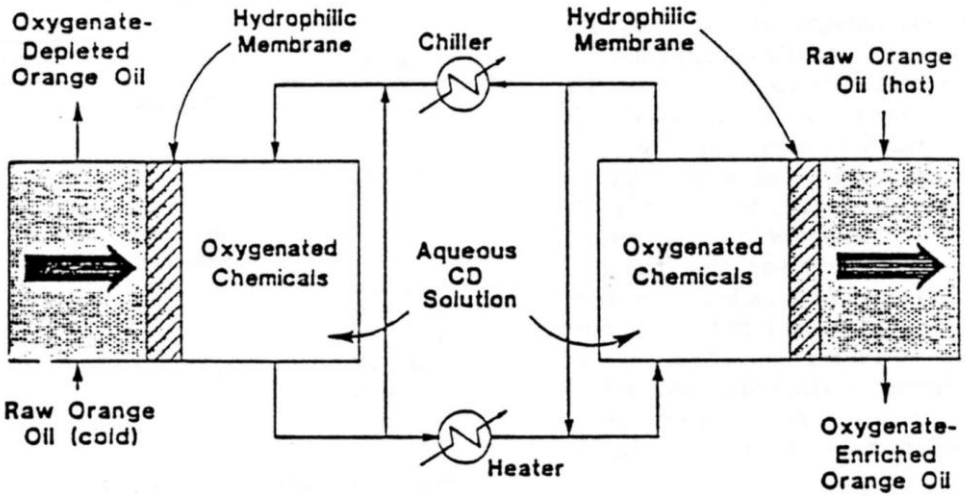


Figure I-7 : Schéma d'un procédé membranaire avec deux contacteurs pour enrichir de l'huile essentielle d'orange en terpènes oxygénés en utilisant une solution aqueuse de cyclodextrines (Brose *et al.*, 1995).

Enfin, Sakamoto *et al.* (2003) ont utilisé des membranes céramique d'ultrafiltration et de microfiltration (ZrO_2 et Al_2O_3, 73 cm² de surface) afin d'obtenir des produits enrichis en terpènes oxygénés à partir de condensats contenant une émulsion d'huile essentielle d'agrumes dans l'eau (0,1 % d'huile dans l'eau en masse), co-produits de la concentration des jus de fruits.

1.2.4. L'extraction liquide-liquide

Il s'agit d'une technique largement appliquée à l'échelle industrielle pour l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes (Huet (1991a)). Dans cette section, nous allons d'abord poser les bases théoriques et techniques de ce procédé avant de se focaliser sur l'application aux huiles essentielles.

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle dans de nombreux domaines (hydrométallurgie, nucléaire, pétrochimie, pharmacie, agroalimentaire…).

1.2.4.1. Principe, coefficients de partage et sélectivité

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange grâce à leur répartition inégale entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles. Le principe est de mettre en contact intime une solution d'alimentation contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide

appelée solvant. Après un temps suffisant, permettant d'obtenir l'équilibre entre les phases (égalité des potentiels chimiques), les deux liquides sont séparés par décantation, centrifugation ou d'autres techniques permettant la récupération de l'extrait.

Le flux de transfert de matière (*mass flow rate*) d'un soluté i entre les deux fluides est représenté par l'équation (I-1) qui relie un coefficient de transfert de matière, une surface d'échange et une force motrice :

$$\dot{m}_i = K_i \times A \times FM_i \qquad \text{(I-1)}$$

Avec $\dot{m}$ le flux de transfert de matière ($g.s^{-1}$), K le coefficient global de transfert de matière ($m.s^{-1}$), A la surface d'échange (m^2) et FM la force motrice ($g.m^{-3}$). On peut exprimer la force motrice, différence de potentiel chimique ou d'activité du composé i, en terme de concentrations. Cette force motrice représente l'écart à l'équilibre entre les deux phases.

Si l'on considère deux phases non ou partiellement miscibles, l'alimentation et le solvant d'extraction ; il y a, à l'équilibre, égalité des potentiels chimiques dans chacune des phases. Elle conduit à une égalité des pressions partielles dans le système qui est exprimée, sur la base de la loi de Raoult généralisée, par l'expression suivante (Poling *et al.* (2001)) :

$$a_{alimentation}(i) \cdot P_i^0(T) = a_{solvant}(i) \cdot P_i^0(T) \qquad \text{(I-2)}$$

Avec a l'activité du soluté i dans la phase d'alimentation ou la phase solvant et $P_i^0(T)$ la pression de vapeur saturante du composé pur i (Pa) à la température T

L'activité du composé i, a(i), est définie pour chaque phase par :

$$a(i) = \gamma(i) \cdot x(i) \qquad \text{(I-3)}$$

Avec γ le coefficient d'activité du soluté i dans la phase d'alimentation ou dans la phase solvant, x la fraction molaire du soluté i en fonction de la phase considérée. Ainsi, à partir des équations (I-2) et (I-3), le système à l'équilibre est représenté par l'équation suivante :

$$\gamma_{alimentation}(i) \cdot x_{alimentation}(i) \cdot P_i^0(T) = \gamma_{solvant}(i) \cdot x_{solvant}(i) \cdot P_i^0(T) \qquad \text{(I-4)}$$

La répartition du soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage P' du composé i entre la phase d'alimentation et la phase solvant, et s'exprime en rapport de fractions molaires, à l'aide de la relation suivante, obtenue grâce à l'équation (I-4) :

$$P_i' = \frac{x_{solvant}(i)}{x_{alimentation}(i)} = \frac{\gamma_{alimentation}(i)}{\gamma_{solvant}(i)} \qquad \text{(I-5)}$$

On peut également exprimer le coefficient de partage P du composé i à l'aide du rapport des concentrations dans chaque phase à l'équilibre :

$$P_i = \frac{C^{eq}_{solvant}(i)}{C^{eq}_{alimentation}(i)} \qquad \text{(I-6)}$$

Avec $C^{eq}_{solvant}(i)$ la concentration à l'équilibre thermodynamique du soluté i dans la phase solvant ($mg.kg^{-1}$) et $C^{eq}_{alimentation}(i)$ la concentration à l'équilibre dans la phase alimentation ($mg.kg^{-1}$).

Le paramètre thermodynamique P_i est l'indicateur de l'affinité d'un soluté i pour un solvant donné. Des coefficients de partage très supérieurs à 1 permettent d'utiliser des quantités plus faibles de solvant pour atteindre un rendement d'extraction donné (grande capacité d'extraction). Le coefficient de partage d'un soluté peut varier avec la composition du mélange. Toutefois, pour le domaine de la dilution infinie, dans lequel les coefficients d'activité sont constants, le coefficient de partage peut également être considéré comme constant. Le domaine de la dilution infinie est généralement défini pour une fraction molaire en soluté inférieure à 10^{-4} (Alessi *et al.* (1991)), fraction suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre les solutés.

On définit la sélectivité comme la faculté d'un solvant à extraire préférentiellement un soluté i plutôt qu'un autre soluté j. Elle est égale au rapport des coefficients de partage des solutés entre la phase d'alimentation (huile essentielle dans l'application étudiée) et la phase solvant à l'équilibre.

$$S = \frac{P_i}{P_j} = \frac{C^{eq}_{solvant}(i) \big/ C^{eq}_{alimentation}(i)}{C^{eq}_{solvant}(j) \big/ C^{eq}_{alimentation}(j)} \qquad \text{(I-7)}$$

C'est un critère très utile pour déterminer la sélectivité d'un solvant d'extraction en faveur des terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes par rapport aux terpènes non oxygénés.

La force motrice du transfert de matière FM(i) est définie en fonction de la phase solvant ou de la phase d'alimentation, elle s'exprime de la façon suivante pour un soluté i :

$$FM_{solvant}(i) = C^{eq}_{solvant}(i) - C_{solvant}(i) = P_i \cdot C^{eq}_{alimentation}(i) - C_{solvant}(i) \qquad \text{(I-8)}$$

$$FM_{alimentation}(i) = C_{alimentation}(i) - C^{eq}_{alimentation}(i) = C_{alimentation}(i) - \frac{C^{eq}_{solvant}(i)}{P_i} \qquad \text{(I-9)}$$

Les deux expressions peuvent être employées, cependant, il est nécessaire d'utiliser la même phase de référence lorsque l'on calcule le coefficient global de transfert de matière (équation (I-1)).

Par ailleurs, le coefficient global de transfert de matière K d'un soluté i dépend des propriétés physico-chimiques du soluté (coefficient de partage, coefficient de diffusion, masse molaire) et des phases d'alimentation et solvant (viscosité, masse volumique). Il dépend également des conditions hydrodynamiques du système (débits, géométrie). Par contre, il ne dépend ni de la surface d'échange, ni de la force motrice.

1.2.4.2. Critères de choix d'un solvant d'extraction

Le choix du solvant d'extraction fait l'objet d'un compromis selon des considérations d'ordre thermodynamique, cinétique et économique. Dans le cas d'une application en extraction liquide-liquide à membrane, les critères importants sont :

- Grande capacité d'extraction (P élevé) et sélectivité élevée en faveur des composés que l'on cherche à extraire, ici les terpènes oxygénés,
- Faible viscosité (< 30 mPa.s), d'une part pour faciliter le transfert de matière et d'autre part pour minimiser les pertes de charge dans l'équipement,
- Compatibilité chimique avec l'ensemble des matériaux de l'installation pilote (membrane, colle, joints, tuyaux…),
- Stabilité chimique du solvant et compatibilité avec le composé extrait (éviter d'éventuelles réactions lors du chauffage du produit dans les étapes ultérieures du procédé),
- Faible coût et régénération possible (favoriser les solvants avec un point d'ébullition bas afin de minimiser la consommation d'énergie lors de son évaporation),
- Sécurité de manipulation (limiter la toxicité et l'inflammabilité par exemple),
- Compatibilité pour des utilisations alimentaires (« food grade »). Les solvants répondant à tous les critères précédents mais n'étant pas autorisés d'un point de vue législatif ne peuvent pas être envisagés. Par exemple, au niveau européen, la Directive n° 2009/32/CE du 23/04/09 relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant les solvants d'extraction utilisés dans la fabrication des denrées alimentaires et de leurs ingrédients fournit une liste des solvants autorisés (éthanol, acétate d'éthyle…) et des solvants dont l'utilisation est soumise à des conditions d'utilisation particulières (hexane, dichlorométhane, méthanol…) avec des teneurs maximales en résidus dans la denrée alimentaire finale.

1.2.4.3. Les solvants utilisés pour le retraitement d'huiles essentielles d'agrumes

L'extraction sélective de terpènes oxygénés par un mélange composé d'eau et d'éthanol est une méthode à la fois très ancienne et très répandue industriellement. Elle permet d'obtenir des composés d'arômes dilués dans un mélange éthanol-eau qui est ensuite soit standardisé (dilution) et utilisé directement pour l'aromatisation de boissons, soit concentré par évaporation de l'éthanol et de l'eau. Compte tenu des valeurs de la constante d'hydrophobicité (logP), la sélectivité de l'extraction en faveur des terpènes oxygénés sera d'autant plus élevée que le solvant a une teneur faible en éthanol, du fait de la polarité plus élevée du solvant d'extraction dans ce cas. Cependant, diminuer la teneur en éthanol réduit la capacité d'extraction du solvant. Un compromis entre la sélectivité et le rendement de l'extraction est donc nécessaire.

Peu de données sont disponibles dans la littérature à ce sujet. Owusu-Yaw *et al.* (1986) donnent des informations sur la composition d'huiles essentielles enrichies en terpènes oxygénés par extraction liquide-liquide à l'aide de solvants contenant 60 % v/v et 70 % v/v d'éthanol. Ces auteurs donnent la composition des produits finaux obtenus après évaporation de l'éthanol et élimination de l'eau par addition de sels suivie d'une décantation. Leur étude a été réalisée à l'échelle du laboratoire avec des quantités de liquides de l'ordre de 1,5 L. L'utilisation du solvant à 60 % v/v d'éthanol avec un ratio huile essentielle/solvant de 1/7 permet de réduire la teneur en limonène de 96,08 à 60,91 % et d'augmenter la teneur en linalol de 0,23 à 5,88 % (Tableau I-5).

Arce *et al.* (2005) ont déterminé les équilibres liquide-liquide pour des systèmes ternaires (linalol + éthanol + eau, eau + éthanol + limonène, limonène + linalol + eau) et quaternaires (limonène + linalol + éthanol + eau). Dans leur étude, ils utilisent une huile essentielle d'orange simplifiée contenant uniquement du linalol, terpène oxygéné, et du limonène, terpène non oxygéné. Ils considèrent l'influence du ratio limonène/linalol dans l'huile essentielle, de la teneur en éthanol du solvant et du ratio huile essentielle/solvant sur les coefficients de partage et la sélectivité de l'extraction. Les principaux résultats de leur étude en terme de coefficients de partage et de sélectivité sont présentés sur la Figure I-8. Avec le mélange hydro-alcoolique à 89 % v/v d'éthanol considéré, les coefficients de partage du linalol et la sélectivité diminuent d'un facteur 10 environ quand la teneur massique en linalol dans la phase huile essentielle passe de 2 à 17 % m/m. Par ailleurs, la sélectivité augmente légèrement quand le ratio huile essentielle/solvant passe de 2 à 6 alors que les coefficients de partage ont tendance à diminuer. Ces auteurs ont par ailleurs montré que les coefficients de partage du linalol entre le limonène et le solvant considéré sont plus élevés

quand le solvant contient 89 % v/v d'éthanol (0,5-4) que s'il en contient seulement 68 % v/v (0,01-0,3).

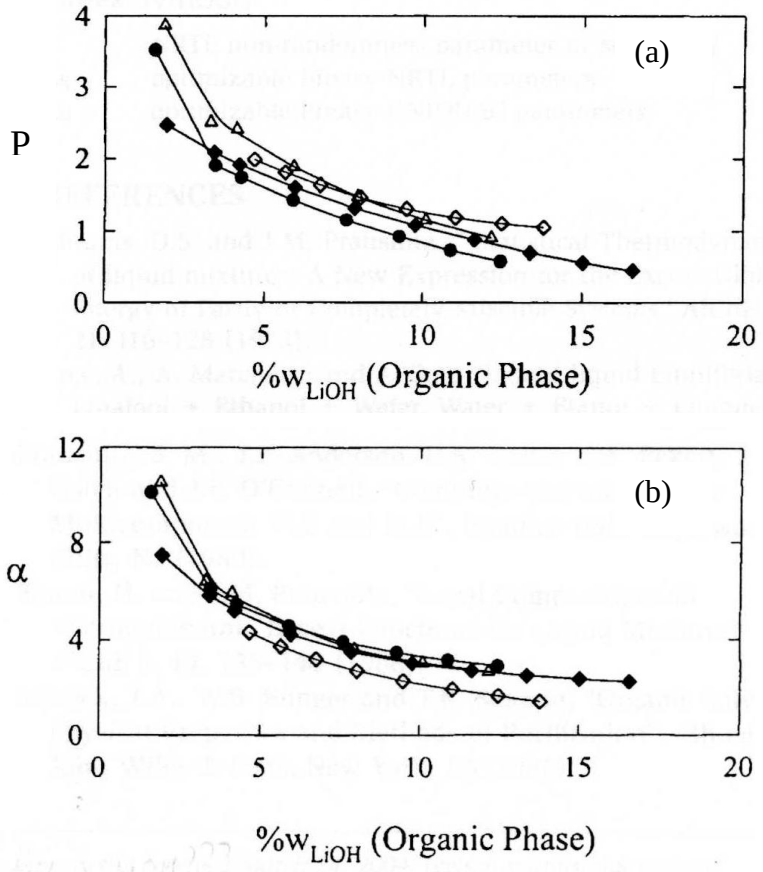


Figure I-8 : (a) Coefficient de partage P du linalol (LiOH) en fonction de la fraction massique w en linalol dans la phase organique (limonène) et (b) sélectivité α à 25 °C. Le solvant utilisé est un mélange d'eau et d'éthanol avec 89 % v/v d'éthanol. Les ratio huile essentielle/solvant sont (◊) 2 ; (Δ) 3 ; (♦) 4 ; (●) 6. (d'après Arce *et al.*, 2005).

Des études complètes menées par Arce *et al.* sur une dizaine de solvants autres que les mélanges hydro-alcooliques ont été réalisées entre 2002 et 2007. Les caractéristiques physico-chimiques de ces solvants sont présentées dans le Tableau I-6. L'approche utilisée par Arce *et al.* (2002) est de caractériser l'équilibre liquide-liquide pour un système ternaire limonène + linalol + solvant d'extraction afin d'être capable de dimensionner un équipement d'extraction liquide-liquide pour la séparation du limonène et du linalol en utilisant un solvant donné. Les données expérimentales ont été utilisées pour effectuer des régressions permettant d'accéder aux paramètres d'interaction des modèles semi-prédictifs de coefficients d'activité, UNIQUAC et NRTL. Les données d'équilibre liquide-liquide ont également été prédites par la méthode UNIFAC (modèle entièrement prédictif) mais les écarts obtenus entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites sont 10 fois supérieurs à ceux observés avec les modèles UNIQUAC et NRTL.

Tableau I-6 : Propriétés des nouveaux solvants pouvant être utilisés pour l'extraction liquide-liquide de terpènes oxygénés (d'après Arce *et al.*, 2006 et Arce *et al.*, 2007).

Solvant	**Formule**	**N° CAS**	**Masse molaire** ($g.mol^{-1}$)	**Masse volumique** à 25 °C ($kg.L^{-1}$)	**Visco-sité** (mPa.s) à 20 °C	**Température d'ébullition** (°C)	**Fournis-seur**	**Prix en €** (2009)	**Pureté**	**Applications**
1,2-propanediol	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	[57-55-6]	76,09	1,036	56	187	Sigma	32,5 (1L)	99 %	Cryopréservation
1,3-propanediol	$HO(CH_2)_3OH$	[504-63-2]	76,09	1,053	52.7	214 (à 760 mm Hg)	Aldrich	88,1 (500g)	98 %	Formulation de composites, adhésifs, antigels…
2-butène-1,4-diol	$HOCH_2CH=CHCH_2OH$	[110-64-5]	88,11	1,069	22	131.5 (à 12 mm Hg)	Aldrich	76,7 (1L)	98 %	Industries du papier et du textile, intermédiaire dans la production de pesticides et de produits pharmaceutiques
Diéthylène glycol	$(HOCH_2CH_2)_2O$	[111-46-6]	106,12	1,116	35,7	245	Fluka	38,3 (2,5L)	98 %	Intermédiaire dans la production de plastiques
2-aminoéthanol	$NH_2CH_2CH_2OH$	[141-43-5]	61,08	1,012	24	170	Sigma-Aldrich	38,5 (1L)	98 %	Émulsifiant, plastifiant, absorbant de CO_2 et H_2S
1-éthyl-3-méthylimida-zolium méthane sulfonate	$C_7H_{14}N_2O_3S$	[145022-45-3]	206,26	1,244	45	-	Fluka	128 (100g)	95 %	-
1-éthyl-3-méthylimida-zolium éthylsulfate	$C_7H_{14}N_2O_3S$	[342573-75-5]	236,29	1,239	94,2	-	Sigma-Aldrich	86,2 (100g)	≥ 95 %	-

Les solvants envisagés par Arce *et al.* (2006) sont le 2-butène-1,4-diol (BDO), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium méthanesulfonate ([emim][Oms]) (Figure I-9), le 1,3-propanediol (13PDO), le 2-aminoéthanol (2AE), le 1,2-propanediol (12PDO), le diéthylèneglycol (DEG) et l'éthylène glycol (EG). Tous les solvants utilisés possèdent des fonctions chimiques polaires. Les principaux résultats obtenus par ces auteurs en terme de coefficient de partage et de sélectivité sont regroupés sur la Figure I-10. Les solvants qui permettent d'obtenir des coefficients de partage supérieurs à 0,8 sont le 12PDO, le BDO, le DEG et le [emim][Oms] si la fraction massique en linalol dans le solvant est supérieure à 0,15 pour ce dernier. La sélectivité, comprise entre 25 et 180 pour les fractions massiques en linalol dans le solvant les plus faibles, diminue quand la teneur en linalol augmente et devient inférieure à 15 pour tous les solvants quand la fraction massique en linalol dépasse 0,2. Les meilleures sélectivités sont obtenues avec les solvants [emim][Oms], 2AE, 13PDO et BDO. Enfin, Arce *et al.* (2007) ont envisagé un deuxième liquide ionique (1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylsulfate). Les résultats obtenus suivent la même tendance qu'avec le premier liquide ionique étudié, cependant les coefficients de partage obtenus avec le 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylsulfate sont environ deux fois plus faibles pour des fractions massiques de linalol comprises entre 0,15 et 0,3 et la sélectivité est également jusqu'à trois fois plus faible pour des fractions massiques de linalol inférieures à 0,02. Les sélectivités sont similaires entre les deux liquides ioniques pour des teneurs en linalol supérieures à 0,2. Cependant, le méthylimidazolium éthylsulfate présente l'avantage d'être à la fois moins toxique et moins cher. Par ailleurs, ils ont également mis en évidence un effet température : les coefficients de partage diminuent de 10 à 15 % entre 25 et 35 °C. A l'aide des données des équilibres liquide-liquide, ces auteurs ont pu simuler une colonne d'extraction à l'aide du logiciel HYSYS (AspenTech). Ils ont fait varier le ratio solvant/alimentation ainsi que le nombre d'étages d'équilibre et étudié l'influence sur la composition de l'extrait (linalol et limonène).

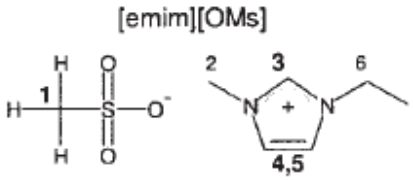
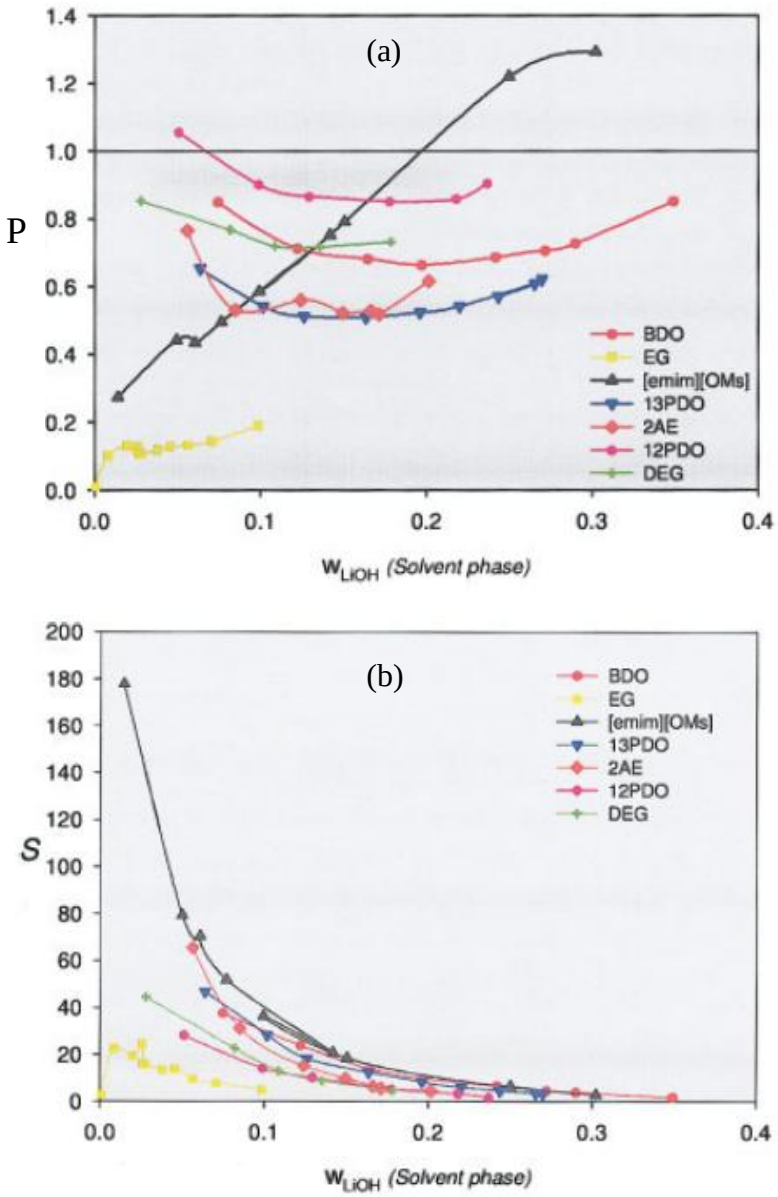


Figure I-9 : Structure chimique du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium méthane sulfonate (Arce *et al.*, 2006).



BDO : 2-butène-1,4-diol ; EG : éthylène glycol ; [emim][Oms] :1- éthyl-3méthylimidazolium méthane sulfonate ; 13PDO : 1,3-propanediol ; 2AE : 2-aminoéthanol ; 12PDO : 1,2-propanediol ; DEG : diéthylène glycol.
La teneur en linalol est exprimée en fraction massique.

Figure I-10 : (a) Coefficient de partage P du linalol (LiOH) entre différents solvants non hydro-alcooliques et le limonène et (b) sélectivités S à 25 °C (Arce *et al.*, 2006).

Arce *et al.* (2006) ont choisi de s'orienter vers les liquides ioniques afin d'éviter les inconvénients des solvants organiques classiques qui sont le plus souvent polluants, volatils, inflammables et dont les pertes par évaporation représentent un coût non négligeable. Cependant, des études ont récemment mis en évidence certaines limites des liquides ioniques comme leur toxicité s'ils possèdent une longue chaîne alkyle et leur faible biodégradabilité (type imidazolium) (Stepnowski (2007)). Dans le cas spécifique des huiles essentielles, on

peut également s'interroger sur l'accumulation des produits lourds dans le solvant et sur leur prix élevé représentant un investissement conséquent pour une application industrielle.

1.2.4.4. L'extraction avec les fluides supercritiques

Depuis les années 1990, de nombreuses publications mettent en avant l'utilisation de CO_2 supercritique pour la déterpénation des huiles essentielles d'agrumes (Goto *et al.* (1997), Benvenuti *et al.* (2001), Fang *et al.* (2004), , Diaz *et al.* (2005), Raeissi *et al.* (2008), Budich *et al.* (1999)…). En plaçant le CO_2 dans des conditions de pression et de température telles qu'il possède à la fois une densité proche de celle d'un liquide (fort pouvoir solvant) et une viscosité proche de celle d'un gaz, le CO_2 supercritique permet de réaliser des extractions liquide/liquide en s'affranchissant de l'utilisation de solvants organiques.

Cette technique présente l'avantage d'éliminer totalement l'utilisation des solvants organiques classiques (pentane, hexane) mais les coûts d'investissement pour une installation industrielle fonctionnant à haute pression restent très importants. Le CO_2 supercritique extrait préférentiellement le limonène (monoterpène) alors que le citral (composé oxygéné) est concentré dans le raffinat (Benvenuti *et al.* (2001)). Les approches envisagées dans la littérature ont évalué une large gamme de configurations, du semi-batch au continu et de la simple extraction à contre-courant à des systèmes plus élaborés comportant reflux et gradients de température. Les conditions opératoires classiquement appliquées dans la littérature pour réaliser cette opération font état de pressions comprises entre 70 et 80 bar et de températures entre 37 et 67 °C (Diaz *et al.* (2005)).

D'après Fang *et al.* (2004), cette technique ne peut pas encore remplacer la distillation sous vide au niveau industriel à cause de la faiblesse des rendements et de l'investissement initial élevé. Les auteurs ont comparé les deux techniques en terme de composition, rendement et couleur de l'extrait à partir d'huile essentielle de bergamote. Il apparaît que les deux techniques sont complémentaires pour produire des composés oxygénés à haute valeur ajoutée avec des rendements élevés. La distillation sous vide est plus adaptée pour l'élimination des monoterpènes à des températures relativement basses (35 °C) alors que l'extraction par CO_2 supercritique convient particulièrement pour séparer les composés oxygénés des cires et des pigments.

Afin de réduire les pressions nécessaires pour une telle application, il est possible d'ajouter un co-solvant au CO_2 comme l'éthanol mais cela ajoute une étape supplémentaire de séparation. Des études récentes menées par Raeissi *et al.* (2008) sur la déterpénation d'huile essentielle d'orange montrent que l'éthane supercritique serait un meilleur solvant que le CO_2

supercritique. Il permet notamment de diminuer le ratio solvant/huile essentielle et également d'appliquer des pressions plus faibles, la pression critique de l'éthane étant inférieure à celle du CO_2 (48 au lieu de 73 bars). Cependant, l'éthane présente l'inconvénient d'être extrêmement inflammable.

Sims *et al.* (1996) ont utilisé le procédé breveté Porocrit, technique d'extraction combinant contacteur membranaire de fibres creuses et CO_2 supercritique (dans la calandre), pour extraire des composés d'arômes d'orange. En utilisant deux modules en polypropylène (taille de pores : 0,2 µm) de 30 cm de longueur en série, ils ont obtenu un nombre d'étages théoriques deux fois supérieur à celui obtenu avec un système dispersif de même diamètre, c'est-à-dire une colonne Scheibel de 1,3 m de haut.

1.2.5. Mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide : les équipements

Plusieurs systèmes industriels sont actuellement utilisés pour réaliser l'extraction liquide-liquide des terpènes oxygénés. Ils permettent dans un premier temps la mise en contact intime des phases par dispersion puis ensuite la séparation des deux liquides par décantation gravitaire ou centrifuge ou encore à l'intérieur d'une colonne.

1.2.5.1. Les mélangeurs-décanteurs

Les mélangeurs-décanteurs sont constitués d'une chambre de mélange suivie d'une chambre de décantation (Figure I-11). L'huile essentielle et le solvant sont placés à l'intérieur de la chambre de mélange qui est en général une cuve fermée en inox munie d'un système d'agitation. Après agitation, une étape de décantation de 24 heures minimum est ensuite réalisée pour séparer les deux phases. Si une vitesse d'agitation importante est employée, il est préférable d'utiliser un gaz inerte pour éviter les phénomènes d'oxydation (Moyler (2002)). La séparation des phases est la principale limite de ce système puisqu'un temps de décantation de plusieurs jours est nécessaire pour séparer l'émulsion huile essentielle/solvant par gravité. Ce temps de décantation très long s'explique par la formation d'une émulsion relativement stable due à la faible tension interfaciale entre les deux phases (inférieure à 8 $mN.m^{-1}$ dans le cas de l'huile essentielle d'orange d'après Arneodo *et al.* (1988)).

Les principaux avantages des mélangeurs-décanteurs sont une extrapolation fiable et une grande flexibilité. En revanche, leur efficacité peut être discutée dans le cas de l'extraction de terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes car pour obtenir un rendement acceptable (> 50 %), il faut généralement faire plusieurs extractions (3 pour atteindre un

rendement de 90 %) ou utiliser des volumes de solvant très importants. Ils sont également limités par la taille de l'installation, le temps de séjour et le coût par étage.

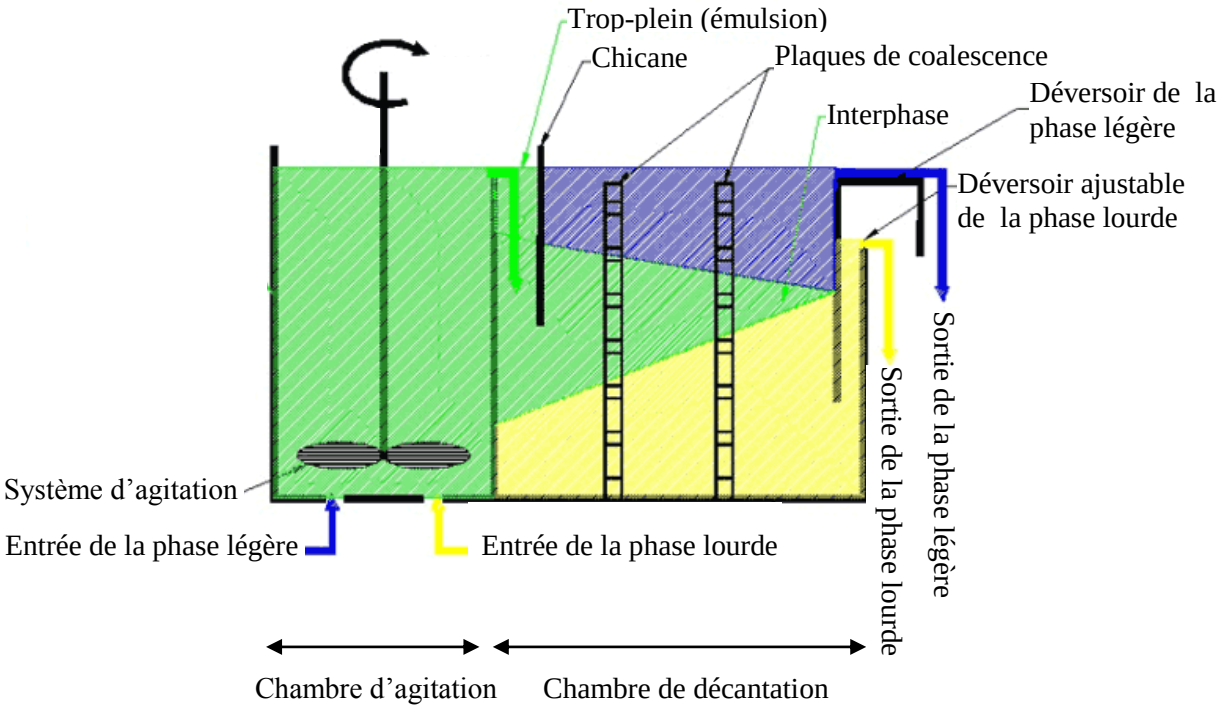


Figure I-11 : Schéma de fonctionnement d'un mélangeur-décanteur (d'après www.rousselet-robatel.com).

1.2.5.2. Les extracteurs centrifuges

Le principe des extracteurs centrifuges est le suivant : la phase lourde et la phase légère sont mélangées intimement à l'aide d'un disque de mélange puis séparées dans une chambre de décantation à l'aide de la force centrifuge. La Figure I-12 illustre le principe de fonctionnement d'un système à contre-courant constitué de deux extracteurs centrifuges. Ainsi, il est possible de constituer des batteries d'extracteurs fonctionnant à contre-courant. De plus, il existe des extracteurs contenant jusqu'à 7 étages superposés verticalement dans un même équipement ce qui permet d'augmenter la compacité de l'installation. Par ailleurs, des équipements réalisant uniquement la séparation des phases par centrifugation et non le mélange sont également disponibles (Rousselet-Robatel).

Les extracteurs centrifuges ont l'avantage de présenter plusieurs étages, ce qui est un atout en terme de performances par rapport aux systèmes classiques. Ces équipements offrent une compacité et des temps de séjour plus faibles que les mélangeurs-décanteurs. Cependant, ils présentent le désavantage de nécessiter des investissements élevés et des doutes subsistent quand aux conséquences de la présence de cires dans le produit.

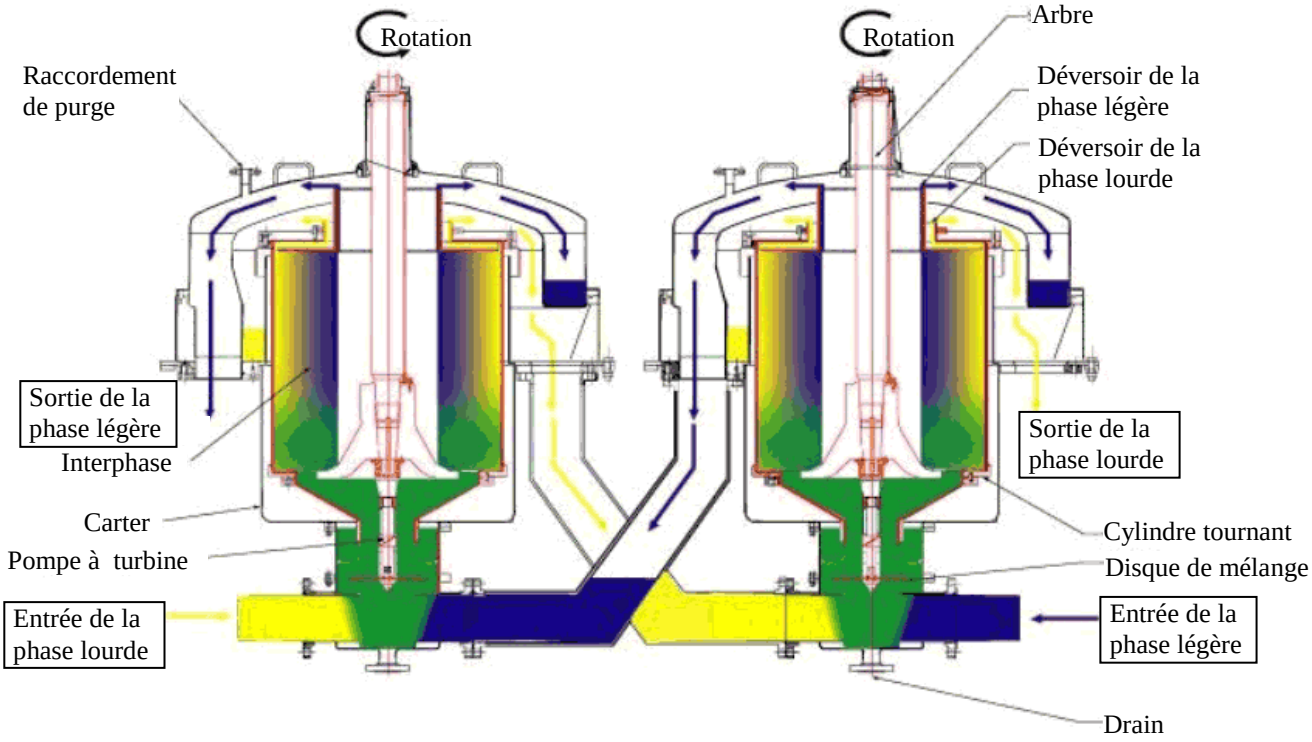


Figure I-12 : Schéma de fonctionnement d'un extracteur centrifuge à deux étages fonctionnant à contre-courant (d'après www.rousselet-robatel.com).

1.2.5.3. Les colonnes d'extraction à contre-courant

Cette méthode a été brevetée par la compagnie hollandaise Naarden en 1950. Elle consiste à utiliser du pentane pour diminuer la densité de l'huile essentielle, le mélange est introduit dans un extracteur horizontal et mis en contact à contre-courant avec un mélange d'eau et d'alcool. L'inconvénient principal de ce procédé est associé au pentane, hydrocarbure toxique, très inflammable et volatil (Moyler (2002)).

Dans les années 1980, un procédé assez proche de celui de Naarden mais utilisant un extracteur vertical a été développé dans le laboratoire Reigate UK de Pauls (maintenant Universal Flavors). Le schéma de ce procédé est représenté en Figure I-13. Une première colonne à distiller permet de séparer le solvant apolaire de type pentane et l'huile essentielle appauvrie en terpènes oxygénés. Une seconde colonne permet de séparer le solvant hydro-alcoolique du mélange enrichi en terpènes oxygénés (Athes *et al.* (2006)).

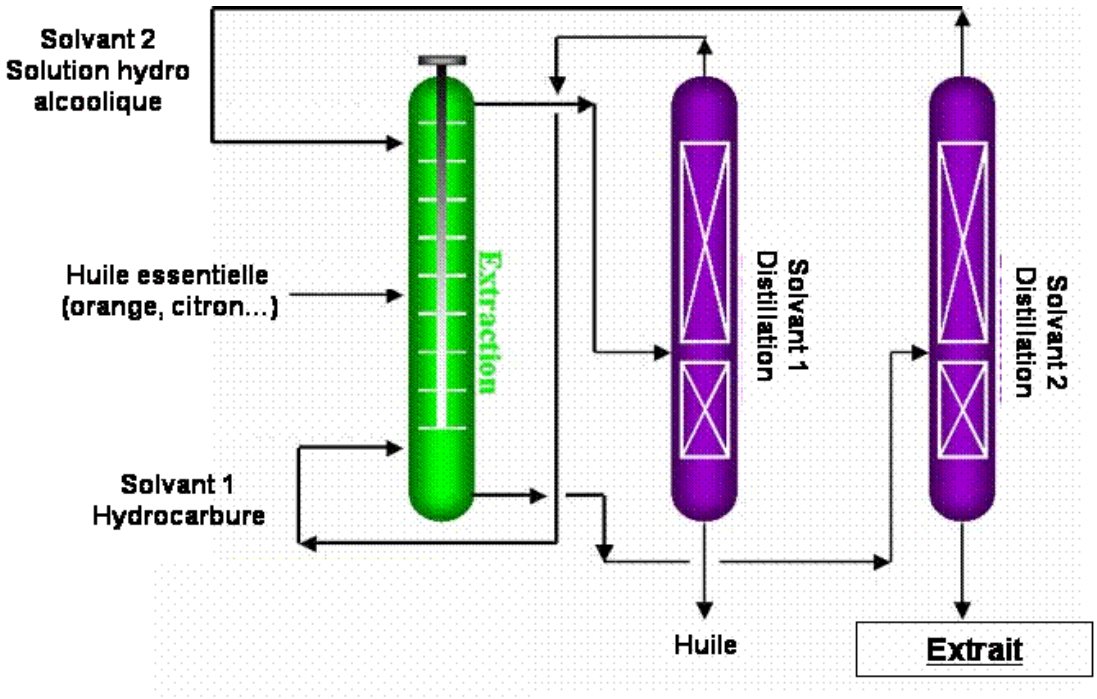


Figure I-13 : Schéma d'un procédé utilisé industriellement pour la déterpénation d'huile essentielle d'agrumes par extraction liquide-liquide mettant en œuvre une colonne d'extraction à contre-courant (d'après Athes *et al.*, 2006)

Les principaux avantages de l'extraction liquide-liquide conventionnelle résident dans son faible coût et sa simplicité. Cependant, l'étape de séparation des phases après leur mise en contact représente sa principale limite pour l'application au retraitement des huiles essentielles d'agrumes. C'est pourquoi des techniques innovantes permettant de mettre en contact les phases sans former d'émulsion permettraient d'intensifier le procédé actuel en éliminant l'étape longue de décantation par gravité ou coûteuse si la centrifugation est envisagée. L'extraction liquide-liquide à membrane, méthode non dispersive caractérisée par le maintien de l'interface liquide-liquide au niveau d'une membrane poreuse, apparaît donc comme une technologie alternative permettant, en une seule étape, l'extraction sélective des composés d'intérêt.

Dans la partie suivante, après une présentation générale de l'extraction liquide-liquide à membrane utilisant la technologie des contacteurs membranaires, l'accent sera porté sur les phénomènes mis en jeu lors de la stabilisation de l'interface en fonction des propriétés des liquides et matériaux mis en contact.

2. Extraction liquide-liquide à membrane

La spécificité des contacteurs membranaires est de permettre un contact non dispersif entre une phase d'alimentation et une phase d'extraction circulant de part et d'autre d'une membrane poreuse. Les différents principes d'utilisation des contacteurs membranaires dépendent de l'état des phases amont et aval, de la force motrice du transfert et du nombre d'interfaces stabilisées par la membrane, ils sont regroupés dans le Tableau I-7. L'une des applications les plus répandues sont les contacteurs liquide-gaz permettant de réaliser soit de l'entraînement de composés volatils présents dans un liquide (*stripping*) soit de la purification de gaz (*scrubbing*). Certains principes tels que les membranes liquides supportées, la distillation membranaire et l'évaporation osmotique mettent en œuvre la stabilisation de deux interfaces au niveau de la membrane. Les pores sont alors remplis par un liquide différent des phases amont ou aval ou alors par de l'air.

Tableau I-7 : Les différentes combinaisons de phases, forces motrices et nombre d'interfaces stabilisées par la membranes dans les contacteurs membranaires (d'après Drioli *et al.*, 2006).

Procédé	**Phase amont**	**Phase aval**	**Force motrice**	**Nombre d'interfaces stabilisées par la membrane**
Entraînement au gaz à membrane (*stripping*)	Liquide	Gaz	Gradient de concentration	1 (pores remplis par le gaz)
Purification de gaz à membrane (*scrubbing*)	Gaz	Liquide	Gradient de concentration	1 (pores remplis par le gaz)
Extraction liquide-liquide à membrane	Liquide	Liquide	Gradient de concentration	1 (pores remplis par l'un des liquides en fonction de l'affinité avec la membrane)
Membranes catalytiques (*phase transfer catalysis*)	Liquide (réactifs + enzymes immobilisées dans les pores de la membrane)	Liquide (produits)	Gradient de concentration	1
Membranes liquides supportées	Gaz/Liquide	Gaz/Liquide	Gradient de pression partielle ou de concentration	2 (pores de la membrane remplis par un liquide différent des phases amont et aval)
Distillation membranaire	Liquide	Liquide (température inférieure à la phase amont)	Gradient de pression partielle	2 (pores de la membrane remplis d'air)
Evaporation osmotique	Liquide	Liquide (saumure)	Gradient de pression partielle	2 (pores de la membrane remplis d'air)
Emulsification à membrane	Liquide	Liquide	Gradient de pression	-

2.1. Principe et mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide à membrane

2.1.1. Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane

Le principe de la technique est identique à celui de l'extraction liquide-liquide et présente la spécificité d'une interface stabilisée dans les pores d'une membrane. La membrane a uniquement un rôle de support permettant la stabilisation de l'interface et n'apporte pas de sélectivité. Les pores de la membrane sont remplis par l'une des deux phases (dite phase mouillante) en fonction de l'affinité entre le matériau et le liquide (Figure I-14). Afin d'éviter le passage de la phase mouillante au travers de la membrane et par conséquent l'apparition d'une émulsion dans l'autre phase, une légère surpression est appliquée côté liquide non mouillant afin de stabiliser l'interface. Les contacteurs membranaires sont particulièrement adaptés aux systèmes qui ont tendance à former des émulsions stables. Il s'agit d'un avantage considérable puisque aucune étape supplémentaire de séparation des phases, par décantation ou centrifugation, n'est nécessaire.

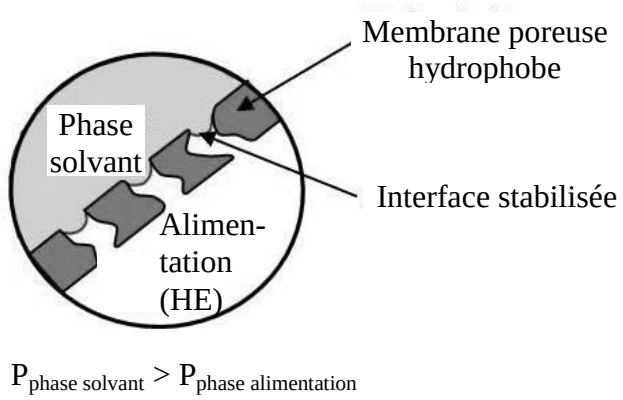


Figure I-14 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide à membrane dan le cas d'une membrane hydrophobe poreuse remplie d'huile essentielle (HE). La pression plus élevée appliquée côté solvant (phase non mouillante) permet la stabilisation de l'interface.

2.1.2. Avantages et limites des contacteurs membranaires

Les contacteurs membranaires sont un procédé non dispersif qui permet de s'affranchir des étapes de séparation des phases après leur mise en contact. De plus, les débits d'alimentation et de solvant sont flexibles et peuvent être mis en œuvre indépendamment l'un de l'autre. Contrairement aux contacteurs dispersifs classiques pour lesquels l'aire interfaciale générée est i) difficilement maîtrisable et ii) difficile à évaluer, les contacteurs membranaires présentent l'avantage d'avoir une aire interfaciale entre les deux fluides constante et connue dès que l'on connaît la porosité de la membrane. De plus, les contacteurs membranaires

pourraient offrir des perspectives intéressantes quant à l'intensification du procédé par leur flexibilité, leur modularité et l'élargissement du choix des solvants. En effet, la différence de densité entre les liquides qui limite les procédés dispersifs, n'est plus requise lors de l'utilisation de membranes.

Par ailleurs, les contacteurs membranaires sont des systèmes compacts avec des surfaces spécifiques pouvant atteindre 3000 $m^2.m^{-3}$. D'une manière générale, les modules sont en général 5 à 20 fois plus petits que les systèmes dispersifs (Sirkar (2008)).

En contrepartie de ces avantages, la membrane peut diminuer les transferts de matière en créant une résistance supplémentaire au transfert qui n'existe pas dans le cas des systèmes dispersifs conventionnels. C'est pour cette raison que des membranes très fines et très poreuses sont plus adaptées. Les membranes polymériques présentent l'avantage d'être moins chères que les membranes en céramique, par contre, elles ont également une durée de vie limitée qui dépend des liquides utilisés et des protocoles de nettoyage appliqués.

2.1.3. Les différentes géométries de modules disponibles

En extraction liquide-liquide à membrane, les deux géométries de contacteurs les plus répandues sont les modules plans (*flat sheet*) et les modules de fibres creuses (*hollow fiber*). La configuration en fibres creuses est en général préférée à l'échelle industrielle compte tenu de la grande compacité offerte (surface spécifique élevée). Les modules de fibres creuses sont composés d'un faisceau de tubes placé à l'intérieur d'une calandre. L'un des fluides circule à l'intérieur des fibres tandis que le second circule à l'intérieur de la calandre. Une très grande diversité de modules existe avec différents taux de remplissage, longueurs de fibres, matériaux membranaires... La société américaine Membrana commercialise des modules de fibres creuses en polypropylène (Liqui-Cel®) dont la surface d'échange varie entre 100 cm² et 220 m². Les modules membranaires sont des systèmes offrant une grande flexibilité en terme de dimensionnement des installations puisqu'il est possible de les combiner en série et/ou en parallèle. De plus, différentes configurations sont proposées en faisant circuler les fluides à co-courant, contre-courant ou encore en courants croisés (générés par la présence de chicane(s) à l'intérieur de la calandre forçant le fluide à traverser le faisceau de fibres).

Concernant les modules plans, ils sont majoritairement employés pour réaliser des essais en laboratoire en raison de leur simplicité de conception et de la possibilité de tester différentes membranes planes. Leur surface spécifique est beaucoup plus faible que celle des contacteurs munis de fibres creuses. D'autres types de modules existent mais ne sont pas à

notre connaissance utilisés pour l'extraction liquide-liquide à membrane. La principale explication tient aux épaisseurs élevées des membranes de géométrie tubulaire et par la difficulté de maîtriser les pertes de charge dans les modules spiralés (*spiral-wound*) rendant quasiment impossible la stabilisation de l'interface entre les fluides.

Le choix de la membrane ainsi que de la géométrie du contacteur doit être fait en lien avec les objectifs de maximisation des transferts de matière, de stabilité des performances du contacteur sur toute la longueur du module, mais aussi de la robustesse opérationnelle du procédé (large gamme de pressions applicables). Les modules peuvent également être utilisés en continu (un seul passage à travers le contacteur) ou alors en batch (recirculation des phases).

2.1.4. Bilan sur la diversité des membranes (nature et structure)

Les membranes les plus utilisées en tant que contacteurs sont des membranes polymériques de faible épaisseur (< 100 µm), de porosité élevée (> 25 %) et de taille de pores comprise entre 30 et 100 nm. Les membranes commerciales pouvant être utilisées comme contacteurs membranaires permettent un large choix de matériaux (organiques, inorganiques, composites, hydrophiles, hydrophobes) et de structures poreuses (taille de pores, épaisseur, porosité, asymétrie). Les polymères les plus fréquemment utilisés sont l'acétate de cellulose, le polyamide, le polysulfone et le polyéthersulfone pour les matériaux hydrophiles, puis le polypropylène, le polyvinylidène fluoride et le polytétrafluoroéthylène pour les matériaux hydrophobes.

Concernant les membranes inorganiques, les matériaux les plus répandus sont le verre, l'inox et différents types de céramiques (alumine Al_2O_3, dioxyde de zirconium ZrO_2, dioxyde de titane TiO_2), tous de nature hydrophile. Cependant, l'utilisation de ces matériaux en tant que contacteurs membranaires est réservée dans la littérature à l'extraction liquide-liquide dans des conditions très acides (Alonso *et al.* (1997)) ou en émulsification (Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2004b)). Les membranes en céramique sont le plus souvent asymétriques, c'est-à-dire constituées d'un support de quelques dizaines à centaines de micromètres d'épaisseur surmonté d'une couche de faible épaisseur (*top-layer* de quelques dizaines de micromètres maximum) présentant des pores de plus faible diamètre.

La technique de fabrication a une influence très importante sur la structure des pores. Les techniques les plus fréquemment utilisées pour les membranes organiques sont l'inversion

de phase (par changement de température, addition d'un non-solvant ou évaporation d'un solvant volatil) et l'étirement (à partir d'un film de polymère partiellement cristallin). Concernant les membranes en céramique, le support macroporeux (> 50 nm) qui assure la résistance mécanique est généralement préparé par extrusion pour les membranes tubulaires ou coulage en bande pour les membranes planes. Les couches mésoporeuses (2 à 50 nm) et microporeuses (< 2 nm) peuvent être soit déposées à la surface du support par voie sol-gel ou par dépôt physique ou chimique (assisté ou non par plasma) en phase vapeur.

2.2. Transfert de matière dans les contacteurs membranaires

D'après l'équation (I-1), le flux de transfert de matière d'un soluté i entre la phase d'alimentation et la phase solvant dépend du coefficient de transfert de matière K, de la surface d'échange A et de la force motrice FM due à une inégalité des potentiels chimiques du soluté entre les deux liquides (gradient de concentration).

Le coefficient de transfert de matière K est une grandeur très utilisée dans la littérature pour rendre compte des performances d'une séparation et pour le dimensionnement des équipements. Contrairement au flux, ce paramètre ne dépend ni de la force motrice, ni de la surface d'échange. La géométrie du système choisi (fibres creuses ou membrane plane) ainsi que les conditions opératoires (débits, conditions hydrodynamiques) ont une forte influence sur K.

2.2.1. Détermination expérimentale du coefficient global de transfert de matière K

La détermination expérimentale du transfert de matière dépend du mode de conduite des expériences. Réaliser une extraction sans recirculation des phases (un seul passage dans le contacteur) ou avec recirculation d'une ou des deux phases modifie la méthode de détermination de K. L'équation finale est également différente si les essais ont été réalisés à co ou à contre-courant. Les méthodes de calcul ont été détaillées par Pierre (2002), Dahuron (1987) et Schöner *et al.* (1998) dans le cas de modules de fibres creuses. En ce qui concerne les modules plans, les calculs ont été publiés par Yeh *et al.* (1999a). Le principe repose sur l'utilisation et l'intégration de bilans de matière sur différents éléments du système (élément de module, module entier, réservoirs).

A titre d'exemple est reportée ci-dessous l'expression qui permet d'accéder à la valeur de K_{int} (phase de référence : phase circulant à l'intérieur des fibres) pour une extraction

liquide-liquide à membrane réalisée à contre-courant à l'aide d'un module de fibres creuses sans barrière centrale (Dahuron (1987)) :

$$\ln\frac{\Delta C}{\Delta C^{ini}} = -\frac{t\cdot Q_{int}}{V_{int}}\cdot\frac{(1-\alpha)\cdot\left(1+\frac{V_{int}}{P_i\cdot V_{ext}}\right)}{1-\alpha\cdot\left(\frac{Q_{int}}{P_i\cdot Q_{ext}}\right)} \qquad \text{(I-10)}$$

Avec :

$$\alpha = \exp\left(-\frac{4\cdot K_{int}\cdot L}{d_{int}\cdot v_{int}}\cdot\left(1-\frac{Q_{int}}{P_i\cdot Q_{ext}}\right)\right) \qquad \text{(I-11)}$$

Et :

$$\ln\frac{\Delta C}{\Delta C^{ini}} = \ln\frac{C_{int}\cdot\left(1+\frac{V_{int}}{P_i\cdot V_{ext}}\right)-C_{int}^{ini}\cdot\frac{V_{int}}{P_i\cdot V_{ext}}-\frac{C_{ext}^{ini}}{P_i}}{C_{int}^{ini}-\frac{C_{ext}^{ini}}{P_i}} \qquad \text{(I-12)}$$

Avec C la concentration du soluté dans chacune des phases (mol.m^{-3}), Q le débit du liquide (m^3.s^{-1}), V le volume du liquide (m^3), P_i le coefficient de partage du soluté considéré, t le temps (s), K_{int} le coefficient de transfert de matière (m.s^{-1}), L et d la longueur et le diamètre (m) des fibres, respectivement, v la vitesse du liquide (m.s^{-1}), l'exposant « ini » désigne l'instant initial, l'indice « int » fait référence à la phase circulant à l'intérieur des fibres et l'indice « ext » fait référence à l'extérieur des fibres (calandre).

De manière plus concrète, on accède au coefficient de transfert de matière K en calculant la pente de la droite $\ln\frac{\Delta C}{\Delta C^{ini}} = f(t)$. On utilise les valeurs mesurées lors de la réalisation des cinétiques d'extraction pour tracer la droite et les paramètres opératoires pour calculer K.

2.2.2. Modèle des résistances en série pour $K_{calculé}$

2.2.2.1. Le modèle général

Une approche universellement utilisée dans la littérature afin de relier les trois étapes indépendantes et successives du transfert de matière (alimentation/membrane/solvant) est le modèle dit des « résistances en série ». Cette approche permet d'identifier chacune des

résistances locales au transfert de matière. Les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle sont les suivantes (Prasad *et al.* (1992)) :

1) Transfert de matière aux interfaces à l'équilibre au niveau des pores, hypothèse de l'état stationnaire,

2) Les pores de la membrane sont remplis par une seule et même phase (solvant ou alimentation en fonction de la nature du matériau membranaire),

3) Taille des pores uniforme,

4) Influence négligeable du rayon de courbure de l'interface liquide-liquide sur le coefficient de partage, la vitesse de transfert du soluté et l'aire interfaciale,

5) Pas de réaction chimique,

6) Le transfert du soluté dans l'alimentation et le solvant à proximité de la membrane est décrit par le modèle diffusif de la couche limite (coefficients locaux de transfert de matière),

7) La diffusion du soluté à travers la membrane est décrite à l'aide d'un coefficient de transfert membranaire k_m prenant en compte l'aire totale de la membrane,

8) Pas de transfert de soluté à travers les parties non poreuses de la membrane,

9) La résistance totale au transfert de matière est définie comme étant la somme des résistances des couches limites (alimentation et solvant) et de la résistance de la membrane. Cela peut s'écrire de la manière suivante : $R_{totale} = R_{alimentation} + R_{membrane} + R_{solvant}$,

10) Le coefficient de partage du soluté est considéré comme constant pour la gamme de concentration étudiée et les deux liquides sont pratiquement insolubles.

On suppose que le flux de matière se conserve, il peut être écrit pour chaque étape de diffusion en terme de coefficients locaux de transfert. Dans le cas de l'extraction d'un soluté i présent dans une alimentation aqueuse et extrait par un solvant organique en utilisant une membrane plane hydrophobe, l'expression finale est :

$$\frac{1}{K_{(ref\ :\ alim)}} = \frac{1}{k_{alim}} + \frac{1}{P_i \cdot k_m} + \frac{1}{P_i \cdot k_{solvant}} \qquad \text{(I-13)}$$

$$\frac{1}{K_{(ref\ :\ solvant)}} = \frac{P_i}{k_{alim}} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{solvant}} \qquad \text{(I-14)}$$

Avec K le coefficient global de transfert de matière ($m.s^{-1}$) et k les coefficients locaux de transfert de matière ($m.s^{-1}$), P_i le coefficient de partage, l'indice « m » fait référence à la membrane et « alim » à l'alimentation. Le Tableau I-8 répertorie l'ensemble des relations correspondant aux autres configurations possibles dans le cas de fibres creuses (hydrophiles ou hydrophobes).

Tableau I-8 : Expression du modèle de résistances en série pour l'ensemble des configurations rencontrées en extraction liquide-liquide à membrane dans le cas d'un module de fibres creuses.

Phase organique dans la calandre		
	Force motrice dans la phase organique (concentration maximale dans la phase organique) $P = C^i_{aq}/C^i_{org}$	Force motrice dans la phase aqueuse (concentration maximale dans la phase aqueuse) $P = C^i_{org}/C^i_{aq}$
Membrane hydrophobe	$\frac{1}{K_{org} \times d_{int}} = \frac{1}{k_{org,cal} d_{ext}} + \frac{1}{k_{m,org} d_{lm}} + \frac{1}{P k_{aq,fib} d_{int}}$	$\frac{1}{K_{aq} \times d_{int}} = \frac{1}{k_{aq,fib} d_{int}} + \frac{1}{P k_{m,org} d_{lm}} + \frac{1}{P k_{org,cal} d_{ext}}$
Membrane hydrophile	$\frac{1}{K_{org} \times d_{ext}} = \frac{1}{k_{org,cal} d_{ext}} + \frac{1}{P k_{m,aq} d_{lm}} + \frac{1}{P k_{aq,fib} d_{int}}$	$\frac{1}{K_{aq} \times d_{ext}} = \frac{1}{k_{aq,fib} d_{int}} + \frac{1}{k_{m,aq} d_{lm}} + \frac{1}{P k_{org,cal} d_{ext}}$
Phase organique dans les fibres		
	Force motrice dans la phase organique (concentration maximale dans la phase organique) $P = C^i_{aq}/C^i_{org}$	Force motrice dans la phase aqueuse (concentration maximale dans la phase aqueuse) $P = C^i_{org}/C^i_{aq}$
Membrane hydrophobe	$\frac{1}{K_{org} \times d_{ext}} = \frac{1}{k_{org,fib} d_{int}} + \frac{1}{k_{m,org} d_{lm}} + \frac{1}{P k_{aq,cal} d_{ext}}$	$\frac{1}{K_{aq} \times d_{ext}} = \frac{1}{k_{aq,cal} d_{ext}} + \frac{1}{P k_{m,org} d_{lm}} + \frac{1}{P k_{org,fib} d_{int}}$
Membrane hydrophile	$\frac{1}{K_{org} \times d_{int}} = \frac{1}{k_{org,fib} d_{int}} + \frac{1}{P k_{m,aq} d_{lm}} + \frac{1}{P k_{aq,cal} d_{ext}}$	$\frac{1}{K_{aq} \times d_{int}} = \frac{1}{k_{aq,cal} d_{ext}} + \frac{1}{k_{m,aq} d_{lm}} + \frac{1}{P k_{org,fib} d_{int}}$

Avec K_{org} et K_{aq} les coefficients globaux de transfert de matière ($m.s^{-1}$) avec la phase organique ou aqueuse comme référence, respectivement ; k_{org}, k_{aq} et k_m sont les coefficients locaux de transfert de matière ($m.s^{-1}$) dans la couche limite côté solvant, aqueux et dans la membrane, respectivement ; d_{ext}, d_{lm} et d_{int} sont les diamètres externe, obtenu après moyenne logarithmique et interne des fibres (m) et P représente le coefficient de partage. Les indices « fib » et « cal » font référence aux fibres et à la calandre, respectivement.

Drioli *et al.* (2006) ont déterminé les expressions correspondant au cas où des membranes composites hydrophobes/hydrophiles sont utilisées. Dans ce cas, deux résistances doivent être envisagées pour la membrane : l'une correspondant à la membrane hydrophile et l'autre à la membrane hydrophobe. Par ailleurs, ces auteurs présentent également les simplifications possibles des équations en fonction des valeurs des coefficients de partage des solutés entre les deux phases.

2.2.2.2. Les coefficients locaux de transfert de matière

Si l'on considère des contacteurs de type fibres creuses, les coefficients locaux de transfert de matière dans les fibres et la calandre sont estimés grâce à des relations entre nombres adimensionnels (nombre de Sherwood Sh, de Schmidt Sc et de Reynolds Re).

Un coefficient local de transfert de matière k ($m.s^{-1}$) est exprimé de la manière suivante :

$$k = \frac{Sh \cdot d}{D_i} \qquad \text{(I-15)}$$

Avec d la distance de référence (m) et D le coefficient de diffusion du soluté i dans la phase considérée ($m^2.s^{-1}$). Les coefficients de diffusion peuvent être calculés par la méthode de Wilke *et al.* (1987) dont le détail est présenté dans la partie Matériel et Méthodes (section II.2.1.4, p 122).

Les relations entre nombres adimensionnels utilisées pour exprimer les coefficients locaux de transfert de matière sont de la forme :

$$Sh = Re^{\alpha} \cdot Sc^{\beta} \cdot f(\text{géométrie}) \qquad \text{(I-16)}$$

Avec α et β des constantes.

Le nombre de Sherwood (Sh) compare l'intensité des transferts convectifs par rapport aux transferts diffusifs.

Le nombre de Reynolds (Re), qui caractérise l'écoulement du fluide, compare les forces d'inertie aux forces visqueuses :

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu} \qquad \text{(I-17)}$$

Avec ρ la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$), v sa vitesse ($m.s^{-1}$), d la distance de référence (m) et μ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Le nombre de Schmidt compare les transferts de quantité de mouvement, associés aux forces visqueuses, aux transferts par diffusion moléculaire :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_i} \tag{I-18}$$

Avec μ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s), ρ la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$) et D_i le coefficient de diffusion du soluté dans la phase considérée ($m^2.s^{-1}$).

Coefficient de transfert de matière dans les fibres

La corrélation la plus utilisée par l'ensemble de la communauté est la corrélation de Lévêque (1928). Cette relation est valable en régime laminaire (situation la plus souvent rencontrée à l'intérieur des fibres creuses qui ont un petit diamètre) mais seulement pour des vitesses suffisamment élevées. Des divergences existent entre les auteurs au sujet de la limite de validité de cette relation. Pierre (2002) a fait le bilan des limites de validité en fonction des auteurs et préconise d'utiliser cette relation pour des nombres de Graetz (Gz) supérieurs à 6 (Figure I-15).

$$Sh = 1.62 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L} \right)^{1/3} = 1.62 \cdot Gz^{1/3} = 1.62 \cdot \left(\frac{d^2 \cdot v}{L \cdot D_i} \right)^{1/3} \tag{I-19}$$

Avec d et L le diamètre et la longueur des fibres (m), respectivement, v la vitesse du fluide ($m.s^{-1}$) et D_i le coefficient de diffusion du soluté dans la phase circulant à l'intérieur des fibres ($m^2.s^{-1}$).

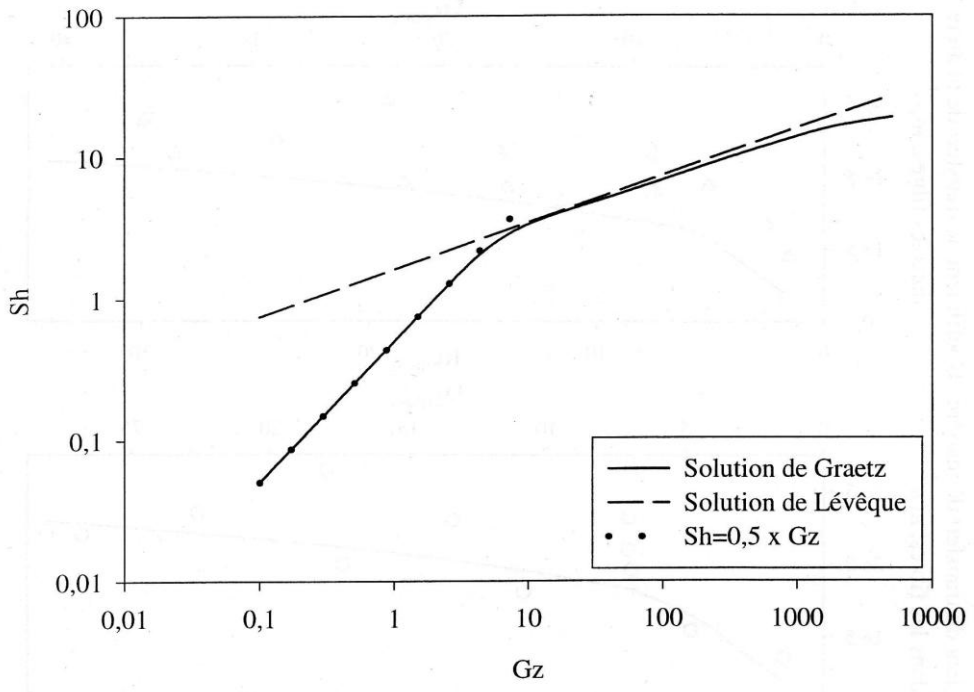


Figure I-15 : Relation entre nombre de Sherwood et nombre de Graetz (Pierre, 2002)

Coefficient de transfert de matière dans la calandre

Contrairement à la détermination du coefficient de transfert dans les fibres, de nombreuses corrélations existent pour déterminer le coefficient de transfert de matière dans la calandre. Une revue récente de Bringas *et al.* (2009) fait le bilan de l'ensemble des corrélations qui ont été utilisées dans la littérature. La revue de Gabelman *et al.* (1999) présentent aussi un grand nombre de corrélations ayant été utilisées dans le cas de modules de fibres creuses. Pierre (2002) a également fait le bilan des corrélations utilisées chronologiquement dans le cas de courants parallèles et croisés.

Le coefficient de transfert de matière dans la calandre dépend fortement de la géométrie du système (courants croisés ou parallèles, densité du faisceau de fibres…). A ce jour, aucune corrélation universellement utilisable n'est disponible ce qui constitue également un frein pour le dimensionnement de modules plus grands.

Dans le cas de courants parallèles, l'exposant du nombre de Schmidt vaut 0,33, valeur communément admise dans la littérature. L'expression des corrélations s'est progressivement complexifiée par l'introductions de facteurs (d/L) plus représentatifs de la géométrie du système (Yang *et al.* (1986)) et la prise en compte de la fraction de vide du module (Prasad *et al.* (1988), Gawronski *et al.* (2000)).

Dans le cas des courants croisés, plusieurs auteurs proposent des corrélations (Schöner *et al.* (1998), Kreith *et al.* (1980), Baudot *et al.* (2001)).

Coefficient de transfert de matière dans la membrane

L'expression du coefficient de transfert de matière dans la membrane k_m est communément acceptée dans la littérature. Il s'exprime de la manière suivante (Kiani *et al.* (1984)) :

$$k_m = \frac{D_i \cdot \varepsilon}{e \cdot \tau} \qquad \text{(I-20)}$$

Avec D_i le coefficient de diffusion du soluté i dans le liquide remplissant les pores de la membrane ($m^2.s^{-1}$), ε la porosité de la membrane, e l'épaisseur de la membrane (m) et τ la tortuosité des pores.

Cette expression est valable pour des membranes symétriques dont les pores sont remplis par une seule et même phase, avec des pores 100 fois plus larges que les solutés pour que leur diffusion puisse être considérée comme libre (Prasad *et al.* (1992)).

En ce qui concerne la tortuosité des pores, la détermination de ce paramètre reste difficile. La tortuosité, définie comme le rapport entre la longueur réelle d'un pore et

l'épaisseur de la membrane ($\tau \geq 1$), est souvent utilisée comme paramètre d'ajustement du modèle. Iversen *et al.* (1997) ont déterminé des corrélations empiriques liant porosité et tortuosité en fonction de la structure des membranes. Pour les membranes obtenues par stretching présentant une structure de fibres entrecroisées, la meilleure corrélation est :

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \tag{I-21}$$

Pour les membranes obtenues par inversion de phase pour lesquelles les pores ont une apparence plus circulaire, la tortuosité est :

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \tag{I-22}$$

L'expression de k_m met bien en relief que l'utilisation de membranes très poreuses et de faible épaisseur permet de maximiser k_m et par conséquent de réduire la résistance supplémentaire au transfert de matière apportée par la membrane.

Concernant la détermination expérimentale de la tortuosité, des avancées ont été réalisées ces dernières années grâce à des appareils tels que micro-X-ray ultramicroscope avec une résolution de 100 voire 50 nm pour reconstituer en trois dimensions des membranes (She *et al.* (2009)). Par ailleurs, la microtomographie par transmission d'électrons permettant de reconstituer des membranes en trois dimensions peut également être utilisée (Figure I-16). Les images obtenues ont une résolution de 0,89 nm/pixel.

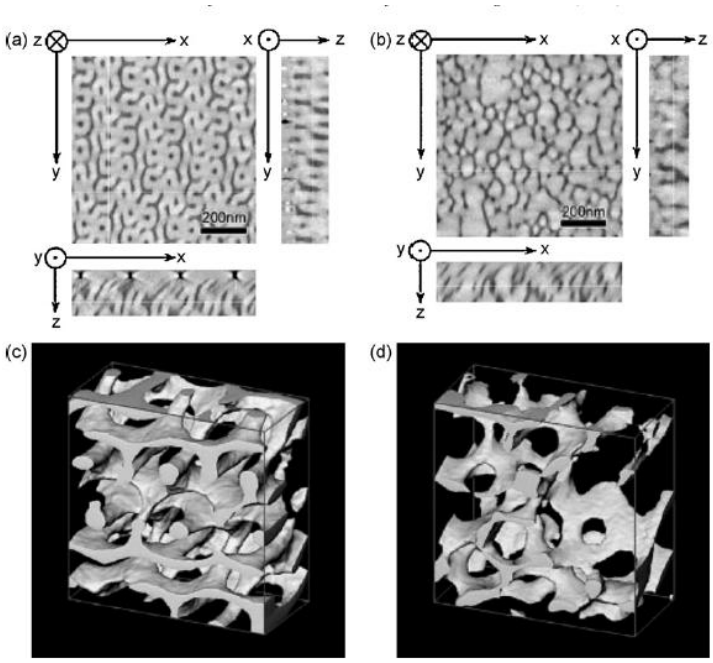


Figure I-16 : Exemple de reconstruction de membranes poreuses en trois dimensions par microtomographie à transmission d'électrons (She *et al.*, 2008).

2.3. Stabilisation de l'interface liquide-liquide : considérations expérimentales et théoriques

2.3.1. Conditions de stabilisation de l'interface et notion de pression critique

L'extraction liquide-liquide à membrane est un procédé non dispersif car l'interface est stabilisée au niveau des pores de la membrane l'application d'une légère surpression de la pression du côté de la phase non mouillante. La gamme de pression de travail est comprise entre deux bornes : la valeur minimale est en théorie juste au-dessus de 0 et évite la dispersion de la phase mouillante dans l'autre phase, la valeur maximale appelée pression critique au-dessus de laquelle c'est la phase non mouillante qui traverse la membrane et se disperse dans la phase mouillante. Pour chaque système solvant/alimentation/membrane, il existe une valeur de pression critique. Plus cette valeur est élevée et plus il sera facile de conduire l'opération. La pression critique est donc une grandeur importante à connaître permettant de mieux appréhender le fonctionnement du système. Les valeurs de surpressions appliquées varient en fonction des auteurs entre 0,1 et 4 bars. Par exemple, Kiani *et al.* (1984) ont appliqué une surpression côté phase aqueuse comprise entre 1,38 et 4,13 bars pour des systèmes eau/xylène et eau/méthyl isobutyl cétone avec une membrane plane Celgard 2400 en polypropylène. Par ailleurs, Sciubba *et al.* (2009) ont appliqué une surpression côté phase aqueuse entre 0,2 et 0,4 bar pour un système eau/acétate de butyle avec des modules de fibres creuses en polypropylène Liqui-Cel® X10 (diamètre des pores de 0,05 µm) et Accurel PP Q3/2 (diamètre des pores de 0,2 µm). Kiani *et al.* (1984) ainsi que Prasad *et al.* (1992) ont démontré que la surpression appliquée n'a pas d'influence sur le transfert de matière.

2.3.2. Détermination expérimentale des pressions critiques

Les valeurs de pressions critiques obtenues dans la littérature pour différents systèmes alimentation/solvant/membrane sont répertoriées dans le Tableau I-9. Ces systèmes présentent un large spectre de tensions interfaciales comprises entre 0,66 et 38,2 $mN.m^{-1}$ et les valeurs de pressions critiques obtenues sont comprises entre 0,06 et 5 bar environ.

Tableau I-9 : Valeur des pressions critiques obtenues pour différentes membranes et différents systèmes liquide-liquide.

Membrane utilisée	**Taille des pores** (µm)	**Epaisseur de la membrane** (µm)	**Système considéré**	**Tension interfaciale à 20 °C** ($mN.m^{-1}$)	**Valeur de pression critique** (bar)	**Référence**
Cellulose régénérée Cuprophan 150 PM (ENKA)	0,004	22,1	Xylène/eau	38,2	**0,689** (xylène dans les pores) > **4,82** (eau dans les pores)	Prasad *et al.*, 1990
	0,004	22,1	Méthyl isobutyl cétone/eau	9,5	**4,14** (eau dans les pores)	Prasad *et al.*, 1987
	0,004	22,1	n-butanol/eau	1,8	> **4,14** (eau dans les pores)	Prasad *et al.*, 1988
Cellulose régénérée (MFS)	0,45	-	Méthyl isobutyl cétone/eau	9,5	**0,83** (eau dans les pores)	Prasad *et al.*, 1987
Acétate de cellulose (MFS)	0,2	-	Xylène/eau	38,2	**2,15** (eau dans les pores)	Prasad *et al.*, 1987
Acétate de cellulose (Millipore)	0,2	-	Xylène/eau	38,2	**1,1** (eau dans les pores)	Prasad *et al.*, 1987
Nylon (ENKA)	0,2	110	Xylène/eau	38,2	**1,24** (xylène dans les pores) **1,72** (eau dans les pores)	Prasad *et al.*, 1990
Nylon 6 (fibre creuse) (ENKA)	0,2	200	Méthyl isobutyl cétone/eau	9,5	**0,69** (MIBK dans la calandre) **0,02-0,03** (MIBK dans les fibres)	Basu *et al.*, 1990
Nylon 6 + coating PEI 2 % (fibre creuse) (ENKA)	0,055	200	Méthyl isobutyl cétone/eau	9,5	**0,31** (MIBK dans les fibres)	Kosaraju *et al.*, 2007
Nylon 6 + coating PEI 4 % (fibre creuse) (ENKA)	0,024	200	Méthyl isobutyl cétone/eau	9,5	**0,72** (MIBK dans les fibres)	Kosaraju *et al.*, 2007
Nylon 6 + coating PEI 6 % (fibre creuse) (ENKA)	0,015	200	Méthyl isobutyl cétone/eau	9,5	**1,2** (MIBK dans les fibres)	Kosaraju *et al.*, 2007
Polypropylène Celgard 2400	0,02	25,4	n-butanol/Eau	1,8	**2,12** (n-butanol dans les pores)	Prasad *et al.*, 1988
PTFE Goretex 2	0,2	63,5	Xylène/eau	38,2	**1,58** (xylène dans les pores)	Prasad *et al.*, 1986

Tableau I-9 (suite) : Valeur des pressions critiques obtenues pour différentes membranes et différents systèmes liquide-liquide.

Membrane utilisée	**Taille des pores** (µm)	**Epaisseur de la membrane** (µm)	**Système considéré**	**Tension interfaciale à 20 °C** (mN.m^{-1})	**Valeur de pression critique** (bar)	**Référence**
PTFE Goretex TA004 (fibre creuse)	2 (max)	500 µm	Tétrachlorure de carbone/eau	35	**0,21**	Kim *et al.*, 1987
			Hexane/eau	37	**0,21**	
			Octane/eau	32	**0,21**	
			Méthyl isobutyl cétone (MIBK)/eau	9,5	**0,19**	
			MIBK/Solution aqueuse (acide acétique, 10% v/v)	5,95	**0,12**	
			MIBK/Solution aqueuse (acide acétique, 20% v/v)	3,82	**0,10**	
			MIBK/Solution aqueuse (acide acétique, 30% v/v)	1,92	**0,08**	
			MIBK/Solution aqueuse (acide acétique, 50% v/v)	0,82	**0,06**	
			MIBK/Solution aqueuse à 17 % v/v d'éthanol	5,56	**0,11**	
			MIBK/Solution aqueuse à 23 % v/v d'éthanol	3,82	**0,08**	
			MIBK/Solution aqueuse à 33 % v/v d'éthanol	1,26	**0,07**	
			MIBK/Solution aqueuse à 50 % v/v d'éthanol	0,66	**0,06**	

De nombreux auteurs ont mis au point des montages expérimentaux relativement simples pour déterminer la pression critique, le plus souvent liquide-gaz (Dindore *et al.* (2004), Lawson *et al.* (1997)). Les auteurs qui ont mesuré et étudié les pressions critiques obtenues pour des systèmes liquide-liquide sont beaucoup moins nombreux. Nous pouvons notamment citer Kim *et al.* (1987) qui ont réalisé des mesures pour plus de 10 couples phase lourde/phase légère avec des membranes en PTFE Gore-Tex TA004 (fibres creuses avec des pores de 2 µm de diamètre maximum). Leur système consistait à augmenter progressivement la pression à l'intérieur du tube jusqu'à ce que des gouttelettes de liquide apparaissent de l'autre côté de la membrane. Ces auteurs ont d'ailleurs montré que les résultats de pression critique sont inférieurs (facteur 4) lorsque les pores de la membrane sont remplis d'un liquide organique et non d'air.

Prasad *et al.* (1990) ont également fait des mesures de pressions critiques pour des systèmes liquide-liquide en considérant des membranes planes et des fibres creuses. Avant le lancement de la mesure, les auteurs ont systématiquement imprégné la membrane avec le liquide considéré. Ils ont montré que les membranes hydrophiles sont à la fois mouillées par l'eau et par le liquide organique choisi ce qui conduit à deux valeurs de pression critique en fonction du liquide présent dans les pores.

Par ailleurs, Basu *et al.* (1990) ont montré pour un système eau/méthyl isobutyl cétone avec des fibres creuses hydrophiles (Nylon 6) que la pression critique peut varier d'un facteur supérieur à 20 suivant la position fibres ou calandre de la phase organique. Ils expliquent ce phénomène par la modification de structure (compression/élargissement) de la membrane très poreuse (> 75 %) qui entraîne une modification de la taille des pores. Des phénomènes de modification de la morphologie de membranes polymères ont été mis en évidence par Barbe *et al.* (2000) qui ont montré, grâce à l'analyse de clichés en microscopie électronique à balayage, que les pores des membranes en polypropylène (Celgard 2500 et Accurel 1-E) sont modifiés après une immersion de 72 h dans l'eau. Les auteurs expliquent ce phénomène par les forces capillaires qui tendent à agrandir significativement les pores les plus larges et rétrécir les plus petits.

Kosaraju *et al.* (2007) ont également étudié avec précision les valeurs de pressions critiques pour des fibres creuses en Nylon modifiées par un dépôt de polyéthylène imine (Tableau I-9). Les conditions opératoires envisagées pour réaliser le dépôt conduisent à une réduction de la taille des pores de la membrane d'autant plus importante que la teneur en polyéthylène imine est élevée. Les pressions critiques ont été déterminées à co-courant en augmentant par paliers de 0,035 bar la pression de la phase organique (les pores de la

membrane sont initialement remplis d'eau) jusqu'à ce que des gouttelettes apparaissent de l'autre côté de la membrane. Les résultats montrent qu'une réduction de la taille des pores de 55 à 15 nm permet d'augmenter la pression critique de 0,31 à 1,2 bar.

2.3.3. L'équation de Young-Laplace pour le calcul des pressions critiques

La pression critique ΔP_c est une grandeur importante pour le choix du matériau membranaire cependant sa mesure implique un volet expérimental lourd. Par conséquent, il semble nécessaire d'évoquer les méthodes de calcul et les approches théoriques pour accéder à cette valeur. C'est l'équation de Young-Laplace, reposant sur un modèle de structure de pores simple, qui est la méthode la plus employée pour calculer ΔP_c :

$$\Delta P_c = -\frac{2 \times \gamma \times \cos\theta_c}{r} \qquad \text{(I-23)}$$

Avec γ la tension interfaciale entre les fluides ($N.m^{-1}$), θ_c l'angle de contact critique entre le matériau et les deux liquides (°), r le rayon des pores de la membrane (m). On accède à une valeur de ΔP_c en Pa.

L'équation (I-23) est obtenue à partir de l'équation de Laplace qui relie la différence de pression ΔP entre deux phases statiques et la courbure de l'interface considérée comme une surface (épaisseur nulle) :

$$\Delta P = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \qquad \text{(I-24)}$$

Avec γ la tension interfaciale entre les fluides ($N.m^{-1}$), R_1 et R_2 les deux principaux rayons de courbure (m). Par exemple, dans le cas d'un cylindre de rayon r, on a $R_1 = r$ et $R_2 = \infty$, alors que dans le cas d'une sphère de rayon r', on obtient $R_1 = R_2 = r'$.

Si l'on considère un pore cylindrique de rayon r suffisamment petit, la gravité peut être négligée et l'interface entre les fluides forme un ménisque qui est une portion de la surface d'une sphère de rayon r' (Figure I-17). La différence de pression de part et d'autre de l'interface est :

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma}{r'} \qquad \text{(I-25)}$$

Le rayon r' de la sphère est fonction de l'angle de contact θ qui dépend des propriétés des liquides et des solides qui sont en contact, r' est exprimé de la manière suivante :

$$r' = \frac{r}{\cos\theta} \qquad \text{(I-26)}$$

Par conséquent, les deux équations précédentes conduisent à l'expression suivante définissant la différence de pression de part et d'autre de l'interface dans le cas d'un pore cylindrique :

$$\Delta P = \frac{2 \times \gamma \times \cos\theta}{r} \qquad \text{(I-27)}$$

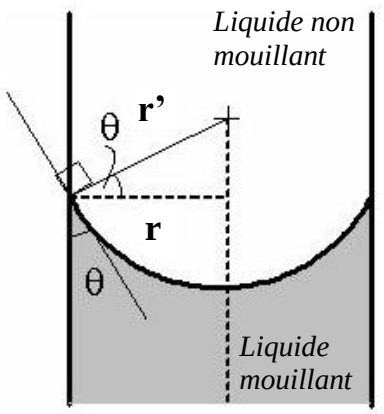


Figure I-17 : Représentation schématique d'un ménisque sphérique à l'intérieur d'un cylindre de rayon r dans le cas d'un liquide mouillant formant un angle θ avec le matériau et d'un autre liquide non mouillant.

Par analogie avec l'équation de Laplace, l'expression de la pression critique ΔP_c est de la même forme à l'exception du signe et de l'introduction d'un angle de contact « critique » θ_c. La pression critique peut être définie comme la pression appliquée côté phase non mouillante jusqu'à ce qu'une goutte de liquide forme une demi-sphère de rayon égal à celui du pore (Figure I-18). Si une pression supérieure à cette valeur critique est appliquée, la goutte devient instable et se détache, entraînant l'apparition de gouttelettes de phase non mouillante dans la phase mouillante.

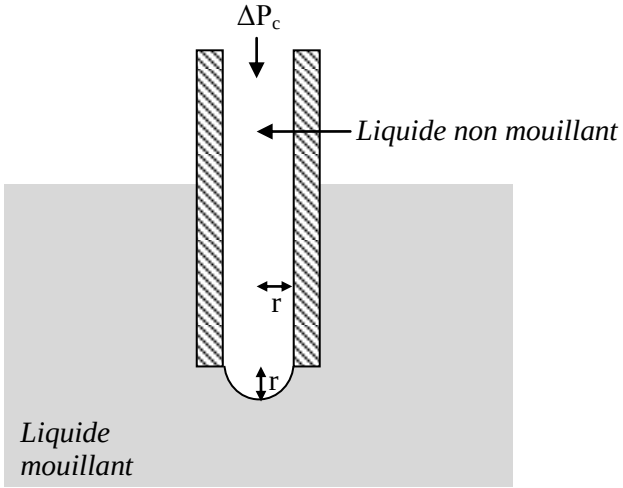


Figure I-18 : Représentation schématique d'un pore de membrane de rayon r à l'intérieur duquel une pression égale à la pression critique (égalité du rayon du pore et du rayon de la demi-sphère de liquide) est appliquée pour forcer le passage du liquide non mouillant (d'après Butt *et al., 2006*).

Cependant, ce modèle n'est valable que pour des pores cylindriques de même rayon r alors que les membranes poreuses utilisées présentent des pores non cylindriques avec une distribution de taille des pores. Afin de rendre compte de ces écarts à l'idéalité, on utilise le rayon maximum des pores r_{max} au lieu de r et on ajoute un paramètre β compris entre 0 et 1 représentant le caractère non cylindrique des pores (β vaut 1 si les pores sont cylindriques). Le paramètre β a été introduit par Franken *et al.* (1987). Piatkiewicz *et al.* (1999) donnent des valeurs de β de 0,7 pour des fibres creuses en polypropylène (Accurel, Akzo Nobel) de diamètre moyen de pores de 0,2 µm pour des diamètres externe et interne de fibres de 2,5 et 1,6 mm, respectivement. L'équation (I-23) devient :

$$\Delta P_c = -\frac{2 \times \beta \times \gamma \times \cos\theta_c}{r_{max}} \qquad \text{(I-28)}$$

En ce qui concerne la valeur d'angle de contact critique θ_c, des divergences existent dans la littérature. Certains auteurs considèrent que cet angle est nul (Piatkiewicz *et al.* (1999), Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2004a)). Par exemple, Piatkiewicz *et al.* (1999) ont montré qu'une valeur d'angle nulle permet d'avoir un meilleur ajustement entre valeurs expérimentales et valeurs calculées par l'équation de Young-Laplace dans le cas d'un système isopropanol/N_2 pour des fibres creuses en polypropylène. Dans ce cas, la pression critique est donnée par la formule :

$$\Delta P_c = -\frac{2 \times \beta \times \gamma}{r_{max}} \qquad \text{(I-29)}$$

En revanche, d'autres auteurs considèrent que la valeur de cet angle n'est pas nulle et la déterminent expérimentalement. C'est le cas notamment de Rzechowicz *et al.* (2006) qui ont réalisé des mesures d'angles de contact en système liquide1/liquide2/solide afin d'accéder à une valeur de θ_c pour calculer la pression critique de leur système. Kim *et al.* (1987) ont également considéré des valeurs d'angles de contact non nulles.

2.3.4. Autres modèles pour accéder à ΔP_c

D'autres modèles plus ou moins complexes ayant pour objectif de prendre en compte la morphologie réelle des membranes de manière plus rigoureuse que le modèle de Young-Laplace ont été décrits dans la littérature. Les modèles basés sur des structures de type « empilement d'objets » ou « maillage de fibres » correspondent mieux à la structure des pores que le modèle capillaire uniforme (Kim *et al.* (1987)). Pour le premier type de structure dit « empilement d'objets », les pores ont l'apparence des espaces vides laissés par l'empilement de différents objets et sont caractérisés par des changements fréquents de

diamètre et une forme non circulaire. Concernant le deuxième type de structure en « maillage de fibres », il s'agit des membranes présentant une structure fibreuse (enchevêtrement de fibres) où les pores sont les espaces irréguliers entre les fibres adjacentes.

Le modèle de Crisp et Thorpe (1948) (Figure I-19) peut être appliqué dans le cas de membranes avec une structure de type « maillage de fibres ». Dans ce cas, on considère que les fibres sont parallèles entre elles, s'entrecroisent perpendiculairement et ont pour diamètre 2R (avec R le rayon des fibres représenté sur la Figure I-19). L'espace entre deux fibres adjacentes vaut 2r (Figure I-19). La pression critique est exprimée par la relation suivante :

$$P_1 - P_2 = -\frac{\gamma}{r}\frac{\cos(\theta-\alpha)}{1+\frac{R}{r}(1-\cos\alpha)} \qquad \text{(I-30)}$$

Avec P_1 et P_2 les pressions des phases mouillante et non mouillante, respectivement, γ la tension interfaciale entre les fluides considérés, α et θ sont des angles dont la position est reportée sur la Figure I-19.

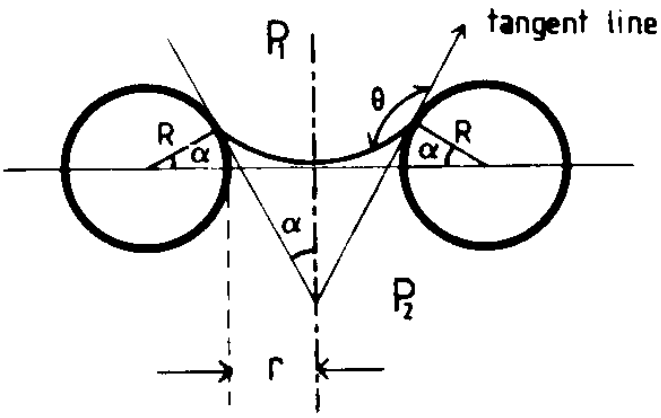


Figure I-19 : Représentation de l'interface entre deux fluides au niveau d'un pore d'une membrane dans le cas de pores non cylindriques (Kim *et al*., 1986). R représente le rayon d'une fibre et 2r correspond à la distance entre deux fibres adjacentes.

Ce modèle peut être utilisé uniquement pour des membranes très poreuses (> 50 %) pour lesquelles la présence de rétrécissements à l'intérieur des pores n'est en général pas observée. En effet, ces rétrécissements peuvent conduire à une augmentation de la pression critique.

Le modèle de Purcell (1949), très proche de celui de Crisp et Thorpe, s'applique bien aux membranes avec des pores très elliptiques à condition d'appliquer une constante comprise entre 1 et 2. Kim *et al.* (1987) ont employé le modèle de Purcell pour leur étude et ont utilisé l'équation suivante :

$$-\Delta P = \frac{2\gamma}{r}\frac{\cos(\theta-\alpha)}{1+\frac{R}{r}(1-\cos\theta)} \equiv \frac{2\gamma}{r}\cos\theta_{eff} \qquad \text{(I-31)}$$

Avec r le rayon des pores, R le rayon de courbure moyen d'un élément de paroi de pore, θ_{eff} est une fonction de θ (Figure I-20) et les autres paramètres restent inchangés. Le paramètre R/r est représentatif de la courbure relative de la structure des pores et des valeurs élevées de R/r correspondent à des embouchures de pores plus circulaires.

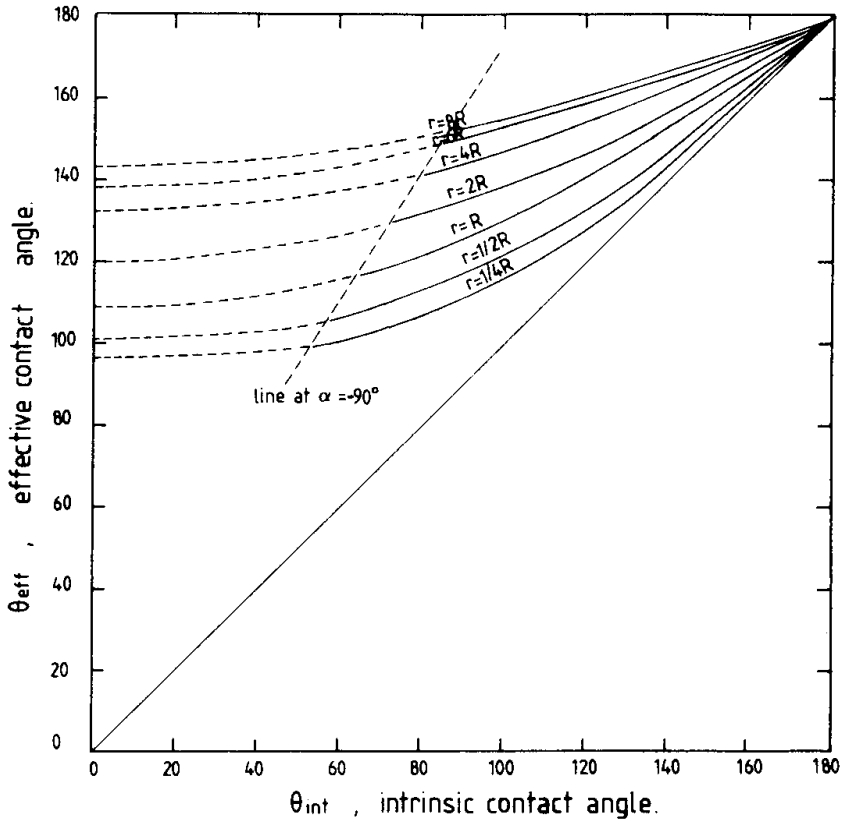


Figure I-20 : Représentation de l'angle de contact effectif en fonction de l'angle de contact intrinsèque pour différentes valeurs de R/r et d'angle α dans le cas de pores en forme de « doughnut » (Kim *et al.*, 1986)

L'originalité de ce modèle est l'introduction de l'angle de contact θ_{eff} (mesuré expérimentalement) qui conduit à une équation de même type que celle de Young-Laplace. Les auteurs peuvent en déduire θ en émettant des hypothèses sur les valeurs de α et du ratio R/r. Pour les membranes de leur étude en polytétrafluoroéthylène (PTFE), des valeurs de R/r = 2 semblent acceptables et permettent d'avoir une bonne corrélation entre les valeurs de ΔP_c et $\gamma\cos\theta_{eff}$ pour les systèmes liquide/air/membrane. Par contre, pour les systèmes liquide/liquide/membrane, les valeurs de ΔP_c calculées sont au moins 2 fois plus élevées que les valeurs mesurées expérimentalement lorsque $\gamma\cos\theta_{eff}$ est supérieur à 30, montrant une augmentation non linéaire de ΔP_c expérimental pour ces systèmes. Par conséquent, les auteurs

insistent sur la nécessité de déterminer expérimentalement les valeurs de pression critique pour les systèmes liquide/liquide/membrane.

Garcia-Payo *et al.* (2000) ont également développé un modèle basé sur celui de Kim *et al.* (1987) qui permet de prédire la pression d'entrée (*Liquid Entry Pressure*, LEP) de solutions hydro-alcooliques dans des membranes planes en polyfluorure de vinylidène (PVDF) et PTFE dont les pores sont remplis d'air, connaissant le rayon maximum des pores r_{max}, la tension de surface du liquide testé γ_L et la tension de surface d'un liquide entraînant le mouillage spontané de la membrane sans appliquer de pression γ_L^W.

$$LEP = \frac{2}{r_{max}}(\gamma_L - \gamma_L^w) \qquad \text{(I-32)}$$

Ce modèle a également été repris plus tard par Dindore *et al.* (2004) pour la sélection du couple membrane-solvant en capture de CO_2 par contacteur membranaire.

Le concept d'une tension de surface minimale pour un liquide au-dessous de laquelle une membrane est imprégnée avait déjà était envisagé par Franken *et al.* (1987).

2.3.5. Solutions pour augmenter ΔP_c par l'intermédiaire du solvant, de l'alimentation, de la membrane et de leurs interactions

2.3.5.1. L'influence de la tension interfaciale entre les fluides

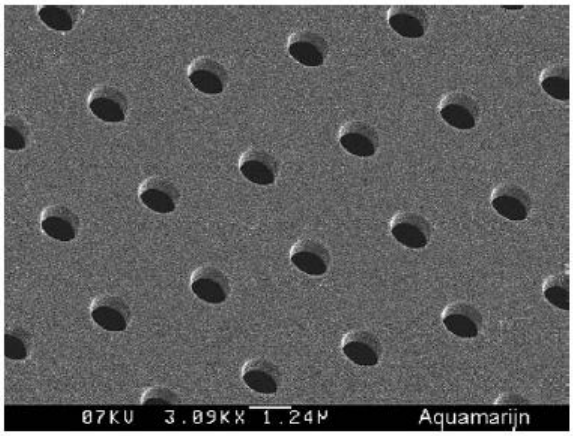
Dans l'équation de Young-Laplace, la valeur de tension interfaciale entre les deux liquides est un des paramètres influençant la valeur de pression critique. Les pressions critiques les plus élevées seront obtenues avec des systèmes ayant des tensions interfaciales élevées comme le montre l'étude réalisée par Kim *et al.* (1987) qui ont envisagé pour la fibre creuse PTFE TA004 différents systèmes avec des tensions de surface comprises entre 0,66 et 35 $mN.m^{-1}$ (Tableau I-9). Les pressions critiques mesurées sont comprises entre 0,06 bar pour les tensions interfaciales les plus faibles et 0,21 bar pour les plus élevées.

2.3.5.2. L'influence de la structure de la membrane

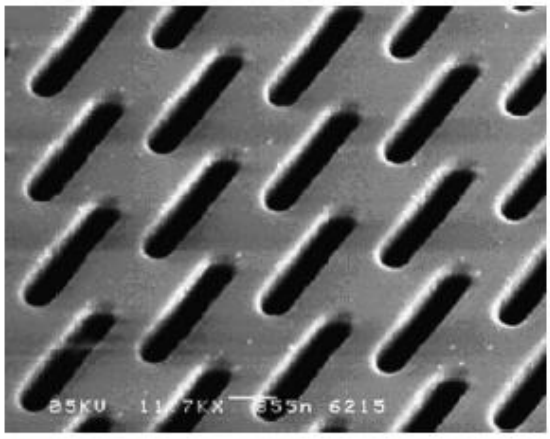
Le rayon des pores de la membrane a une grande influence sur la valeur de pression critique, le Tableau I-9 montre par exemple pour le système eau/méthyl isobutyl cétone qu'une augmentation de la taille des pores de 0,004 à 0,45 µm conduit à une diminution de la pression critique de 4,14 à 0,83 bar. Le même phénomène est observé dans le cas du système eau/xylène.

Mais plus que le rayon moyen, c'est le rayon maximum des pores qui est la grandeur essentielle pour estimer la pression critique. Par conséquent, afin de maximiser la pression critique en extraction liquide-liquide à membrane, il est nécessaire de rechercher des matériaux membranaires présentant un diamètre maximal de pores le plus faible possible (< 50 nm), en particulier si les liquides considérés ont une tension interfaciale faible. Des techniques existent déjà pour fabriquer des membranes avec une distribution de la taille des pores très étroite. Par exemple, les Microsieve sont des membranes de microfiltration fabriquées avec des techniques photolithographiques (industrie des semi-conducteurs). Elles présentent l'avantage d'avoir des pores dont les caractéristiques de forme peuvent être maîtrisées sur toute la section de la membrane (Brans *et al.* (2006)). Par conséquent, il est possible de fabriquer des membranes avec des pores parfaitement cylindriques, tous de même taille (distribution très resserrée de la taille des pores) avec une porosité maîtrisée et une tortuosité égale à 1, ce qui est particulièrement intéressant pour la maîtrise des valeurs de pression critique en extraction liquide-liquide à membrane. A ce jour, ces membranes ont été évaluées principalement en filtration (Girones *et al.* (2005), Girones *et al.* (2006b), Nogue *et al.* (2006)) et en émulsification (Geerken *et al.* (2007)). L'entreprise Aquamarijn aux Pays-Bas, fondée en 1994, commercialise ce type de membranes. Des membranes en céramique (nitrure de silicium) circulaires ou rectangulaires de taille comprise entre 1 et 150 mm et de taille de pores comprise entre 0,1 et 100 µm sont disponibles. Un procédé de fabrication adapté aux polymères (*micromolding*) a été publié par Girones *et al.* (2006a) permettant d'obtenir des membranes en polyéthersulfone (PES) et copolymère de polyéthersulfone et d'oxyde de polyéthylène avec des diamètres de pores de 1,2 ou 0,5 µm en fonction de la technique utilisée.

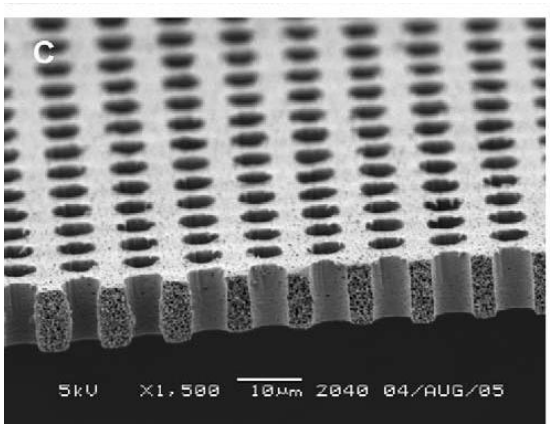
En Figure I-21, des images obtenues en microscopie électronique à balayage de différentes Microsieve sont présentées.



(a) Microsieve en céramique (Brans *et al.*, 2006)



(b) Microsieve en céramique (Brans *et al.,* 2006)



(c) Microsieve en polymère (Gironès *et al.,* 2006)

Figure I-21 : Images en microscopie électronique à balayage de membranes Microsieve en céramique (a) et (b) et en co-polymère de polyéthersulfone et d'oxyde de polyéthylène (c).

Concernant la stabilisation de l'interface, il est particulièrement important que la structure de la membrane reste constante et en particulier le diamètre maximal des pores au cours du procédé. Dans le cas contraire, on peut s'attendre à des variations de pression critique engendrant des difficultés pour la maîtrise de la stabilisation de l'interface par rapport à l'application à plus grande échelle du procédé. Le gonflement des membranes polymériques ainsi que les changements morphologiques en fonction des liquides et de la température considérés sont les principaux phénomènes limitants. Pour éviter les pertes de performances, les membranes polymères sont donc utilisées dans des conditions relativement douces de pH et de température. Les membranes minérales présentent une résistance chimique beaucoup plus élevée et offrent également une plus grande rigidité ce qui évite la déformation des pores.

2.3.5.3. L'influence de la nature de la membrane en lien avec les fluides présents

Connaître la phase, alimentation ou solvant, qui remplit les pores de manière spontanée est un point-clé pour la mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide à membrane. Cela permet de définir le fluide non mouillant sur lequel la surpression sera appliquée pour stabiliser l'interface. Les interactions entre l'alimentation, le solvant et le matériau membranaire doivent donc être étudiées, afin de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la stabilisation de l'interface liquide-liquide.

Afin d'élargir le choix de membranes pour l'application, il semble particulièrement judicieux de maîtriser la nature de la membrane indépendamment de sa structure en proposant la modification de surface des matériaux.

2.3.5.4. La modification des propriétés de surface de la membrane pour augmenter $\Delta P_{critique}$

Il peut être particulièrement intéressant de modifier le caractère hydrophobe (ou hydrophile) d'un matériau membranaire existant afin d'augmenter la pression critique. En effet, pour une application industrielle, la pression critique minimale est de 0,5 bar selon Klaassen *et al.* (2001) pour un système liquide-gaz. Le plus souvent, lorsque cette stratégie de modification de surface est appliquée aux polymères, on obtient des membranes composites dont les propriétés de la top-layer peuvent être pensées pour une application donnée. Concernant les membranes en céramique, il s'agit le plus souvent de rendre ces matériaux hydrophobes pour des applications où des températures élevées sont requises et face auxquelles les membranes polymériques sont limitées. Par exemple, Gazagnes *et al.* (2007)) ont utilisé des membranes en céramique hydrophobes après modification de surface pour dessaler de l'eau par distillation membranaire à des températures pouvant atteindre 95 °C ou encore Atwater *et al.* (2007) ont mis en œuvre les mêmes types de matériau pour oxygéner de l'eau entre 20 et 90 °C avec un contacteur liquide-gaz.

<u>Les techniques de modification de surface adaptées aux membranes organiques</u>

Deux revues très détaillées à propos de la modification de surface des polymères par greffage répertorient les principales techniques applicables (Bhattacharya *et al.* (2004), Kato *et al.* (2003)). Les trois approches de modification les plus répandues des polymères sont présentées sur la Figure I-22 : le mélange de polymères, le greffage et le revêtement de surface.

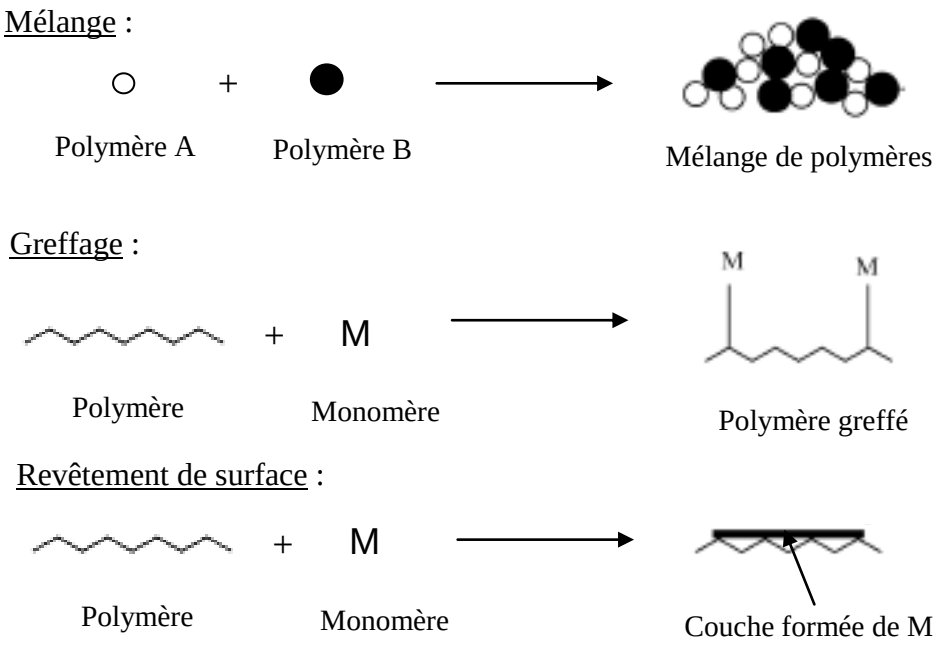


Figure I-22 : Le mélange de polymères, le greffage et le revêtement de surface, méthodes les plus répandues pour modifier les propriétés de surface d'un polymère (Bhattacharya *et al.*, 2004).

- L'ajout d'un autre polymère ou d'additifs : ceci a été réalisé par Khayet *et al.* (2003) par l'introduction de groupements fluorés (Figure I-23) qui migrent à la surface du polymère (polyuréthane ou polyéthersulfone). Dès 0,25 % en masse de groupements fluorés, les surfaces présentent des angles de contact à l'eau supérieurs à 100°, mettant en évidence une forte augmentation de l'hydrophobicité du matériau membranaire. On peut également citer les membranes PVDF-Hyflon AD 60 X fabriquées par Gugliuzza *et al.* (2007) comme surfaces beaucoup plus hydrophobes que celles obtenues avec le PVDF seul, pour des applications en contacteurs membranaires.

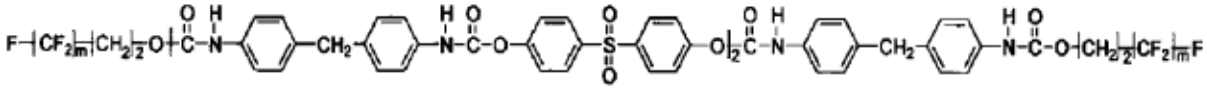


Figure I-23 : Groupement fluoré pour modifier les propriétés de surface de membranes en PVDF (Khayet *et al.*, 2003).

- Le greffage (liaison covalente d'un ou plusieurs monomères sur le polymère) : il peut être réalisé par traitement chimique, photochimique, enzymatique, par irradiation ou encore par plasma. Par exemple, Kong *et al.* (1992) ont modifié des membranes hydrophiles en nitrate de cellulose par polymérisation plasma d'octafluorocyclobutane. Les performances de

ces membranes, testées en distillation membranaire, se sont révélées comparables à celles des polymères hydrophobes usuels (PVDF, PTFE ou PP).

- Le revêtement de surface (polymérisation d'un mélange d'oligomères formant un dépôt sur la surface du polymère sans liaison covalente) : les travaux de Kosaraju *et al.* (2007) ont conduit à une augmentation de la pression critique grâce à la réticulation de polyéthylène imine sur des membranes en Nylon (action combinée de l'augmentation de l'hydrophobicité et de la réduction de la taille des pores). Les travaux de He *et al.* (2004) vont également dans ce sens (addition d'un dépôt de polyétheréthercétone PEEK sur des membranes en PP ou polysulfone en extraction liquide-liquide).

Les techniques de modification de surface adaptées aux membranes minérales

La plupart des membranes en céramique sont fabriquées à partir d'oxydes métalliques (SiO_2, TiO_2, ZrO_2 et Al_2O_3) qui sont par nature hydrophiles à cause de la présence de groupes hydroxyles (-OH) à leur surface. Cependant, pour certaines applications et en particulier pour les contacteurs membranaires, il est nécessaire d'avoir des membranes hydrophobes d'où la nécessité de modifier la surface de ces matériaux.

Différents agents de modification de surface peuvent être employés tels que les chloroalkoxysilanes, les fluoroalkoxysilanes (Picard *et al.* (2001), Koonaphapdeelert *et al.* (2007)), l'alcool par un phénomène de chimisorption (Dafinov *et al.* (2002)), le greffage direct d'huiles silicones comme les polydiméthylsiloxanes (Leger *et al.* (1996)), des acides organiques phosphoniques (phosphorylation) (Randon *et al.* (1995))… Ces techniques de modification de membranes inorganiques ont été répertoriées dans le Tableau I-10. Des membranes planes et tubulaires en céramique ont été modifiées suivant des protocoles précis basés sur une étape d'immersion ou de mise en contact avec la molécule à greffer de 2 à 75 h puis d'une étape de séchage à 70 °C minimum pendant plusieurs heures. L'efficacité du greffage est ensuite évaluée par des mesures d'angles de contact ou de perméabilité à l'eau dans les cas où une augmentation de l'hydrophobicité était recherchée ou par spectroscopie infrarouge pour détecter les groupements chimiques greffés.

Tableau I-10 : Les principales techniques de modification de surface des membranes inorganiques pour obtenir des surfaces hydrophobes.

Support	Technique de modification de surface	Protocole	Résultat du greffage	Références
Fibres creuses en **alumine** (taille des pores 25-78 nm, diamètres externe/interne des tubes 2/0,72 mm)	Silanisation (alkoxysilane avec chaîne carbonée fluorée)	Immersion de 2 h dans de l'hexane (0,01 mol.L^{-1} de molécule à greffer) Séchage à 100 °C pendant 12 h	θ_{eau} = 50-80° avant greffage θ_{eau} = 96-120° après greffage	Koonaphapdeelert *et al.*, 2007
Tubulaires et planes Top-layer en **ZrO_2** (taille de pores 50 et 300 nm), Support : cordiérite	Silanisation (alkoxysilane avec chaîne carbonée fluorée)	1 à 3 greffages réalisés, plusieurs temps de greffage testés (4 h à 75 h) Séchage à 100 °C pendant 12 h	θ_{eau} = 116-145° après greffage	Picard *et al.*, 2004
Planes Top-layer en **TiO_2** (taille de pores de 18 nm) Support : alumine	Acides alkyl phosphoniques (méthyl, éthyl, butyl, phényl)	Acides alkyl phosphoniques (0,1 M) pendant 4 h (solvants : eau, éthanol ou toluène) Séchage à 70 °C pendant 1 nuit	Bandes d'absorption caractéristiques du phosphate détectées par spectroscopie infra-rouge	Randon *et al.*, 1995
Tubulaire en **alumine** (diamètere externe de 1 cm) (taille des pores de 5 nm)	Polydiméthyl siloxane	Immersion sous vide puis chauffage à 180 °C (2 h sous N_2) Elimination des molécules non liées et séchage	Bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Si-CH_3 détectées par spectroscopie infra-rouge	Leger *et al.*, 1996
Tubulaires (diamètres externe/interne des tubes 10/7 mm) Top layer interne en **γ-alumine** (taille des pores 6,3- 8,0 nm) Support : α-alumine	Chimisorption d'alcool (méthanol, éthanol, propanol, butanol, octanol)	Echantillon mis en contact avec une vapeur d'alcool pendant 2 h sous température contrôlée	Diminution de la constante de perméabilité à l'eau d'un facteur 5 après traitement	Dafinov *et al.*, 2002

Le greffage de silanes fluorés a été une voie explorée par de nombreux auteurs pour augmenter l'hydrophobicité de membranes en céramique pour des applications en évaporation osmotique (Brodard *et al.* (2003)) ou encore en extraction liquide-gaz (Picard *et al.* (2001), Atwater *et al.* (2007)). La Figure I-24 est une représentation schématique de la réaction de silanisation qui consiste en un greffage covalent (formation d'un pont siloxane Si-O-Si) d'alkoxysilanes de formule $R'Si(OR)_3$ sur une surface hydroxylée. A ce jour, aucune application des membranes inorganiques modifiées n'a été identifiée dans la littérature en extraction liquide-liquide à membrane.

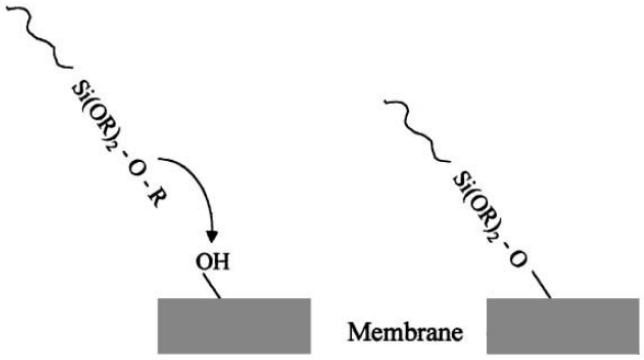


Figure I-24 : Représentation schématique de la réaction de silanisation (Picard *et al.*, 2003).

Le greffage peut être utilisé pour augmenter l'hydrophobicité mais d'autres fonctionnalités peuvent également être recherchées telles que l'augmentation de l'hydrophilicité, la diminution de la taille des pores, ajouter une charge de surface…

Résistance chimique du greffage

Vérifier la durée de vie de la modification de surface est un enjeu particulièrement important pour les applications des membranes modifiées. Dans le cas de l'extraction liquide-liquide appliquée aux huiles essentielles d'agrumes, c'est la résistance chimique du greffage et le maintien de la modification de surface hydrophobe qui doivent être vérifiés après un contact prolongé avec les huiles essentielles, les solvants et les solutions de nettoyage utilisés.

Les données disponibles dans la littérature à propos de la résistance chimique des greffages réalisés sur les membranes concernent principalement les solvants organiques et les solutions de nettoyage. Par exemple, Kosaraju *et al.* (2007) ont étudié la stabilité chimique des fibres creuses en Nylon modifiées par un coating en polyéthylèneimine par la vérification du maintien des conditions de stabilisation de l'interface (pression critique). Ils ont montré que leur greffage était résistant à des solutions basiques de soude (0,25 M) sur une période de

5 jours. Concernant les membranes inorganiques greffées, Koonaphapdeelert *et al.* (2007) ont étudié la stabilité de fibres creuses en alumine silanisées (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyléthoxysilane). Ils ont montré que la stabilité thermique du greffage est maintenue jusqu'à 250 °C et que l'hydrophobicité du matériau reste inchangée après 96 h d'immersion dans l'hexane. Des données de résistance chimique de membranes silanisées ont également été publiées par Gabino *et al.* (2007) qui a mesuré l'hydrophobicité des membranes par détermination de la surpression d'eau à appliquer pour traverser la membrane après chaque cycle de nettoyage (NaOH 1 %, HNO_3 1 %, Ultrasil-10 1 %, stérilisation à la vapeur). Après 10 cycles de nettoyage, une diminution de la valeur de surpression d'eau (et donc de l'hydrophobicité) n'est observée qu'avec la solution de NaOH 1 % (-15 %) et la solution Ultrasil-10 1 % (-21 %).

La stabilisation de l'interface en extraction liquide-liquide à membrane et l'augmentation de la valeur de la pression critique doivent être pensées en lien avec les liquides ainsi que la nature et la structure des matériaux membranaires. Les méthodes de modification des propriétés de surface des membranes évoquées précédemment sont des voies intéressantes pour permettre une stabilisation plus robuste de l'interface.

2.4. Caractérisation des membranes : structure et propriétés de surface

2.4.1. Les méthodes de caractérisation de la structure poreuse des membranes

2.4.1.1. Enjeux de la caractérisation et choix de la technique adaptée

Seules les techniques applicables aux membranes ayant des diamètres de pores supérieurs à 30 nm ont été répertoriées dans le Tableau I-11 qui présente les principes, avantages et limites des techniques de caractérisation de la structure poreuse des membranes. Des différences de morphologie des membranes peuvent exister entre l'état sec et l'état mouillé. Ce paramètre peut représenter une des explications des différences obtenues lorsqu'une même membrane est caractérisée par différentes méthodes. Il est préférable que la technique de caractérisation choisie s'applique sur une membrane dans le même état que celui dans lequel elle se trouve pour l'application considérée.

Tableau I-11 : Principes, avantages et limites des principales techniques de caractérisation de la structure poreuse des membranes organiques et inorganiques.

Technique	Principe	Résultats et gamme de pores mesurée	Avantages	Limites	Références
Porosimétrie au mercure	Mesure du volume de mercure introduit dans les pores en fonction de la pression appliquée sous vide	- Distribution de la taille des pores et porosité - Gamme : diamètre des pores 4 nm-400 µm	- Disponibilité des appareils de mesure - Large gamme de taille de pores	- Mesure des pores cul-de-sac - Non adapté aux membranes polymériques si pores < 2 µm	Giesche (2006) Drioli *et al.* (2006)
Perméation de liquide par un gaz	Courbe de flux de liquide en fonction de la pression appliquée (variante avec 2 liquides)	- Distribution de la taille des pores	- Etat de la membrane similaire à celui des conditions opératoires - Mesure des pores actifs	- Nécessité d'un modèle mathématique approprié - Gonflement de la membrane possible	McGuire *et al.* (1995) Calvo *et al.* (2008)
Déplacement de liquide par un gaz	Courbe de flux gazeux en fonction de la pression appliquée (variante : point de bulle)	- Distribution de la taille des pores - Point de bulle : taille du plus gros pore de l'échantillon		- Nécessité d'un modèle mathématique approprié	Piatkiewicz *et al.* (1999)
Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse d'images	Traitement informatique des clichés de membranes (face et section)	- Face : porosité, distribution de la taille des pores, diamètre moyen, facteurs de forme… - Section : profil selon l'épaisseur - Gamme : diamètre > 20 nm	- Accès à la morphologie des membranes (forme des pores)	- Pas adapté si pores < 20 nm - Choix du seuil pour l'analyse en niveaux de gris - Ambiguïtés 2D/3D - Artefacts à cause de la préparation des échantillons	Zeman *et al.* (1992), Zeman (1992)
Microscopie à force atomique AFM	Mesure des forces attractives et répulsives entre une pointe et un échantillon	- Topographie de la surface de l'échantillon	- Mesure de la rugosité des membranes	- Résolution de 1 nm	Bowen *et al.* (1996)
Isotherme d'adsorption/désorption de gaz (N_2)	Détermination des quantités de gaz adsorbées par volumétrie des quantités de gaz introduites	- Distribution de la taille des pores - Surface spécifique - Gamme : diamètre des pores 0,3-300 nm	- Méthode bien documentée	- Temps de mesure long - Mesure des pores cul-de-sac	Calvo *et al.* (2008)

Tableau I-11 (suite) : Principes, avantages et limites des principales techniques de caractérisation de la structure poreuse des membranes organiques et inorganiques.

Technique	Principe	Résultats et gamme de pores mesurée	Avantages	Limites	Références
- Cryoporosi-métrie RMN - Thermopo-rosimétrie	Écart de température à la cristallisation lié au confinement d'un liquide dans un milieu poreux (effet de Gibbs-Thompson)	- Distribution de la taille des pores	- Faible quantité d'échantillon requise - Rapidité de la mesure	- Mesure des pores cul-de-sac - Peu d'études menées avec des liquides autres que l'eau	Jeon *et al.* (2008) Hay *et al.* (2000)
Permporo-simétrie	Phénomène de condensation capillaire d'un liquide dans les pores (équation de Kelvin) combiné avec la mesure du flux de gaz à travers les pores	- Distribution de la taille des pores - Gamme : diamètre des pores 2-40 nm	- Mesure uniquement des pores actifs	- Possibilité de gonflement de la membrane en contact avec les vapeurs organiques	Germic *et al.* (1997)
Rétention sélective de molécules ou de particules	Filtration de molécules (dextranes entre 1000 et 400 000 Da par exemple)	- Distribution de la taille des pores - Gamme : fonction des molécules et particules utilisées	- Mesure uniquement des pores actifs	- Nécessité d'un traitement mathématique adapté (hypothèse sur la forme de la distribution des pores)	Atchariyawut *et al.* (2006)
Méthode gravimétri-que	Pesée de la membrane à l'état sec puis imprégnée par un liquide mouillant	- Porosité	- Simplicité de mise en œuvre	- Méthode approximative - Nécessité d'une quantité assez importante d'échantillon - Mesure des pores cul-de-sac	Atchariyawut *et al.* (2006)

2.4.1.2. Méthodes basées sur le modèle de Young-Laplace

L'utilisation de l'équation de Young-Laplace est le principe sur lequel reposent plusieurs techniques de caractérisation. Nous pouvons notamment citer la porosimétrie au mercure, la perméation de liquide par un gaz (avec la variante avec deux liquides) et de déplacement de liquide par un gaz (incluant la technique de mesure du point de bulle).

La **porosimétrie au mercure** permet de caractériser des membranes inorganiques dont les pores ont des diamètres compris entre 4 nm et 400 µm. Cette technique n'est pas adaptée aux membranes polymériques dont le diamètre des pores est inférieur à 2 µm en raison des fortes pressions appliquées entraînant la déformation des pores (Drioli *et al.* (2006)). Le volume total des pores ainsi que la distribution de leur taille est évalué grâce à la mesure du volume de mercure (liquide non mouillant) ayant pénétré dans la membrane en fonction de la pression appliquée (sous vide) (Giesche (2006)). Cette mesure prend en compte les pores cul-de-sac (*dead-end*), c'est-à-dire ceux sans ouverture par rapport à l'une des faces de la membrane. Ces pores sont inefficaces pour le transfert de matière puisqu'ils ne permettent pas de contact entre l'alimentation et le solvant.

Bien qu'elles reposent sur le même principe que la porosimétrie au mercure, il est important de distinguer les techniques de perméation de liquide par un gaz (surpression côté liquide pour faire entrer le fluide non mouillant dans les pores, remplis de gaz) des techniques de déplacement de liquide par un gaz (gaz sous pression pour vider les pores d'une membrane remplis d'un liquide mouillant). Cette dernière est une technique de mesure de point de bulle « étendue » avec dans un premier temps, la mesure du point de bulle suivie de la mesure du flux de gaz en fonction de la pression appliquée. La Figure I-25 illustre la position de l'interface entre les fluides dans la membrane et son déplacement en fonction de la pression. Ces méthodes sont basées sur la détermination d'une courbe de flux de liquide ou de gaz en fonction de la pression appliquée (Figure I-26) et présentent l'avantage de ne pas considérer les pores cul-de-sac.

Concernant la **perméation de liquide par un gaz**, elle est reportée comme étant une des méthodes les plus performantes pour déterminer la distribution de la taille des pores, à condition qu'elle soit combinée avec des modèles mathématiques appropriés (Drioli *et al.* (2006)). La mesure est réalisée avec une membrane à l'état mouillé, état similaire à celui des conditions opératoires en extraction liquide-liquide, ce qui représente un avantage. McGuire *et al.* (1995) ont étudié des membranes en polypropylène (diamètre des pores 0,1-0,2 µm)

avec l'eau en tant que liquide non mouillant et l'azote comme gaz. Ils présentent une méthode mathématique de détermination de la distribution de la taille des pores sans hypothèses a priori sur la forme de la distribution.

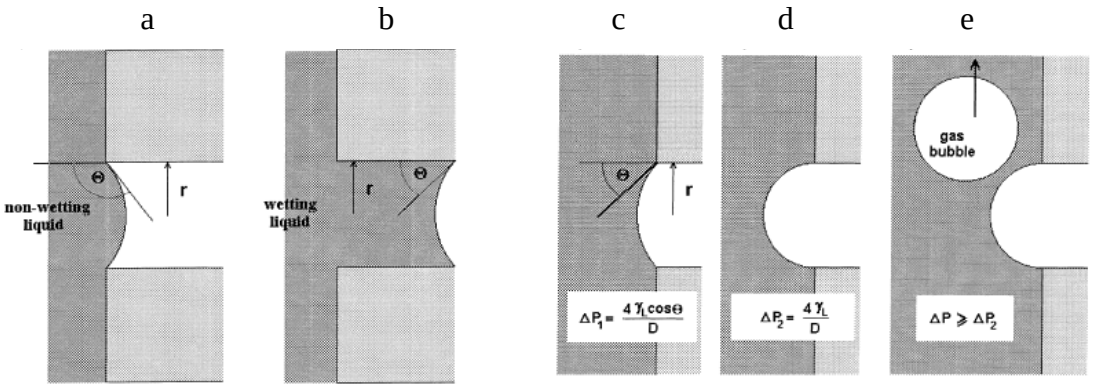


Figure I-25 : Représentation schématique des techniques de perméation de liquide (a) et de déplacement de liquide par un gaz (b) pour des systèmes liquide/gaz avec pour objectif de caractériser la structure poreuse des membranes (Pialtkiewicz *et al.*, 1999). Position de l'interface entre les fluides pour une surpression inférieure à la pression critique (a, b et c), égale à la pression critique (d) et supérieure (e).

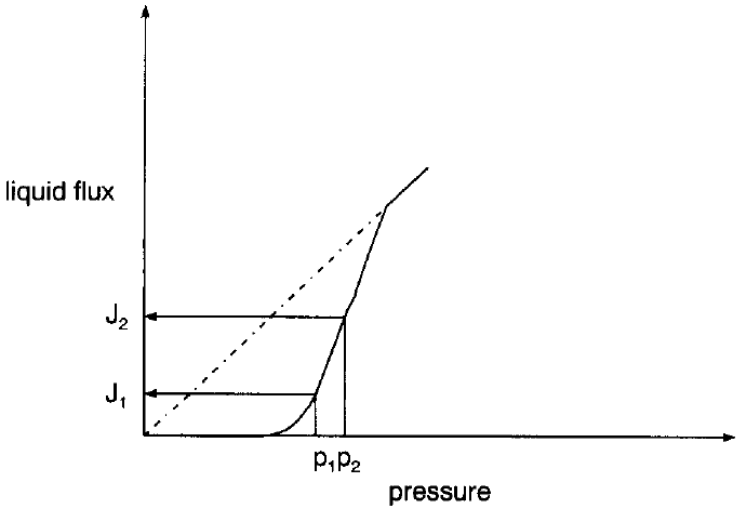


Figure I-26 : Courbe de flux de liquide en fonction de la pression appliquée dans le cas d'une mesure par déplacement d'interface liquide-liquide à l'intérieur de membranes poreuses avec une distribution de taille des pores (Germic *et al.*, 1997).

Une variante de la méthode précédente est la porosimétrie à déplacement d'interface liquide-liquide qui présente l'avantage d'être réalisable sous des pressions plus faibles que celles mises en jeu pour des mesures liquide-gaz. Par conséquent, les membranes polymériques sont moins déformées. La mesure est réalisée avec une paire de liquides immiscibles présentant une faible tension interfaciale. Par l'application d'une surpression du côté du fluide non mouillant, le liquide mouillant présent dans la membrane est évacué des pores et remplacé par le fluide non mouillant. Le principe de cette méthode est donc identique

à la détermination d'une pression critique expérimentale. Calvo *et al.* (2008) ont caractérisé des membranes d'ultrafiltration en céramique par cette méthode en utilisant de l'isobutanol et de l'eau. La pression maximale appliquée est de 5 bars pour des pores de 30 nm de diamètre moyen et la durée de mesure est d'environ 1 heure. Cependant, cette méthode (ainsi que celle de déplacement de liquide par un gaz) a été très critiquée par certains auteurs soulignant la présence d'une erreur systématique due à la présence de pores interconnectés non pris en compte par les modèles qui considèrent des pores cylindriques, parallèles et sans connexion (Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2004a)).

Le test du point de bulle est une méthode simple pour déterminer la taille du pore le plus large reposant sur le même principe que la technique de **déplacement d'un liquide par un gaz**. Il s'agit de mesurer la pression requise pour qu'une bulle de gaz apparaisse de l'autre côté d'une membrane remplie d'un liquide mouillant. Cette valeur est ensuite reliée à la taille maximale des pores de la membrane par l'équation de Young-Laplace. De manière à éviter l'application de pressions trop élevées, des liquides avec des tensions interfaciales faibles sont le plus souvent utilisés comme l'éthanol ou l'isopropanol. Un exemple d'équipement permettant de réaliser cette mesure en utilisant de l'isopropanol comme liquide et du diazote comme gaz est présenté sur la Figure I-27.

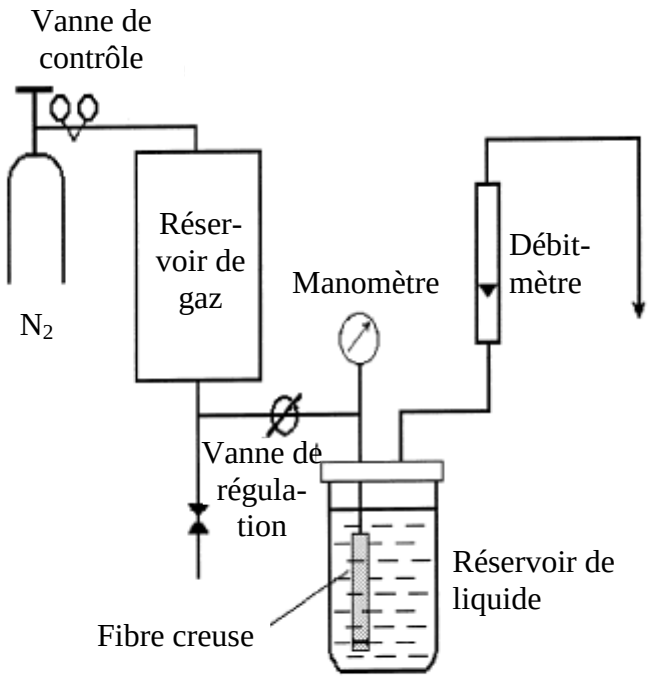


Figure I-27 : Représentation schématique d'un appareil de mesure de la pression de point de bulle et du flux de gaz (N_2) par la méthode de déplacement de liquide (isopropanol) pour caractériser la structure poreuse des membranes (d'après Piatkiewicz *et al.*, 1999).

Une méthode combinant la technique de déplacement de liquide par un gaz et la transmission de la lumière a été développée par Youn *et al.* (1998) pour déterminer la distribution de la taille des pores de membranes en PTFE et PVDF (0,45 à 1,2 µm de diamètre de pores).

2.4.1.3. Méthodes microscopiques et autres méthodes

L'analyse d'image appliquée aux clichés obtenus en microscopie électronique à balayage ou en microscopie à force atomique sont également très utilisées. Le plus souvent, il s'agit d'obtenir une appréciation qualitative des membranes (morphologie générale) reliée à des mesures de porosimétrie obtenues par d'autres techniques (Albrecht *et al.* (2005), Atchariyawut *et al.* (2006)).

De nombreuses autres techniques ont été envisagées dans la littérature pour caractériser les membranes utilisées dans les contacteurs telles que l'adsorption/désorption d'azote, la cryoporosimétrie RMN, la thermoporosimétrie, la permporosimétrie, les méthodes de rétention sélective de molécules ou de particules dont les principes, avantages et limites sont regroupés dans le Tableau I-11.

Plusieurs revues sur les techniques de caractérisation des membranes de micro et d'ultrafiltration ont été publiées ces dernières années (Cuperus *et al.* (1991), Kaneko (1994), She *et al.* (2008)). Des techniques de caractérisation non répertoriées ici et de plus amples informations théoriques et techniques sur les techniques abordées dans ce paragraphe s'y trouvent.

Dans le cas des contacteurs membranaires, les méthodes qui semblent les plus adaptées sont celles pour lesquelles les pores cul-de-sac ne sont pas évalués, la membrane est évaluée à l'état mouillé et la mesure est effectuée sous des pressions relativement basses pour éviter d'endommager la structure de la membrane s'il s'agit d'une membrane polymérique.

2.4.2. Les méthodes de caractérisation des propriétés de surface des membranes

La section suivante est centrée sur les phénomènes de mouillage des surfaces, l'imprégnation des milieux poreux par les liquides en lien avec l'interprétation physique de ces phénomènes et leurs conséquences pour l'extraction liquide-liquide à membrane.

2.4.2.1. L'équation de Young

Si l'on prend le cas d'une goutte de liquide déposée sur un solide, lorsque l'on projette l'équilibre des forces capillaires sur le plan du solide, on obtient l'équation de Young (1805). Ces forces capillaires sont les tensions interfaciales entre les trois phases solide, liquide et gaz (Figure I-28) :

$$\gamma_L \cdot \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \qquad \text{(I-33)}$$

Avec γ_L, γ_S, γ_{SL} les tensions de interfaciale liquide-gaz, solide-gaz et solide-liquide ($N.m^{-1}$), respectivement et θ l'angle de contact formé par le liquide sur le solide (°).

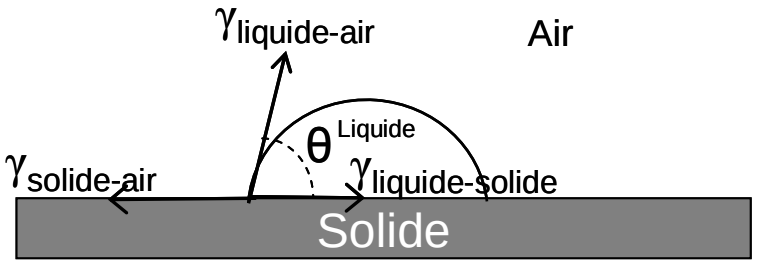


Figure I-28 : Représentation des différentes forces capillaires au niveau du point triple solide/liquide/gaz lors du dépôt d'une goutte de liquide sur une surface solide. La projection de l'équilibre des forces sur la surface du solide conduit à l'équation de Young.

Plusieurs situations peuvent se présenter : si θ est supérieur à 90°, le liquide n'est pas mouillant, si θ est inférieur à 90°, le liquide est mouillant. Dans le cas particulier où l'angle de contact est nul, on dit que le mouillage est total. Si le liquide étudié est l'eau, on parle de surfaces hydrophobes pour θ > 90° et de surfaces hydrophiles sinon.

Il est important de souligner que l'équation de Young est valable uniquement à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire en présence d'une vapeur saturée par le liquide. Dans le cas où la phase gazeuse est remplacée par un liquide, l'angle de contact doit être mesuré avec les deux phases liquides à l'équilibre thermodynamique.

2.4.2.2. Les phénomènes d'imprégnation des milieux poreux

On peut distinguer les phénomènes d'imprégnation spontané et forcé des milieux poreux (Butt *et al.* (2006)). Dans le cas d'un mouillage forcé, une force extérieure est imposée pouvant entraîner l'entrée d'un liquide non mouillant à l'intérieur d'un capillaire si la force est suffisante. Dans le cas d'un mouillage spontané, aucune force n'est artificiellement imposée et on observe l'avancée d'un liquide sur une surface solide jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique (interactions liquide-solide) soit atteint.

Une application très intéressante de l'équation de Young est la détermination d'angle de contact par montée d'un liquide à l'intérieur d'un capillaire, approche particulièrement intéressante dans le cas de matériaux poreux. Pour un capillaire de rayon r, la hauteur h à laquelle monte le liquide est donnée par l'équation :

$$h = \frac{2 \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta}{r \cdot g \cdot \rho} \qquad \text{(I-34)}$$

Avec γ_L la tension de surface du liquide ($N.m^{-1}$), θ l'angle de contact (°), g l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$) et ρ la masse volumique du liquide ($kg.m^{-3}$).

La Figure I-29 montre comment relier les angles de contact obtenus dans un capillaire à ceux obtenus sur un matériau plan. En fonction des tensions interfaciales en présence, un liquide peut également être « expulsé » d'un capillaire. En règle générale, on observe une montée capillaire lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° (liquide partiellement mouillant). Dans le cas où le liquide n'est pas mouillant (θ > 90°), le liquide n'entre pas dans le capillaire sauf si une pression extérieure est appliquée.

(a) Forte affinité liquide-matériau (θ<90°) (b) Faible affinité liquide-matériau (θ'>90°)

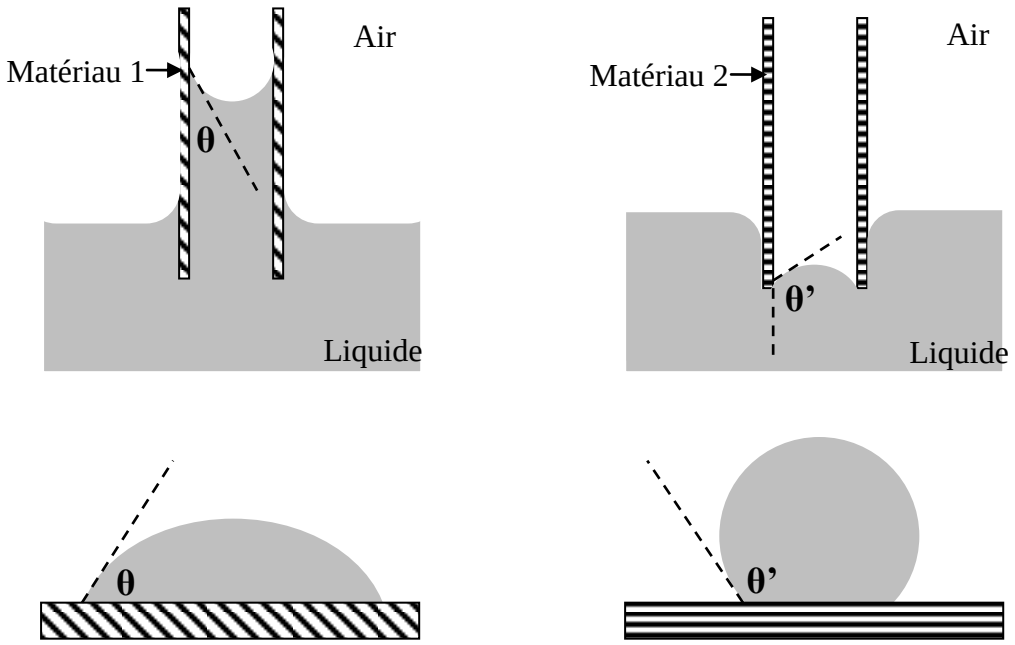


Figure I-29 : Représentation schématique des phénomènes de montée (a) ou «d'expulsion» (b) capillaire d'un liquide en fonction de l'affinité entre le liquide et le matériau du capillaire (d'après Butt *et al.*, 2006).

2.4.2.3. Réalisation et interprétation des angles de contact

En ce qui concerne les méthodes de mesure des angles de contact, la méthode la plus courante est l'observation d'une goutte posée sur une surface par enregistrement vidéo combiné à de l'analyse d'image pour ajuster le contour de la goutte et déterminer la valeur de l'angle. L'appareil utilisé pour faire ce type de mesures est un goniomètre. A titre d'exemple, des valeurs d'angles de contact pour différentes configurations sont données dans le Tableau I-12. Un angle d'avancée (déterminé en augmentant le volume de la goutte, juste avant que la ligne triple ne se déplace) et un angle de reculée (déterminé de la même manière mais en diminuant le volume de liquide) ont été mesurés dans chaque cas. Pour les mesures réalisées dans l'air, on peut observer que si le PP et le PTFE ne sont pas mouillés par l'eau (θ_{eau} > 90°), ils sont en revanche mouillés par le dodécane. Un angle d'avancée de 10° est observé pour le PP et de 38° pour le PTFE, mettant par ailleurs en évidence que le PTFE est légèrement moins mouillé que le PP. Dans le cas des mesures réalisées à l'intérieur d'un deuxième liquide, les mesures mettent en évidence une affinité très élevée entre le dodécane et les matériaux testés (PP et PTFE) alors que leur affinité pour l'eau est faible (θ_{eau} = 180°). Un comportement intermédiaire est obtenu pour le système trichoroéthylène/eau qui permet de mettre en évidence que l'affinité trichoroéthylène/PP est supérieure à l'affinité trichoroéthylène/PTFE. Il est également possible de mesurer l'angle de contact d'une bulle d'air en contact avec un solide immergé (méthode de la bulle captive). Cette technique permet d'éviter les phénomènes de pollution aux interfaces et la phase gazeuse est automatiquement saturée.

Tableau I-12 : Valeurs d'angles de contact obtenues dans l'air ou à l'intérieur d'un deuxième liquide sur des surfaces de polypropylène PP et de polytétrafluoroéthylène PTFE (Rzechowicz *et al.*, 2006).

Matériau	**Goutte**	**Phase environnante**	**Angle d'avancée** (°)	**Angle de reculée** (°)
PP	Eau	Air	120	80
PP	Dodécane	Air	10	10
PTFE	Eau	Air	116	95
PTFE	Dodécane	Air	38	17
PP	Eau	Dodécane	180	180
PP	Trichloroéthylène	Eau	35	0
PTFE	Eau	Dodécane	180	180
PTFE	Trichloroéthylène	Eau	95	<10

La mesure s'effectue au niveau du point triple, la goutte a une forme de calotte sphérique tant que son diamètre reste inférieur à la longueur capillaire signifiant que les forces

capillaires sont supérieures aux forces gravitationnelles. La longueur capillaire κ^{-1} est définie par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \cdot g}} \qquad \text{(I-35)}$$

Avec γ la tension de surface du liquide ($N.m^{-1}$), ρ sa masse volumique ($kg.m^{-3}$) et g l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$).

Dans le cas de l'eau, elle vaut environ 2,5 mm dans des conditions normales de température et de pression. Si le diamètre de la goutte est supérieur à cette valeur, la goutte est alors légèrement « aplatie » à cause de la gravité.

Jusqu'à présent, nous avons considéré des surfaces idéales parfaitement propres et planes. Cependant, cela est rarement le cas dans la pratique. Il est particulièrement important d'effectuer les mesures sur des surfaces nettoyées. Différents protocoles pour éliminer les molécules qui auraient pu s'adsorber à la surface des matériaux existent. Par exemple, un double traitement éthanol + ultrasons a été appliquée par Troger *et al.* (1998) sur des membranes polymériques. Sur ces surfaces réelles, on observe un écart entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. La différence entre les deux valeurs est appelée hystérésis. Il est le plus souvent compris entre 5 et 20° mais peut être supérieur. Par exemple, le Tableau I-12 montre des hystérésis compris entre 0 et 40° pour des mesures effectuées dans l'air sur du PTFE et du PP. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène comme la rugosité de surface, l'hétérogénéité chimique du matériau ou encore la présence de contaminant.

L'équation de Wenzel est utilisée pour décrire l'effet de l'hétérogénéité de surface sur les valeurs d'angles de contact :

$$\cos\theta_{app} = R.\cos\theta \qquad \text{(I-36)}$$

Avec θ_{app}, l'angle de contact observé (°), R le rapport entre la surface réelle et la surface lisse ($R \geq 1$) et θ l'angle de contact théorique (°).

L'influence de la rugosité est donc la suivante : pour des surfaces mouillées par un liquide donné, $\theta_{app} < \theta$ et pour des surfaces non mouillées par un liquide donné $\theta_{app} > \theta$. La question de la rugosité se pose lors des mesures d'angles de contact sur des membranes poreuses. En effet, si l'on est en présence d'un liquide non mouillant, les mesures directes d'angles de contact conduiront à des valeurs plus élevées que si elles avaient été effectuées sur un matériau dense, la présence de pores entraînant l'apparition d'une rugosité de surface (Dindore *et al.* (2004)). Par exemple, Dindore *et al.* (2004) ont mesuré un angle de contact à l'eau de 127° sur des membranes planes en PTFE (taille de pores de 0,45 µm) alors que des

valeurs comprises entre 108 et 112° sont classiquement obtenues sur des matériaux avec une surface lisse. Dans le cas d'un liquide mouillant, il s'infiltre dans la membrane entraînant une modification de la valeur de l'angle en fonction du temps. Le Tableau I-13 permet de comparer les valeurs d'angles de contact pour différents liquides obtenus sur du PTFE dense et sur du PTFE poreux (membrane, 60 % de porosité, taille des pores 0,2-0,45 µm).

Tableau I-13 : Comparaison des angles de contact mesurés sur des membranes et des surfaces denses (Courel *et al.*, 2001). Membrane utilisée : support PP et couche PTFE.

Liquide	**Tension de surface** γ_L (mN.m^{-1})	**Angles de contact** (°)		
		TF200	**TF450**	**PTFE dense**
Eau	72,5	151,1	147,9	106,5
Glycérol	65,0	152,5	147,7	99,8
Formamide	57,5	142,8	131,1	92,5
Diodométhane	50,5	129,8	120,0	85,2
Ethylène glycol	48,0	142,8	133,6	82,4
Butoxyéthanol	27,0	0,0	0,0	48,4
Décane	25,4	0,0	0,0	43,7

Membranes utilisées : support en PP et couche en PTFE (les mesures sont effectuées du côté PTFE)
TF200 : épaisseur de 165 µm, porosité de 60 %, taille de pores de 0,2 µm
TF450 : épaisseur de 178 µm, porosité de 60 %, taille de pores de 0,45 µm

Dans le cas de l'eau, les valeurs sont 40 à 45° plus élevées sur les matériaux poreux. Le butoxyéthanol et le décane dont les valeurs d'angles de contact sont comprises entre 44 et 48° sur le PTFE dense conduisent à des valeurs nulles sur le PTFE poreux car les liquides imprègnent spontanément les pores. Compte tenu de ces phénomènes, plusieurs solutions sont alors envisageables pour déterminer un angle de contact :

- Réalisation de cinétiques d'angle de contact ou mesure de l'angle de contact immédiatement après le dépôt sur la surface (Dindore *et al.* (2004), Courel *et al.* (2001)). Cependant, un temps de 30 secondes est préconisé avant de faire la mesure, meilleur compromis entre les phénomènes de relaxation et d'évaporation.

- Réalisation de mesures sur un matériau identique mais dense (Franken *et al.* (1987)), il faut souligner que les valeurs obtenues peuvent être légèrement différentes. Keurentjes *et al.* (1989) ont mis en évidence par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) que certains constituants non présents dans les matériaux denses peuvent être retrouvés à la surface des membranes en raison de leur technique de fabrication. Ces auteurs présentent également une méthode statistique (probabilité de détachement de bulles d'air) de détermination de l'hydrophobicité de membranes qui permet de s'affranchir de la présence des pores.

- Réalisation de mesures de montée capillaire (Vernhet *et al.* (1997), Troger *et al.* (1998)). Cependant, l'angle de contact auquel on accède repose sur l'hypothèse d'un modèle de pores cylindriques ce qui n'est pas toujours le cas avec les membranes étudiées. Il est fréquent d'observer des angles de contact apparents plus élevés que les angles de contact intrinsèques.

2.4.2.4. Les différentes méthodes de calcul de la tension de surface des solides

Une approche particulièrement intéressante pour comparer les différents matériaux membranaires et sélectionner le plus approprié pour une application en extraction liquide-liquide à membrane peut être le calcul de la tension de surface du matériau. En effet, des matériaux avec une tension de surface élevée vont avoir tendance à être davantage mouillés par les liquides (Kwok *et al.* (1999)). Concernant les matériaux avec des tensions de surface particulièrement faibles, ils ne seront pas mouillés par des liquides à tension de surface élevée (eau) et relativement peu par les liquides à tension de surface faible (éthanol). C'est pourquoi la détermination de la tension de surface des solides est particulièrement intéressante parce qu'elle permet d'évaluer la mouillabilité des surfaces et par conséquent de sélectionner les matériaux membranaires adaptés.

Dans l'équation de Young, les seuls paramètres accessibles expérimentalement sont l'angle de contact et la tension interfaciale liquide/gaz (ou liquide/liquide). Les tensions de surface liquide/solide (ou liquide1/solide) et solide/gaz (liquide2/solide) ne sont pas connues. Plusieurs approches semi-empiriques existent dans la littérature pour déterminer la tension de surface des solides. Kwok *et al.* (2000), Keijbets *et al.* (2009) et Good (1992) donnent un bilan des différentes méthodes les plus employées à ce jour :

- Le concept de tension de surface critique d'un solide γ_C (Fox *et al.* (1950)). Cette approche est basée sur la mesure d'angles de contact de différents liquides permettant de déterminer γ_C. La valeur de tension de surface critique d'un solide signifie que des liquides avec une tension de surface inférieure à γ_C seront totalement mouillants ($\theta = 0°$) pour le solide considéré. Cependant, cette approche fait l'hypothèse que les interactions solide-liquide γ_{SL} sont négligeables ce qui n'est pas toujours le cas. Concernant les membranes poreuses, Troger *et al.* (1998) ont déterminé les tensions de surface de membranes en PTFE, PP et PE avec une série d'alcanes par montée capillaire. Ils ont tracé l'équivalent du graphique $\gamma_L\cos\theta = f(\gamma_L)$ et se sont basés sur le critère de Zisman (détermination de la valeur de γ_L pour le maximum de la courbe, obtenu quand $\theta = 0$). Ils ont obtenu des γ_C de 20,7, 30,4 et 32,1 $mN.m^{-1}$ pour les

membranes en PTFE, PP et PE respectivement. Durham *et al.* (1994) ont également utilisé ce critère pour déterminer la tension de surface de deux membranes de fournisseurs différents en PTFE (taille de pores 0,2 µm) dans l'objectif de quantifier dans quelle mesure les protocoles de nettoyage affectent l'hydrophobicité des membranes. Les γ_C obtenus au départ par technique de pénétration de goutte étaient de 25,3 et 21,0 $mN.m^{-1}$. Ils ont ainsi démontré que l'agent nettoyant permettant de conserver au maximum le caractère hydrophobe de la membrane est le P3 Ultrasil 56.

- L'approche des composantes de la tension de surface de Fowkes (1964) : cet auteur a été le premier à distinguer une partie dispersive γ^d et non dispersive (polaire) γ^n de la tension de surface. La partie dispersive résulte d'interactions moléculaires dues aux forces de London alors que la partie non dispersive résulte des forces de Keesom et Debye. Les différentes composantes de la tension de surface sont obtenues grâce aux valeurs d'angle de contact de différents liquides de référence.

- L'approche d'Owens *et al.* (1969) : il s'agit d'une extension du concept de Fowkes. Les auteurs ont décomposé la tension de surface du solide en une partie dispersive γ^d et une partie correspondant aux liaisons hydrogène et aux interactions dipole-dipole (Keesom).

- L'approche de Good et Van Oss : il s'agit également d'une extension de la méthode de Fowkes. La tension de surface est décomposée en deux paramètres (Good (1992)). Le premier est dit apolaire ou de Lifshitz-van der Waals γ^{LW}, il regroupe les forces de London, Keesom et Debye. La seconde composante γ^{AB} est dite polaire ou acido-basique de Lewis, elle inclut un paramètre accepteur d'électrons γ^+ et un paramètre donneur d'électrons γ^-. Le détail des calculs permettant d'accéder à la tension de surface du liquide considéré en fonction des angles de contact mesurés et des caractéristiques des différents liquides de référence (trois au minimum) est présenté dans la partie Matériel et Méthodes (voir partie II.2.2.2.3, p 126). Vernhet *et al.* (1997) ont utilisé cette approche sur différentes membranes d'ultrafiltration avec pour objectif de comprendre les phénomènes de mouillage des membranes et d'adsorption de tannins. D'autres auteurs ont également utilisé cette approche sur des membranes poreuses en PTFE et PVDF (Gugliuzza *et al.* (2007)) ou encore en PES (Lapointe *et al.* (2005)). La décomposition de la tension de surface de différents matériaux organiques et inorganiques denses (Król *et al.* (2006), Lee (1996), Correia *et al.* (1997), Khayet *et al.* (2002), Della Volpe *et al.* (1997)) et poreux a été reportée dans le Tableau I-14. Cette approche permet non seulement de classer les matériaux sur une échelle d'hydrophobicité mais également de comparer les différentes composantes de leur tension de surface.

Tableau I-14 : Angles de contact à l'eau, valeurs des tensions de surface des solides γ_S et décomposition de γ_S pour différentes membranes poreuses et matériaux denses à 20° C en utilisant la méthode de van Oss.

Membrane	**Taille des pores** (µm)	**Porosité** (%)	θ_{eau} (°)	**Paramètres de surface** (mN.m^{-1})					**Références**
				γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^{+}	γ_S^{-}	
Polyéthersulfone (Osmonics)	Seuil de coupure : 2500 g.mol^{-1}	-	63	25,1	15,1	10,0	4,2	23,7	Lapointe *et al.*, 2006
PVDF	0,05	73	130	9,2	-	-	-	-	Gugliuzza *et al.*, 2007
PVDF+Hyflon (0,5 g%)	0,05	73	135	4,2	-	-	-	-	Gugliuzza *et al.*, 2007
PTFE	Dense	-	113	21,8	21,8	0	0	0	Krol *et al.*, 2006
Polypropylène	Dense	-	102	25,7-29,7	25,7-29,7	0	0	0	Lee *et al.*, 1996
Acétate de cellulose	Dense	-	76,7	37,6	35,0	2,6	0,3	22,7	Correia *et al.*, 1997
PVDF	Dense	-	82,3	32,1	28,6	3,5	1,39	2,24	Khayet *et al.*, 2002 Della Volpe *et al*, 1997
Alumine Al_2O_3	Dense	-	65,1	41,1	35,1	6,0	0,56	16,10	Krol *et al.*, 2006
Nylon 66	Dense	-	62	42,8	38,6	4,2	0,4	11,3	Lee *et al.*, 1996

Les matériaux les plus hydrophobes (θ_{eau} > 90°) comme le PTFE et le PP sont également ceux qui présentent des tensions de surface inférieures à 30 $mN.m^{-1}$. Ils sont également caractérisés par une composante polaire γ^{AB} nulle ou très faible. On remarque également que relativement peu d'études complètes ont été réalisées sur des membranes et que les valeurs obtenues par exemple pour le PVDF sont plus faibles que sur les matériaux denses. L'influence de la rugosité de surface des membranes sur les valeurs d'angles de contact peut expliquer cet écart.

- L'approche d'équation d'état de Neumann *et al.* (1974) : Les auteurs utilisent une constante empirique β obtenue en ajustant leur équation d'état à un ensemble de valeurs d'angles de contact. Ils obtiennent la tension de surface du solide en combinant l'équation d'état avec l'équation de Young. Cette approche conduit à une détermination globale de la tension de surface sans considération de différentes composantes.

2.5. Les applications à l'échelle industrielle de l'extraction liquide-liquide à membrane

L'ouvrage de Drioli *et al.* (2006) regroupe un grand nombre d'applications des contacteurs membranaires en développement et à l'échelle industrielle dans différents secteurs. Le Tableau I-15 fait le bilan de ces principales utilisations commerciales, qui mettent majoritairement en oeuvre des échanges liquide-gaz. Concernant les applications en extraction liquide-liquide de composés d'arômes, nous pouvons citer les travaux de Pierre *et al.* (2001) qui ont étudié la récupération de composés d'arômes soufrés présents dans les effluents des industries agroalimentaires en utilisant un contacteur membranaire Liqui-Cel®. Baudot *et al.* (2001) ont travaillé sur l'extraction de composés d'arômes (méthylcétones) dilués dans l'eau par de l'huile de tournesol avec le même type de contacteur.

Tableau I-15 : Principales applications commerciales des contacteurs membranaires (d'après Drioli *et al.* 2006).

Application	Entreprise	Lieu	Contacteurs utilisés	Compléments
Désoxygénation de l'eau	-	Taïwan	Modules Liqui-Cel	Utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs
Ozonation de l'eau	-	Japon	Modules W. L. Gore & Associates	Utilisée pour le traitement de l'eau potable et des eaux usées
Carbonatation de boissons	Pepsi	Etats-Unis (1993)	Modules Liqui-Cel	Carbonatation de 424 $L.min^{-1}$ de boisson
Décarbonatation et nitrogénation en brasserie	Kirin	Japon	Modules Liqui-Cel	-
Extraction de l'ammoniaque des eaux usées	-	Allemagne	Modules Liqui-Cel	Extraction de 95 % de l'ammoniaque
Extraction de l'ammoniac d'effluents gazeux	TNO et entreprise de synthèse d'intermédiaires de colorants	Pays-Bas	-	Extraction de l'ammoniac à 99,9 %
Déshumidification de l'air	GVS Spa	Italie	Modules plans	-

A ce jour, aucune application à l'échelle industrielle de l'extraction liquide-liquide à membrane appliquée aux composés d'arômes n'est connue. Cependant, des mises en œuvre à grande échelle existent pour d'autres systèmes.

En 1998, une unité d'extraction liquide-liquide à membrane a été mise en service avec succès au sein de l'entreprise KoSa Netherlands BV à Vlissingen aux Pays-Bas (Figure I-30). Cette installation traite 15 $m^3.h^{-1}$ d'eaux usées provenant d'un réacteur chimique et contenant un composé aromatique. Ce composé est extrait par la solution d'alimentation du réacteur ce qui permet non seulement de dépolluer l'eau mais de recycler le composé aromatique et de le réintroduire dans le réacteur. Ce sont des contacteurs Liqui-Cel® en polypropylène qui sont utilisés. Ce nouveau procédé a permis à KoSa d'économiser 5 Mm^3 de gaz naturel par an (Klaassen *et al.* (2008)).

Les contacteurs Liqui-Cel® sont également utilisés en Pologne dans une unité d'extraction de phénol contenu dans un liquide organique vers une phase aqueuse (Sirkar (2008)).

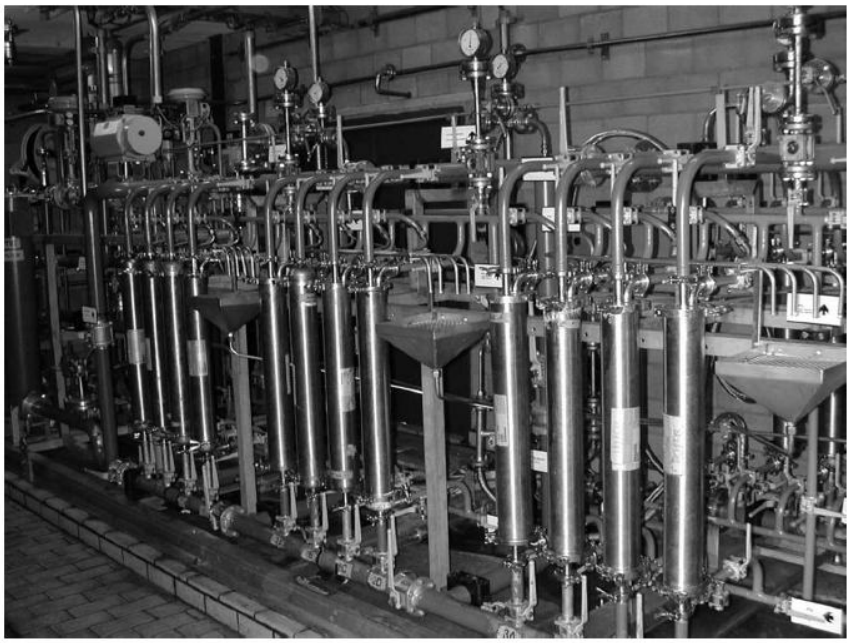


Figure I-30 : Photographie d'une installation industrielle d'extraction liquide-liquide à membrane dans la Société KoSa aux Pays-Bas (Klaassen *et al.*, 2005).

En marge de l'extraction liquide-liquide à membrane classique, Lopez *et al.* (1997) de la société Sepracor Inc. ont décrit le passage du laboratoire à l'échelle industrielle de modules de fibres creuses hydrophiles asymétriques (polyacrylonitrile-méthyle acrylate à 7 %) utilisés pour la production enzymatique d'un intermédiaire de fabrication du diltiazem (médicament anti-hypertenseur). L'enzyme est fixée à l'intérieur des pores de la membrane et le produit est récupéré par extraction liquide-liquide à membrane. Le site industriel est en fonctionnement depuis 1993 à Tanabe Seiyaku au Japon et produit 75 tonnes de composé d'intérêt par an pour une surface de membrane de 1 440 m².

L'entreprise Kühni Ltd, basée à Allschwil en Suisse et rachetée en 2009 par Sulzer Chemtech Ltd propose à ses clients des procédés membranaires « clé en main », dont l'extraction liquide-liquide à membrane. Les principaux clients sont les industries chimiques, pharmaceutiques et agroalimentaires. Kühni Ltd propose également du développement de procédés, des tests à l'échelle du laboratoire ou du pilote et des équipements.

Au terme de cette analyse bibliographique, il est important de souligner que les contacteurs membranaires semblent une alternative pertinente à l'extraction liquide-liquide dispersive conventionnelle pour le retraitement des huiles essentielles d'agrumes. Les travaux sur la caractérisation de la structure des membranes ainsi que sur la maîtrise des phénomènes de mouillage des surfaces et d'imprégnation des milieux poreux représentent une base scientifique solide pour la stabilisation de l'interface liquide-liquide dans les contacteurs membranaires.

Partie II

Matériel et Méthodes

II. DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES

1. Les liquides et les matériaux étudiés

1.1. Les liquides et les composés d'arôme

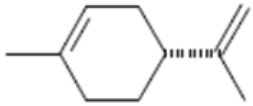
L'étude a été réalisée sur de l'huile essentielle de citron (Citron Californie Naefco, lots 6L0329, 7J0290K, 8H0216) fournie par Firmenich S.A. (Meyrin, Genève, Suisse). Des mesures complémentaires ont également été réalisées avec de l'huile essentielle d'orange provenant également de Firmenich. Après réception, l'huile essentielle a été stockée à -20 °C, dans des flacons en verre de 1 L, à l'abri de la lumière (papier aluminium) et sous azote afin de garantir des conditions de conservation optimales. Les huiles essentielles ont été utilisées sans traitement préalable à l'exception du dernier lot (n°8H0216) sur lequel une étape de filtration (vacuum filtration system, PES membrane 0,22 µm, TPP, Suisse) a été réalisée afin d'éliminer les particules en suspension observées lors de la réception du lot.

Etant donné le grand nombre de molécules entrant dans la composition des huiles essentielles, deux marqueurs ont été choisis. Le d-Limonène et le citral ont été sélectionnés comme marqueurs respectifs des terpènes non oxygénés et oxygénés de l'huile essentielle de citron en raison de leur concentration élevée. Leurs propriétés physico-chimiques sont reportées dans le Tableau II-1. Le citral est formé de deux diastéréoisomères : le néral (Z) et le géranial (E) (Figure II-1). Le citral (Citral extra nat 925275, lot 6H0452K) et le limonène (Limonene 1X Dist Fab 955430, lot 07J01168) utilisés ont été fournis par Firmenich S.A. Dans le cas particulier de l'huile essentielle de citron simplifiée (partie III.1.5.5, p 188), c'est du d-Limonène provenant de Sigma-Aldrich (référence 183164, pureté de 97 %) qui a été utilisé.

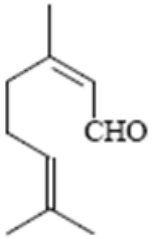
Tableau II-1 : Les composés d'arôme étudiés et leurs principales caractéristiques physico-chimiques.

Nom usuel	**Fournisseur**	**N° CAS**	**Formule brute**	**Masse molaire** ($g.mol^{-1}$)	**Masse volumique** ($kg.L^{-1}$ à 25 °C)	**Température d'ébullition** (°C à P_{atm})	**Log P**
Citral	Firmenich S.A.	[5392-40-5]	$C_{10}H_{16}O$	152,2	0,887	229	3,45 [(a)]
d-Limonène	Firmenich S.A.	[5989-27-5]	$C_{10}H_{16}$	136,2	0,841	175,5	4,83 [(a)]

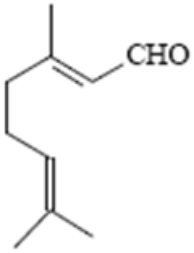
[(a)] Estimated value (EPISuite v1.67, US Environmental Protection Agency)



d-Limonène



Géranial



Néral

Figure II-1 : Formules développées des molécules de d-Limonène, de géranial (diastéréoisomère (E) du citral) et de néral (diastéréoisomère (Z) du citral).

Différents solvants d'extraction ont été étudiés pour extraire sélectivement les terpènes oxygénés des huiles essentielles d'agrumes. Il s'agit de mélanges eau/éthanol contenant entre 20 et 80 % en volume d'éthanol, du 1,2-propanediol et du diéthylène glycol. Les solvants ont été utilisés sans traitement préalable. Leurs principales propriétés physico-chimiques sont répertoriées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Les principales propriétés des solvants utilisés et de l'huile essentielle de citron.

Nom usuel		**Fournisseur**	**N° CAS**	**Formule brute**	**Masse molaire** ($g.mol^{-1}$)	**Masse volumique** ($kg.L^{-1}$ à 25 °C)	**Viscosité à 25 °C** (mPa.s)
Éthanol		Carlo Erba (pureté : 99,8 %)	[64-17-5]	C_2H_5OH	48,1	0,785	1,2 (20°C)
Solution hydro-alcoolique	20 % v/v d'éthanol	Carlo Erba (éthanol) / Millipore (eau)	-	C_2H_5OH / H_2O	19,9	0,973	1,82 (1)
	40 % v/v d'éthanol		-	C_2H_5OH / H_2O	22,4	0,944	2,34 (1)
	66 % v/v d'éthanol		-	C_2H_5OH / H_2O	28,5	0,890	2,26 (1)
	80 % v/v d'éthanol		-	C_2H_5OH / H_2O	33,4	0,855	2,03 (1)
Diéthylène glycol		Fluka (pureté : 98 %)	[111-46-6]	$(HOCH_2CH_2)_2O$	106,1	1,118	35,7
1,2-propanediol		Sigma (pureté : 99 %)	[57-55-6]	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	76,1	1,036	56
Huile essentielle de citron		Firmenich S.A.	[8008-56-8]	-	-	0,849	1,04 (2)

(1) Herraez *et al.*, 2004
(2) Valeur mesurée à l'UMR GMPA

1.2. Les matériaux denses et poreux

Dans cette étude, des matériaux denses sous forme de plaques et des membranes poreuses (planes et fibres creuses) ont été utilisés.

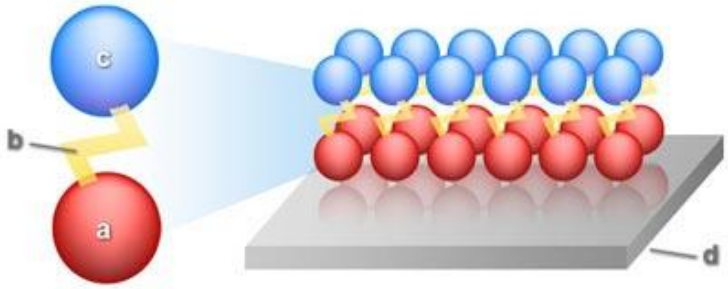
Les matériaux denses ont été utilisés afin de caractériser les propriétés de surface des polymères ou matériaux inorganiques étudiés (hydrophobicité, tension de surface, résistance chimique). Les caractéristiques des matériaux envisagés se trouvent dans le Tableau II-3. Concernant les polymères, nous avons étudié un polymère hydrophile : le Nylon (polyamide 6,6) et deux polymères hydrophobes : le polypropylène (PP) qui est un matériau très classiquement utilisé pour la fabrication de contacteurs membranaires et le polytétrafluoroéthylène (PTFE), matériau plus cher mais avec une résistance chimique et une hydrophobicité plus importante. Concernant les matériaux inorganiques, nous nous sommes intéressés à l'inox (316L) dans un premier temps afin d'évaluer et de sélectionner un traitement de surface adéquat. Une fois le choix de la molécule à greffer validé sur l'inox, un traitement de surface similaire a été réalisé sur du dioxyde de titane TiO_2 et de l'alumine Al_2O_3 à plus grande échelle par l'entreprise Surfactis (Angers, France).

Tableau II-3 : Principales caractéristiques des matériaux denses (sous forme de plaques) utilisés dans l'étude.

Nom usuel	**Fournisseur**	**Référence**	**Epaisseur** (mm)	**Dimensions en mm** (longueur × largeur)	**Densité** ($g.cm^{-3}$)
Nylon (polyamide 6,6)	Goodfellow	AM323010	1	20 × 50 et 15 × 15	1,14
Polypropylène (PP)	Goodfellow	PP303030	3	20 × 50 et 15 × 15	0,9
Polytétrafluoro-éthylène (PTFE)	Goodfellow	FP303150	3	20 × 50 et 15 × 15	2,2
INOX 316L	Surfactis	-	1	10 × 10	7,9
Alumine (pureté : 97,5 %)	Goodfellow	AL603110	1	50 × 50	3,9

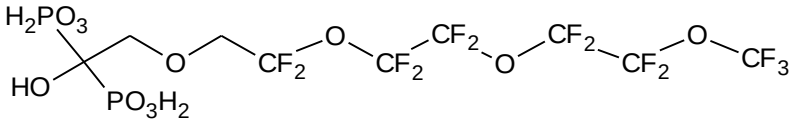
Le traitement de surface a été réalisé par greffage de groupements bisphosphoniques sur la surface hydroxylée de matériaux inorganiques (liaison covalente). Cette technique innovante, brevetée par Surfactis, permet de fonctionnaliser en solution aqueuse toute surface hydroxylée (Figure II-2). La molécule utilisée pour notre étude (référence 08-201) était la plus hydrophobe disponible au moment de la réalisation des expériences. Sa formule développée ainsi que son nom complet sont présentés en Figure II-3. Les matériaux à greffer ont été

plongés dans une solution aqueuse à 10^{-3} mol.L^{-1} de molécule hydrophobe pendant 3 heures à température ambiante. Une étape de traitement thermique (20 heures à 75 °C) est ensuite réalisée, permettant la déshydratation de la surface et par conséquent une meilleure résistance chimique du greffage.



a : ancre bisphosphonique
b : espaceur
c : groupe fonctionnel
d : surface minérale

Figure II-2 : Principe de la modification de surface par greffage covalent de molécules bisphosphoniques réalisé par Surfactis (Angers, France).



2H,2H,4H,4H-perfluoro-[1-h2H,2H,4H,4H-perfluoro-[1-hydroxy-3,6,9,12-tetraoxa]-tridecylidene-1,1- bisphosphonic acid

Figure II-3 : Molécule hydrophobe bisphosphonique (Surfactis, Angers, France) utilisée pour la modification des surfaces hydroxylées.

Des matériaux poreux plans ont également été caractérisés et évalués pour leur application en extraction liquide-liquide à membrane. Des polymères hydrophobes et hydrophiles ainsi que des matériaux inorganiques ont été envisagés et sont répertoriés dans le Tableau II-4 représentant 9 membranes au total. Toutes les membranes sont disponibles commercialement à l'exception de PTFEAX07-198 (Donaldson) qui était un prototype.

Concernant les fibres creuses étudiées, leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le Tableau II-5. Il s'agit de fibres de PTFE, Al_2O_3 et Al_2O_3 hydrophobe aux caractéristiques identiques de celles qui sont contenues dans les modules de fibres creuses utilisés dans l'étude.

Tableau II-4 : Principales caractéristiques (données fournisseurs) des membranes planes utilisées dans l'étude.

Nom commercial	**Matériau**	**Fournisseur**	**Epaisseur** (µm)	**Porosité** (%)	**Diamètre moyen des pores** (nm)
PP2500	*PP*	*Membrana*	*25*	*55*	*64*
PTFE1301	*PTFE*	*Donaldson*	*89*	*> 80*	*100*
PTFE1325	*PTFE*	*Donaldson*	*25*	*> 80*	*50*
PTFEAX07-198	*PTFE*	*Donaldson*	*75*	*> 80*	*50*
-	*TiO_2*	*Spintek*	*200*	-	*100*
-	*TiO_2 hydrophobe*	*Spintek + Surfactis*	*200*	-	*100*
PTFE1302	PTFE	Donaldson	89	*> 80*	200
Biodyne®A	Nylon	Pall	150	-	450
Supor®200	PES	Pall	145	-	200

En italique : les membranes qui ont été utilisées avec le module plan pour des essais d'extraction liquide-liquide sur le pilote.

Tableau II-5 : Principales caractéristiques (données fournisseurs) des fibres creuses non assemblées en modules utilisées pour des mesures de caractérisation (porosimétrie au mercure).

Nom commercial	**Matériau**	**Fournisseur**	**Epaisseur de la membrane** (µm)	**Diamètre externe des fibres** (mm)	**Porosité** (%)	**Diamètre moyen des pores** (nm)
-	PTFE	Markel	350	1,1	-	-
Inocep® M40	Al_2O_3	Hyflux	500	4	-	40
Inocep® M40	Al_2O_3 hydrophobe	Hyflux et Surfactis	500	4	-	40

2. Méthodes de caractérisation des liquides et des matériaux

2.1. Méthodes de caractérisation des liquides

2.1.1. Détermination de la viscosité de l'huile essentielle de citron

La viscosité de l'huile essentielle de citron a été déterminée à température ambiante en utilisant un viscosimètre Contraves Rheomat 115 Couette avec une géométrie de Couette (1219) et un taux de cisaillement compris entre 50 et 1200 s^{-1}. Les viscosités des autres liquides n'ont pas été mesurés compte tenu des données déjà disponibles dans la littérature.

2.1.2. Détermination de la tension interfaciale liquide/air et liquide/liquide

Des mesures de tension interfaciale liquide/air et liquide/liquide ont été réalisées en utilisant la méthode de la goutte pendante à 25 °C. Cette méthode est basée sur la détermination du profil d'une goutte en contact avec l'air ou un autre liquide à l'équilibre. L'appareil utilisé est un Drop Shape Analyser (DSA100-MR2, Krüss, Hambourg, Allemagne) muni d'une seringue contrôlée par ordinateur avec une aiguille droite de diamètre externe 1,5 mm (tension interfaciale liquide/air) ou courbe NE1 de diamètre externe 1,455 mm (tension interfaciale liquide/liquide). Dans chaque cas, au moins 5 gouttes pendantes de volume compris entre 20 et 40 µL ont été mesurées. La tension interfaciale est ensuite calculée par le logiciel à partir d'un algorithme basé sur la théorie de Laplace. Un schéma descriptif de l'appareil est présenté en Figure II-4.

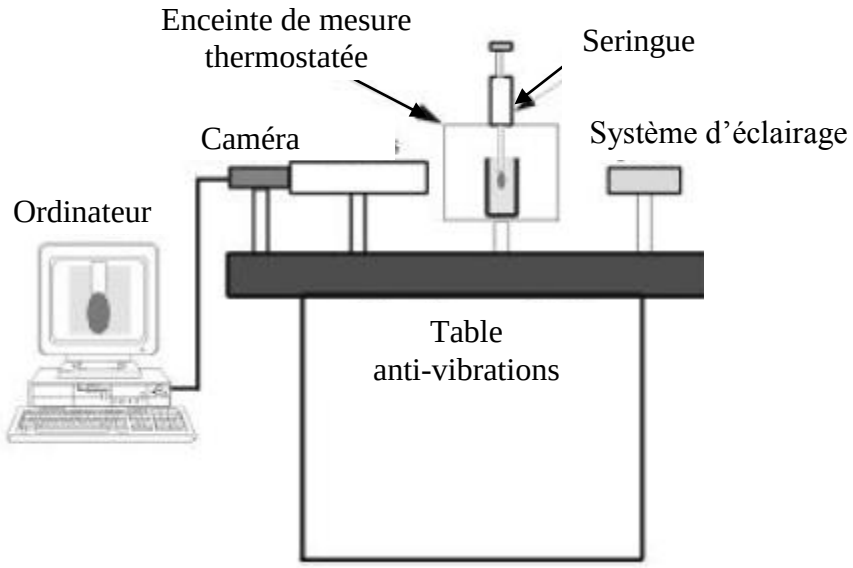


Figure II-4 : Représentation du principe de fonctionnement d'un goniomètre utilisé pour la mesure des angles de contact et la détermination des tensions interfaciales (mesure de tension interfaciale représentée sur le schéma).

Concernant les mesures liquide/air, l'objectif est de former une goutte la plus volumineuse possible. La valeur de la tension interfaciale est déterminée juste avant que la goutte ne se détache de l'extrémité de l'aiguille, lorsque l'équilibre est atteint entre forces gravitationnelles et superficielles.

Concernant les mesures liquide/liquide, des essais ont été réalisés sur des fluides mis préalablement en contact (3 heures minimum) avant la mesure ainsi que sur des fluides non mis en contact. Dans le deuxième cas, des mesures de tension interfaciale sont réalisées

pendant 15 minutes (option trackerman du logiciel). Une cuve en quartz de 10 mL environ est remplie avec le solvant (phase lourde) et une goutte d'huile essentielle (phase légère) est ensuite formée au bout de l'aiguille à l'intérieur du solvant. Concernant les mesures avec mise en contact préalable des phases, la valeur de tension interfaciale restant stable, l'option trackerman n'est pas utilisée et la tension interfaciale est déterminée à partir de 5 profils de gouttes minimum.

2.1.3. Détermination expérimentale des coefficients de partage

Le principe des mesures de coefficients de partage liquide-liquide est de mettre en contact dans une ampoule à décanter la phase huile essentielle avec un solvant d'extraction jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Les deux phases sont mises en contact délicatement, sans mélange afin de se situer dans des conditions similaires à une extraction liquide-liquide à membrane non dispersive. Une balance de précision (Precisa 404A, portée 404 g, précision 0,0001 g) a été utilisée pour la préparation des solutions. Après préparation, les ampoules à décanter sont hermétiquement fermées et placées dans une enceinte thermostatée (25 °C ou 4 °C) pendant 72 heures. Compte tenu des faibles volumes de liquide mis en jeu (inférieurs à 200 mL) et des méthodes déjà publiées dans la littérature (Pierre *et al.*, 2001), un temps de contact de 72 heures est suffisant pour atteindre l'équilibre. Des prélèvements sont ensuite effectués dans les deux phases, les échantillons sont préparés puis analysés en chromatographie en phase gazeuse (voir partie II.3.4.1, p 139).

Le coefficient de partage d'un soluté i entre deux phases est donné par le ratio des concentrations dans chaque phase à l'équilibre selon la relation :

$$P_i = \left(\frac{C_{i,solvant}}{C_{i,huileessentielle}} \right)_{eq} \qquad \text{(II-1)}$$

Avec $C_{i,\ solvant}$: concentration du soluté i dans la phase solvant (ppm ou $mg.kg^{-1}$) et $C_{i,\ huile\ essentielle}$: concentration du soluté i dans la phase huile essentielle (ppm ou $mg.kg^{-1}$).

La démarche classiquement utilisée pour déterminer le coefficient de partage d'un soluté i est de tracer la courbe d'équilibre de répartition du composé entre le solvant considéré et l'huile essentielle de citron pour différentes concentrations en soluté i. Le coefficient de partage du composé entre les deux phases est obtenu à partir de la pente de la droite (régression linéaire passant par l'origine).

En raison de la miscibilité partielle des phases en contact, leur volume ne reste pas constant. Cependant, cette donnée n'est pas nécessaire à la détermination des coefficients de

partage puisque les concentrations en soluté i sont mesurées dans chaque phase. En revanche, une variation de volume élevée peut avoir une incidence sur la détermination des bilans de matière. Dans cette étude, nous avons fait l'approximation que le volume des phases en contact reste constant, en accord avec les observations expérimentales. De plus amples informations sur les données de solubilité des systèmes hydro-alcooliques / huile essentielle simplifiée (limonène et citral) sont disponibles dans les travaux de Gironi *et al.* (1995).

2.1.4. Calcul des coefficients de diffusion des solutés dans les liquides

Les coefficients de diffusion du citral et du limonène dans l'huile essentielle de citron et les différents solvants hydro-alcooliques ont été calculés par la méthode de Wilke *et al.* (1987).

$$D_i^0 = \frac{7{,}4 \cdot 10^{-8} \cdot (\phi \cdot M)^{1/2} \cdot T}{\mu \cdot V_{bi}^{0,6}} \qquad \text{(II-2)}$$

Avec D_i^0 le coefficient de diffusion du soluté i à dilution infinie dans le solvant ($cm^2.s^{-1}$), ϕ la constante d'association du solvant (sans dimension), M la masse molaire du solvant ($g.mol^{-1}$), T la température (K), μ la viscosité dynamique du solvant (mPa.s), V_{bi} le volume molaire du composé i à sa température normale d'ébullition ($cm^3.mol^{-1}$).

Concernant la constante d'association ϕ, Wilke et Chang (1987) proposent la valeur de 2,6 lorsque le solvant est l'eau, 1,5 pour l'éthanol et 1 pour les solvants non associés. Les volumes molaires des composés à leur température normale d'ébullition ont été calculés selon la méthode de Tyn et Calus :

$$V_{bi} = 0{,}285 \cdot V_{Ci}^{1,048} \qquad \text{(II-3)}$$

Avec V_{Ci} le volume critique du composé i ($cm^3.mol^{-1}$).

Les volumes critiques ont été déterminés par la méthode de Lydersen modifiée par Joback. Il s'agit d'une méthode de contribution de groupes.

2.1.5. Calcul des coefficients de transfert de matière

La méthode utilisée dans cette étude pour déterminer le coefficient global de transfert de matière K_i fait l'objet de la partie I.2.2.1 (page 72, Synthèse Bilbiographique) pour le

coefficient expérimental et de la partie I.2.2.2 (page 73, Synthèse Bibliographique) pour le coefficient calculé grâce au modèle des résistances en série.

2.2. Méthodes de caractérisation des matériaux

2.2.1. Méthode de nettoyage des surfaces

Dans cette étude, nous avons utilisé un premier protocole de nettoyage de surface adapté aux polymères et un deuxième mis au point pour les matériaux inorganiques.

Le protocole de nettoyage des polymères utilisé est identique à celui couramment employé à l'UMR INRA-AgroParistech BHM (Bioadhésion et hygiène des matériaux, Massy, France). Le principe de la méthode est d'immerger les surfaces à nettoyer dans une solution aqueuse de RBS 35 MD (Chemical Products, Bruxelles, Belgique) puis d'effectuer une série de rinçages à l'eau. Le mode opératoire est le suivant :

- Préparer une solution de RBS à 2 % (en volume) avec l'eau chaude du réseau et la verser dans un cristallisoir de 500 mL. Placer la solution sous agitation magnétique.
- Avec une pince, déposer les plaques à nettoyer dans le cristallisoir autour du barreau aimanté et laisser sous agitation 10 minutes.
- Vider la solution de RBS en retenant les supports puis rincer plusieurs fois sous l'eau chaude du réseau afin d'éliminer le maximum de mousse.
- Verser 500 mL d'eau chaude dans le cristallisoir et laisser sous agitation pendant 5 minutes puis vidanger.
- Répéter l'opération de rinçage à l'eau chaude 5 fois.
- Répéter l'opération de rinçage avec de l'eau Milli-Q (Millipore, France) 5 fois.
- Avec la pince, mettre les plaques à sécher sur le bord d'une boîte de Pétri. Une fois les supports secs, les stocker dans un contenant propre à l'abri de la poussière (par exemple dans une boîte de Pétri) entourée de parafilm et/ou de papier d'aluminium pendant au maximum 48 heures.

Dans le cas des plaques de polymères ayant subi une immersion prolongée dans l'huile essentielle de citron, un rinçage préliminaire des plaques avec de l'éthanol a été réalisé. En effet, l'huile essentielle étant insoluble dans l'eau, une étape au protocole de nettoyage habituel a dû être ajoutée.

Le protocole de nettoyage adapté aux surfaces inorganiques (inox, alumine) et utilisé dans notre étude est le même que celui utilisé par la Société Surfactis (Angers, France).

On immerge la surface à nettoyer dans un bécher contenant de l'acétone. Ce bécher, recouvert de parafilm, est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. L'acétone est ensuite vidangée et la surface est rincée, tout d'abord à l'acétone, puis ensuite à l'eau Milli-Q. A l'aide d'une pince, la surface est mise à sécher sur le bord d'une boîte de Pétri puis conservée dans les mêmes conditions que les plaques de polymères.

2.2.2. Mesures d'angles de contact sur des matériaux denses

Toutes les mesures d'angles de contact de cette étude ont été réalisées à l'aide de l'appareil DSA100-MR2 (Krüss, Hambourg, Allemagne) muni du logiciel d'acquisition DSA.

Des paramètres tels que la luminosité, le contraste ou encore le zoom de la caméra ont été réglés au cas par cas de manière à déterminer de manière la plus précise possible les angles de contact. La ligne de base a été placée manuellement pour chaque image.

2.2.2.1. Cas des mesures solide/liquide/air

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées sur des matériaux préalablement nettoyés à 20 ou 25 °C. Il est possible de réaliser trois types de mesures d'angles de contact : avancée, reculée et goutte posée. Les angles de contact dans l'air ont été principalement mesurés par la méthode de la goutte posée. A l'aide d'une seringue munie d'une aiguille de 1,5 mm de diamètre externe, des gouttes de quelques microlitres (5 µL environ) ont été déposées sur différents solides. Un temps d'attente de 30 secondes a été respecté entre le dépôt de la goutte et la mesure de l'angle de contact, meilleur compromis entre les phénomènes de relaxation et d'évaporation. 5 à 10 répétitions ont été réalisées et les profils de gouttes ont été analysés avec les divers algorithmes disponibles sur le logiciel d'acquisition d'image (tangente 1, tangente 2, circle fitting, Young-Laplace). Dans la majeure partie des cas, c'est la méthode de Young-Laplace qui permet la meilleure adéquation entre l'image de la goutte et l'analyse du profil. Concernant les mesures d'angles d'avancée et de reculée, le volume de la goutte est augmenté ou diminué à l'aide du logiciel contrôlant la seringue. L'image de la goutte est acquise juste avant que la position du point triple air/liquide/solide ne varie (élargissement ou rétrécissement de la base de la goutte).

Les mesures d'angles de contact dans l'air ont été réalisées pour :

- Comparer l'hydrophobicité des différents matériaux de l'étude (mesures de contact à l'eau),
- Déterminer l'affinité des matériaux pour les liquides étudiés : huile essentielle de citron, d'orange et solvants hydro-alcooliques,
- Déterminer la tension de surface des matériaux denses (PP, PTFE, Nylon...) avant et après 17 jours d'immersion dans l'huile essentielle de citron.

2.2.2.2. Cas des mesures solide/liquide/liquide

Deux configurations ont été envisagées pour la mesure des angles de contact d'un liquide 1 sur une plaque immergée dans un liquide 2 (Figure II-5). Dans la première configuration, une cuve en quartz de 10 mL environ est remplie d'huile essentielle de citron, la plaque de matériau (dimensions 15 × 15 mm) est placée au fond de la cuve. Avec la seringue munie d'une aiguille droite, une goutte de solvant (mélanges hydro-alcooliques) est formée en contact avec la surface du solide immergé dans l'huile essentielle. La deuxième configuration repose sur le même principe sauf qu'elle est inversée. En théorie, les mêmes angles de contact doivent être obtenus dans les deux configurations.

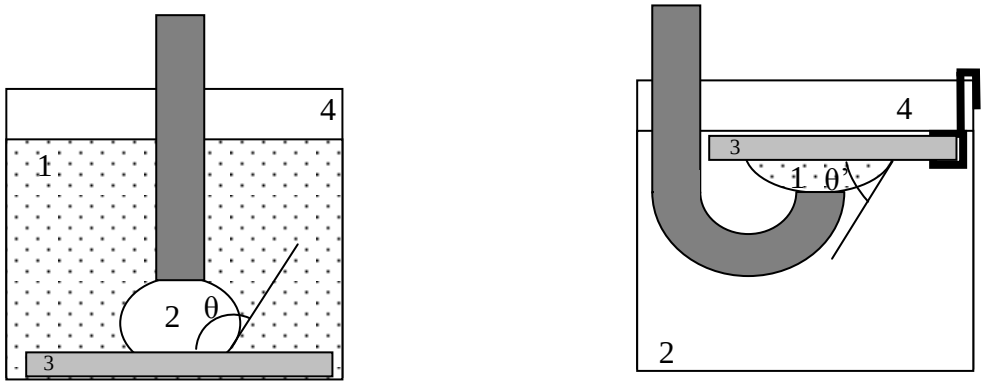


Figure II-5 : Schéma des deux configurations utilisées pour mesurer des angles de contact lorsque le solide est immergé dans un liquide avec (1) huile essentielle d'agrumes; (2) solvant d'extraction (hydro-alcoolique ou autre); (3) solide sous forme de plaque et (4) air. θ et θ' sont les angles de contact mesurés. La goutte est formée à l'aide d'une aiguille droite ou courbe en fonction de la densité des fluides, une cuve de 10 mL environ est utilisée.

Les matériaux envisagés ont été le PP et le PTFE préalablement nettoyés selon le protocole adapté. Une plaque différente a été utilisée pour chaque solvant et 3 mesures sur une même plaque pour un solvant donné ont été réalisées. L'ensemble des mesures a été réalisé à 25 °C. Afin d'éviter la variation de volume des gouttes formées, l'huile essentielle et le solvant considéré ont été préalablement mis en contact pendant 3 heures au minimum (ratio huile essentielle/solvant : 1/2,5) puis chaque phase a été prélevée et mise dans un flacon. Des

mesures d'angles d'avancée et de reculée ont été réalisées dans chaque cas. L'oscillation du volume des gouttes est automatique (± 2 à 4 µL) et des films de 10 secondes environ ont été réalisés. Cette durée permet d'observer environ 2 répétitions des angles d'avancée et de reculée. Le logiciel détermine ensuite les angles de contact (méthode tangente 2).

2.2.2.3. Détermination de la tension de surface des solides (van Oss)

Les mesures ont été réalisées sur des matériaux denses (polymères et matériaux inorganiques) par la méthode la goutte posée. La tension de surface du solide γ_S est donnée par :

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \qquad \text{(II-4)}$$

γ_S^{LW}, γ_S^+ et γ_S^- sont respectivement les composantes de Lifshitz-van der Waals, acide et basique de la tension de surface du solide ($N.m^{-1}$).

Par ailleurs, $\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-}$ et γ_S^{AB} est la composante acido-basique de γ_S. Des modèles empiriques développés par Fowkes (1964) et van Oss (1988) permettent d'estimer ces paramètres (Good (1992)).

Afin de déterminer expérimentalement la valeur de tension de surface γ_S d'un solide, il est nécessaire de repartir des équations de Young et de Dupré. L'équation de Young (1805) décrit le comportement d'une goutte de liquide sur une surface solide à l'équilibre :

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \qquad \text{(II-5)}$$

Avec γ_S, γ_{SL}, γ_L la tension de surface du solide, la tension interfaciale entre le liquide et le solide et la tension de surface du liquide ($N.m^{-1}$), respectivement et θ est l'angle de contact à l'interface solide-liquide-gaz (°). D'autre part, l'énergie libre d'adhésion réversible ΔG_{SL} (ou énergie libre interfaciale) de Dupré (1869) du liquide sur le solide est définie par :

$$\Delta G_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L \qquad \text{(II-6)}$$

La combinaison des équations de Young et de Dupré donne :

$$-\Delta G_{SL} = \gamma_L \cdot (1 + \cos\theta) \qquad \text{(II-7)}$$

Or on a :

$$\Delta G_{SL} = \Delta G_{SL}^{LW} + \Delta G_{SL}^{AB} \qquad \text{(II-8)}$$

Avec :

$$\Delta G_{SL}^{LW} = -2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \qquad \text{(II-9)}$$

Et :

$$\Delta G_{SL}^{AB} = -2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \qquad \text{(II-10)}$$

Pour déterminer expérimentalement γ_S, on utilise une série de liquides (4 en général) dont les différents paramètres de surface sont connus. Les liquides envisagés dans cette étude sont l'eau Milli-Q, le di-iodométhane, l'éthylène glycol et le glycérol dont les caractéristiques sont disponibles dans le Tableau II-6. On mesure les angles de contact de ces liquides sur les solides envisagés, les caractéristiques de surface (γ_S^{LW}, γ_S^{+} et γ_S^{-}) sont déterminées par application de la théorie de van Oss.

- <u>Pour la détermination de la partie Lifshitz-van der Waals</u> γ_S^{LW} : le di-iodométhane (DIO) étant apolaire, $\Delta G_{S/DIO}^{AB} = 0$ et on peut en déduire $\Delta G_{S/DIO}^{LW}$ (en utilisant l'angle de contact obtenu) ainsi que γ_S^{LW}. La formule est la suivante :

$$\gamma_S^{LW} = \left[\frac{(1+\cos\theta_{DIO})^2}{4} \right] \times \gamma_{DIO} \qquad \text{(II-11)}$$

- <u>Pour la détermination de la partie polaire</u> γ_S^{AB} : Grâce à l'étape précédente avec le di-iodométhane, on connaît γ_S^{LW}. Par conséquent, il est facile de déterminer ΔG_{SL}^{LW} pour le solvant polaire considéré. De plus, grâce à la valeur d'angle de contact, on connaît ΔG_{SL} pour chaque solvant polaire. Ceci permet de déduire la valeur de ΔG_{SL}^{AB}. Par conséquent, si on a pris en compte 2 solvants polaires, il faut résoudre un système de 2 équations à 2 inconnues pour déterminer γ_S^{+}, γ_S^{-} et par conséquent γ_S^{AB}. La formule est la suivante :

$$(\gamma_S^{+}\gamma_L^{-})^{1/2} + (\gamma_S^{-}\gamma_L^{+})^{1/2} = \left[\frac{(1+\cos\theta)}{2} \right] \gamma_L - (\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW})^{1/2} \qquad \text{(II-12)}$$

Ceci permet d'accéder à la valeur de γ_S.

Tableau II-6 : Principales propriétés des liquides de référence utilisés pour la détermination de la tension de surface des solides en utilisant l'approche de Van Oss. Les valeurs sont données pour une température de 20 °C (d'après Vernhet *et al.* (1997) et Michel *et al.* (2001)).

Liquides	**Pureté**	**Fournisseur**	**N°CAS**	**Viscosité** (mPa.s)	**Densité** (kg.L^{-1})	γ_L (mN.m^{-1})	γ_L^{LW} (mN.m^{-1})	γ_L^{+} (mN.m^{-1})	γ_L^{-} (mN.m^{-1})	γ_L^{AB} (mN.m^{-1})
Eau Milli-Q	/	Millipore	/	1	0,998	72,8	21,8	25,5	25,5	51
Di-iodométhane	99 %	Sigma-Aldrich	75-11-6	2,6	3,325	50,8	50,8	0	0	0
Ethylène glycol	99+ %	Sigma-Aldrich	107-21-1	18	1,112	48	29	1,92	47,0	19,0
Glycérol	99,5 %	Sigma-Aldrich	56-81-5	1183	1,261	64,7	38,7	3,9	57,4	30

2.2.3. *Etude de l'imprégnation des membranes par les différents liquides*

Un système simple a été envisagé afin d'étudier les phénomènes de mouillage des membranes poreuses mises en contact avec l'huile essentielle de citron et un solvant hydro-alcoolique à 66 % v/v d'éthanol. Ce système est couramment utilisé en filtration et habituellement appelé « filtre à vide » (Pall, USA). Cependant, il a été utilisé à pression atmosphérique dans notre étude. Il est formé de deux parties aimantées entre lesquelles un disque de membrane poreuse de 47 mm de diamètre est placé. Ces parties sont assemblées puis placées au-dessus d'une fiole à vide (Figure II-6). Un joint d'étanchéité en PTFE (EMIFLON 192, EMI, France) a été utilisé afin d'assurer l'étanchéité entre les deux parties du système. 50 mL d'huile essentielle de citron et de solution hydro-alcoolique ont été envisagés. Les membranes étudiées ont été PP2500, PTFE1301, PTFE1302, PTFE1325, Biodyne®A et Supor®200 (Tableau II-4). Les mesures de pesée du liquide ayant traversé la membrane ont été effectuées toutes les 2 minutes pendant une durée de 30 minutes. L'instant initial correspond au moment où le liquide est mis en contact avec la membrane.

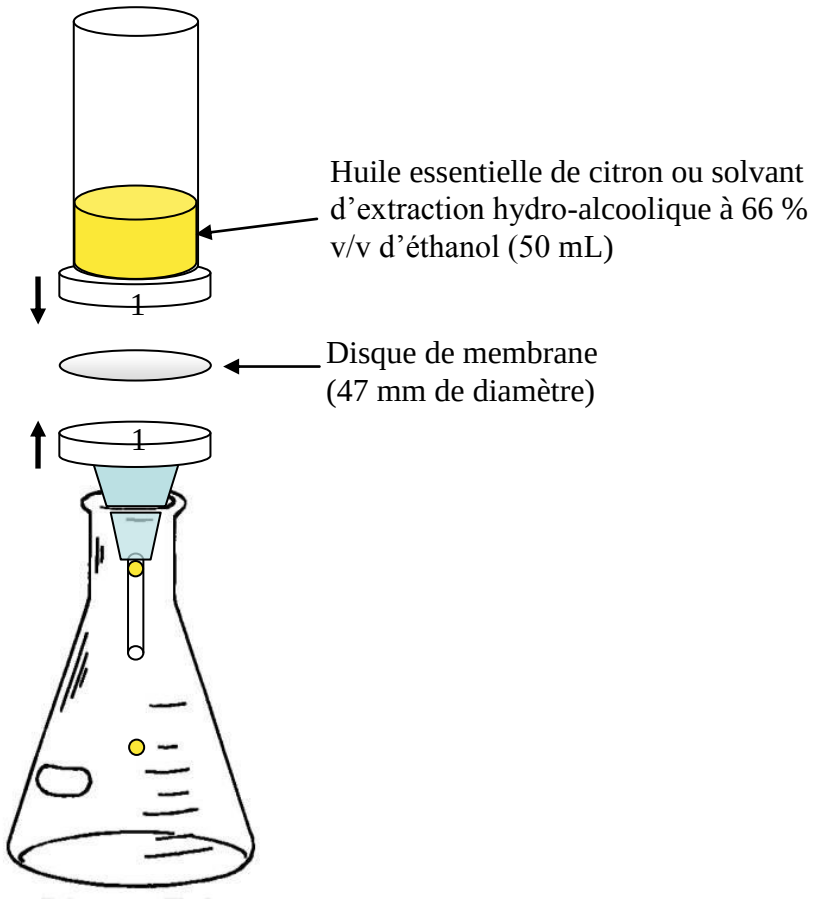


Figure II-6 : Système permettant de déterminer le temps au bout duquel la première goutte de liquide passe à travers la membrane et la quantité de liquide ayant traversé en fonction du temps. Les deux parties aimantées (1) ainsi que l'ajout d'un joint en téflon (non représenté sur le schéma) permettent d'assurer l'étanchéité du système.

2.2.4. Etude morphologique des membranes par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique très intéressante pour observer la morphologie des membranes (planes et fibres creuses). Il est possible de réaliser des observations des surfaces (interne et externe) et de la section des membranes. Cette technique permet d'obtenir un aperçu général sur la forme et la taille des pores, ainsi que sur la porosité et l'épaisseur de la membrane. Cette technique est basée sur les interactions électrons-matière ; un faisceau d'électrons émis sous vide balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions qui conduisent à l'émission d'ondes. En raison des limites de résolution de l'appareil, il n'est pas possible d'observer des structures inférieures à 30 nm. Les mesures ont été réalisées dans le laboratoire PESSAC (INRA Versailles, France) par Nelly Wolff. Avant observation au microscope 525M (FEI, Hillsboro, USA), un film d'or très fin (2 à 4 nm) est déposé à la surface de l'échantillon, c'est l'étape de métallisation. Elle permet de favoriser la conduction et de protéger la surface de l'échantillon. Pour la réalisation des clichés, les électrons ont été accélérés à 15 et 28 kV. Les niveaux utilisés les plus élevés permettent d'accéder à des grossissements plus importants.

2.2.5. Etude structurale des membranes par porosimétrie au mercure

Les mesures de porosimétrie ont pour objectif d'accéder au diamètre moyen et maximal des pores, à la distribution de la taille des pores et à la porosité grâce à la mesure de la quantité de mercure qui est insérée dans les pores sous pression. Environ 1 g d'échantillon de membrane a été utilisé par mesure et les pressions maximales atteintes sont de l'ordre de 3 000 bar. Les mesures sur les fibres creuses en PTFE, Al_2O_3 et Al_2O_3 modifée par greffage hydrophobe ont été réalisées par Mr Sigrist de la société Micromèritics (Verneuil-en-Halatte, France) avec un AutoPore IV 9500 V1.07. Des mesures ont également été réalisées par Mr Mansouri de l'Institut Européen des Membranes (Montpellier, France) sur les fibres creuses en PTFE avec un AutoPore IV 9500 V1.06.

3. Extractions liquide-liquide à membrane

3.1. Le module d'extraction plan

Le module d'extraction plan a été entièrement conçu et réalisé à l'UMR GMPA. Il a été usiné par Claude Vermenot. Son principal intérêt est de permettre d'étudier de manière

simple et rapide un grand nombre de membranes planes. Nous avons décidé de le réaliser en PEEK (polyétheréthercétone), matériau facile à usiner et présentant une grande résistance chimique.

Le module se présente sous la forme de deux demi-cellules symétriques creuses de dimensions externes 165 × 108 × 20 mm et internes 104 × 50 × 2 mm. Les deux parties sont superposables et la membrane à tester est placée au centre. Elle est maintenue grâce à deux grilles en inox qui servent de support (porosité 78 %). Avant chaque essai, un échantillon de membrane plane de 50 cm² est découpé et placé entre les grilles. La surface de membrane disponible pour les transferts de matière en tenant compte de la porosité de la grille est donc de 38 cm². Un joint adhésif en PTFE (type DF07, Gore, USA) est placé autour de la membrane entre les deux compartiments et assure l'étanchéité du montage. Les deux parties du module sont alors assemblées de façon hermétique et le module est raccordé sur l'installation pilote. Les membranes planes testées sur ce module sont répertoriées dans le Tableau II-4.

Lors des essais sur l'installation pilote, les membranes étudiées sont systématiquement imprégnées de phase mouillante (huile essentielle) avant d'être insérées dans le module plan. Cette procédure permet d'éviter les phénomènes transitoires de passage de phase non mouillante (solvant) à travers la membrane décrits par certains auteurs (Prasad *et al.* (1986)) lors du lancement des essais. Le solvant circule dans la partie inférieure et l'huile essentielle de citron dans la partie supérieure du module.

3.2. Les modules de fibres creuses

Quatre modules de fibres creuses ont été étudiés dans ce projet (Tableau II-7). Ils se présentent sous la forme de fibres creuses poreuses rassemblées en faisceau dans une calandre cylindrique. Par conséquent, on distingue deux compartiments de circulation des fluides : l'intérieur des fibres creuses et l'extérieur (calandre). Les fibres creuses sont assemblées grâce à une colle époxy dont la résistance en présence d'huile essentielle a été vérifiée avant les essais. Deux modules commerciaux Liqui-Cel® 2,5 × 8 avec des fibres X30 et X50 (Membrana, USA), avec une surface d'échange supérieure à 1 m² ont été utilisés. Le module de fibres creuses en alumine (MM004 avec membrane Inocep® M40, Hyflux, Singapour) est également un module commercial, il a été utilisé pour réaliser des essais d'extraction liquide-liquide après une étape de modification de surface (Surfactis, France).

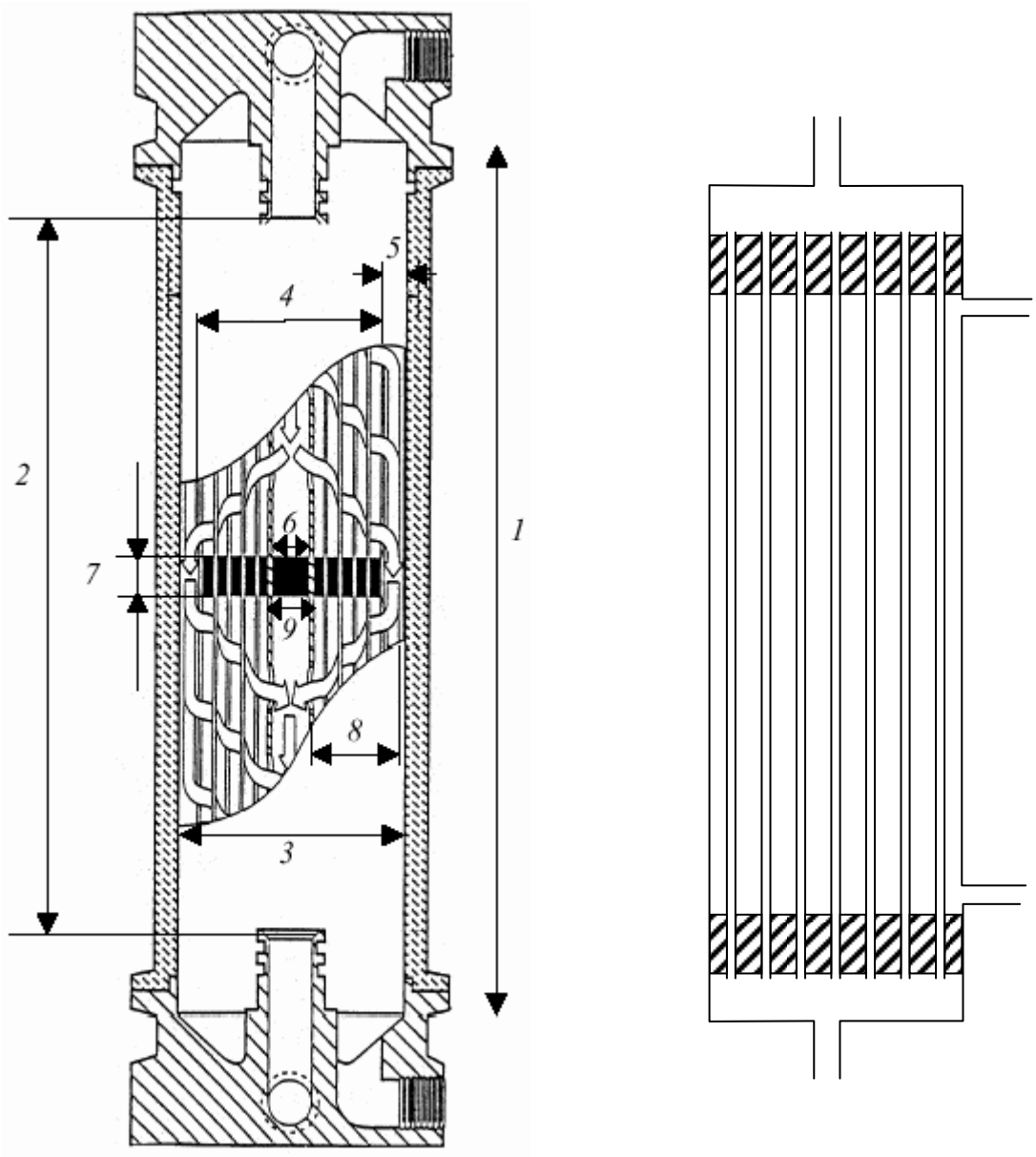
Tableau II-7 : Principales dimensions caractéristiques des modules de fibres creuses Liqui-Cel® 2.5 × 8 (fibres X30 et X50) ainsi que des modules en alumine hydrophobe et PTFE.

Description	Unité	Modules de fibres creuses				
		Liqui-Cel® 2.5×8 (fibres X30)		Liqui-Cel® 2.5 × 8 (fibres X50)	Céramique hydrophobe	PTFE
		Fournisseur	Mesurés			
Fournisseur		Membrana (USA)		Membrana (USA)	Hyflux (Singapour) et Surfactis (France)	Markel (USA) et Ederna (France)
Diamètre × longueur (externe)	mm	77 × 255	-	77 × 255	35 × 220	15 × 220
Diamètre × longueur (interne)	mm	54 × 203	58,4 × 203	58,4 × 203	30 × 200	12 × 170
Type de calandre		Polypropylène	-	Polypropylène	Acier inoxydable	Polystyrène
Surface externe (A_{out})	m²	1,4	-	1,4	0,0883	0,0104
Surface interne (A_{int})	m²	1,1	-	0,9	0,0663	0,00377
Faisceau de fibres						
Taux de remplissage	%	-	53	53	68	17
Nombre de fibres (n)	-	9800 (approx.)	-	9800 (approx.)	38	20
Diamètre externe du faisceau	mm	49	46,4	46,4	-	-
Diamètre interne du faisceau (sans tube distributeur)	mm	-	22	22	-	-
Membrane						
Matériau		Polypropylène	-	Polypropylène	Al_2O_3 hydrophobe	PTFE
Longueur totale des fibres (L)	mm	203	203	203	200	170
Longueur effective des fibres (l_{eff})	mm	-	146	146	185	150
Diamètre interne des fibres (d_{int})	µm	240	-	200	3 000	400
Diamètre externe des fibres (d_{out})	µm	300	-	300	4 000	1 100
Epaisseur (e)	µm	30	-	40	500	350
Diamètre moyen des pores (d_p)	µm	0,03	-	0,03	0,04 (fournisseur) 0,055 (mesuré)	0,1 (mesuré)
Porosité (ε)	%	40	-	40	28,4 (mesuré)	19,2 (mesuré)

Le dernier module étudié a été réalisé à partir de fibres commerciales en PTFE (Markel, USA), l'assemblage a été réalisé par la société Ederna (Toulouse, France). Les modules en alumine hydrophobe et en PTFE sont des modules avec une surface d'échange beaucoup plus réduite (< 0,1 m²). Tous ces contacteurs peuvent être utilisés à co-courant et à contre-courant. Des schémas ainsi que des photographies (Figure II-7, Figure II-8 et Figure II-9) permettant de mieux visualiser les différences entre les modules étudiés sont également présentés.

Les modules testés peuvent être séparés en deux catégories suivant les courants générés lors de la circulation des liquides :

- Les deux modules Liqui-Cel® ont la particularité de fonctionner à courants croisés à cause de la présence d'une barrière centrale dans la calandre. Le fluide circulant dans la calandre suit en effet une trajectoire avec une composante radiale. Le liquide est introduit à une extrémité du module et remplit d'abord le volume qui se trouve au centre du faisceau de fibres. La longueur de ce volume représente la moitié du module en raison de la présence d'une paroi radiale imperméable (barrière centrale). Une fois ce compartiment rempli, le fluide traverse le faisceau de fibres et contourne la paroi imperméable en passant en périphérie de la calandre. Dans la deuxième section du module, le fluide traverse de nouveau le faisceau de fibres (vers l'intérieur), arrive au tube collecteur central puis est dirigé vers la sortie du module. En ce qui concerne le fluide circulant dans les fibres, il décrit un mouvement axial entre chaque extrémité du module.
- Le module en alumine hydrophobe et celui PTFE présentent un mode de fonctionnement dit à « courants parallèles » (pas de barrière centrale).



(a) (b)

Figure II-7 : Schémas de contacteurs fonctionnant à courants croisés (a) et à courants parallèles (b). Les modules Liqui-Cel® 2,5 × 8 (fibres X30 et X50) correspondent à la configuration (a) et les modules PTFE et Al_2O_3 hydrophobe correspondent à la configuration (b).

Figure II-8 : Photographies du module de fibres creuses en PTFE (Markel, Ederna).

Figure II-9 : Photographies du module de fibres creuses en alumine hydrophobe (Hyflux, Surfactis).

3.3. Le pilote d'extraction liquide-liquide à membrane

3.3.1. Description

Le pilote d'extraction liquide-liquide a été conçu et réalisé à l'UMR GMPA, il a été utilisé avec succès pour de nombreuses applications ces dix dernières années. Nous pouvons notamment citer la récupération de composés d'arômes présents dans des effluents aqueux d'industries agroalimentaires à l'aide d'un solvant organique (hexane, miglyol) ou encore la désalcoolisation partielle de vins par évaporation osmotique. Ce pilote permet de mettre en circulation et en contact au niveau d'un module membranaire une phase d'alimentation et un solvant d'extraction de façon indépendante dans des circuits fermés. Le pilote peut fonctionner en recirculation (le liquide retourne dans la cuve de départ après passage dans le module) ou en passage unique (récupération de l'extrait après un seul passage dans le contacteur). Seuls des essais en recirculation ont été réalisés dans cette étude.

3.3.2. Fonctionnement (Figure II-10)

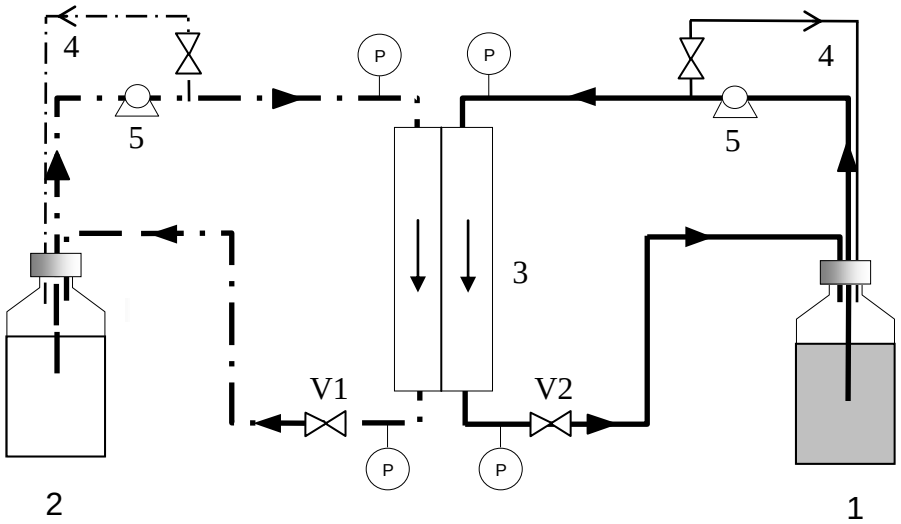


Figure II-10 : Schéma de l'installation pilote d'extraction liquide-liquide à membrane fonctionnant en configuration co-courant avec (1) réservoir d'alimentation (huile essentielle de citron), (2) réservoir de solvant d'extraction (solution hydro-alcoolique), (3) contacteur membranaire (module fonctionnant avec une membrane plane), (4) by-pass, (5) pompe volumétrique à engrenage, V1 et V2 désignent les vannes positionnées à la sortie et à l'entrée du contacteur, respectivement (pour des raisons de clarté du schéma, le module a été représenté verticalement mais il était placé horizontalement lors des essais).

Les réservoirs destinés à contenir l'alimentation et le solvant sont munis de d'une double enveloppe thermostatée (recirculation d'eau). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C

pour le solvant et l'alimentation. Les fluides sont contenus dans des cuves en verre (5 L pour l'alimentation et 10 L pour le solvant) et mis en circulation grâce à des pompes volumétriques à engrenage (Micropump M56B4, Simplatroll, France et MDGH2TA 220V, Iwaki, Japon pour l'huile essentielle et le solvant, respectivement). Les matériaux utilisés (verre, inox, tuyaux en plastique téfloné) ont été choisis pour leur grande inertie et leur résistance chimique vis-à-vis des composés étudiés. A la sortie de chaque pompe, les fluides sont répartis en deux voies : un circuit menant au contacteur membranaire et un by-pass retournant directement au réservoir de départ. Ce système permet d'envisager différents débits de manière indépendante pour l'huile essentielle de citron et le solvant d'extraction. Quatre vannes pointeau, disposées avant l'entrée dans le module au niveau des by-pass et en sortie du module permettent de régler manuellement les débits et pression pour chaque liquide. Les pertes de charges subies par chacune des phases dans le module ainsi que la pression transmembranaire sont accessibles grâce à des manomètres à aiguille situés en entrée et en sortie du module.

Lors des essais d'extraction liquide-liquide, 1 L d'huile essentielle et 2,5 L de solvant (solutions réalisées par pesée au gramme près) sont introduits dans leurs réservoirs respectifs et mis à température. Une fois l'ensemble des raccordements effectués, la pompe volumétrique à engrenage côté solvant (phase non mouillante dans le cas d'une membrane hydrophobe) est d'abord mise en marche. Afin d'éviter le passage de solvant à travers la membrane, une pression très faible est appliquée. Une dizaine de secondes plus tard, l'huile essentielle (phase mouillante) est mise en circulation, à pression plus faible que du côté solvant pour éviter le passage de l'huile essentielle à travers la membrane. Une fois que les liquides apparaissent en sortie des deux compartiments, les pressions (entrée et sortie de chaque compartiment) sont ajustées de manière i) à avoir une interface stable ($P_{solvant} > P_{huile\ essentielle}$ sur toute la longueur du contacteur) et ii) à se situer dans la gamme de débits désirés pour l'essai (conditions hydrodynamiques). Lorsque l'interface n'est pas stabilisée, l'huile essentielle et/ou le solvant d'extraction deviennent très rapidement troubles, phénomène lié à l'apparition de gouttelettes non miscibles dans la phase considérée. Lorsque le solvant devient trouble au cours d'un essai, l'extraction est arrêtée, les cuves sont vidangées et l'installation est nettoyée. Si l'huile essentielle devient trouble mais que le solvant reste limpide, l'extraction n'est pas arrêtée (à condition que le volume de l'huile essentielle n'augmente pas) car l'extrait valorisable obtenu n'est pas (ou peu) affecté.

Des prélèvements réguliers (1 à 2 mL) sont effectués dans chacune des phases. Leur fréquence varie en fonction du module utilisé et de l'état d'avancement de l'extraction. Pour les modules Liqui-Cel® 2,5 × 8, des prélèvements sont effectués toutes les 2 à 5 minutes

pendant les 15 premières minutes puis toutes les 10 à 15 minutes ensuite (durée totale de l'extraction de 45 minutes). Pour les autres modules avec une surface d'échange plus faible, des prélèvements sont effectués toutes les 30 minutes et l'extraction dure au minimum 2h30. Avec le module de fibres creuses en PTFE, une modification des conditions hydrodynamiques en cours de fonctionnement a été réalisée en gardant la même solution d'alimentation et le même solvant. Pour pouvoir réaliser cela, nous avons vérifié que l'on se situait très loin de l'équilibre thermodynamique après la « première extraction ».

A la fin de l'essai, les deux cuves sont vidangées et les liquides récupérés sont pesés afin de calculer les bilans de matière pour chaque essai.

3.3.3. Mesure des débits et détermination de la pression critique

La mesure des débits est réalisée en fin d'essai par empotage. Il s'agit, en déviant le tuyau d'arrivée dans le réservoir, de récupérer en un temps connu, une quantité de fluide qui sera pesée. On accède alors directement à la mesure du débit en $g.min^{-1}$.

La pression critique est également déterminée en fin d'extraction, après la mesure des débits. La Figure II-11 permet de visualiser les différentes pressions mesurées. La pression d'entrée du côté hydro-alcoolique est augmentée de 0,05 bar et maintenue à sa nouvelle valeur pendant 10 minutes. On vérifie ensuite visuellement l'état de turbidité de l'huile essentielle de citron et, dans le cas où celle-ci est limpide, l'opération est renouvelée. Quand la pression maximale applicable (déterminée par la pompe et la géométrie de l'installation) est atteinte du côté solvant, c'est la pression d'entrée du côté de l'huile essentielle que l'on abaisse de 0,05 bar. Dès que l'on peut noter l'apparition de trouble dans la phase d'alimentation, on considère que la pression critique ΔP_c est atteinte et vaut $P_{entrée,solvant} - P_{entrée,\ huile\ essentielle}$ dans le cas d'une configuration à co-courant et $P_{entrée,solvant} - P_{sortie,\ huile\ essentielle}$ pour le contre-courant.

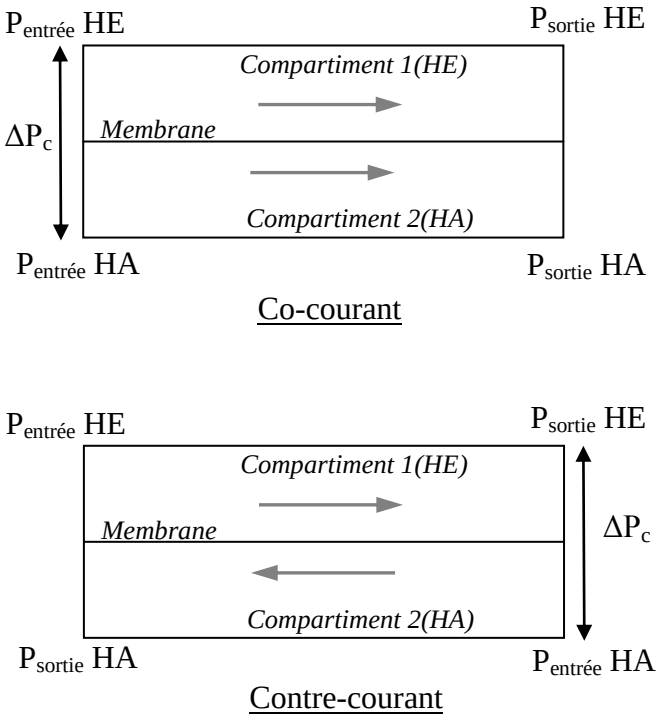


Figure II-11 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire pour la définition de la pression critique (ΔP_c) en fonction des pressions d'entrée et de sortie pour l'huile essentielle (HE) et le solvant hydro-alcoolique (HA) à contre-courant et à co-courant. Sur ce schéma, la phase hydro-alcoolique est la phase sur laquelle la surpression est appliquée (phase non mouillante).

3.3.4. Nettoyage

L'étape de nettoyage du contacteur membranaire ainsi que de l'ensemble de l'installation représente une étape importante du procédé. Le nettoyage du module plan est simplifié par l'utilisation d'une nouvelle membrane pour chaque essai (à l'exception de la membrane en TiO_2). Deux protocoles de nettoyage de différentes durées ont été utilisés au cours du projet :

- Nettoyage « rapide » : les deux réservoirs sont vidangés, le liquide encore présent dans les tuyaux est éliminé par injection d'air comprimé. Les cuves sont remplies de solution hydro-alcoolique et un premier rinçage de l'installation est réalisé en recirculation pendant une dizaine de minutes. L'opération est renouvelée une fois. Ensuite plusieurs rinçages successifs à l'eau sont réalisés en passage unique dans le contacteur (pas de recirculation) jusqu'à ce que l'eau soit totalement limpide. Un séchage à l'air comprimé est réalisé pour chaque compartiment pendant au minimum 3 heures. Les cuves sont nettoyées par rinçage à l'éthanol puis à l'eau. Cette procédure est réalisée à la fin de chaque essai.

- Nettoyage « complet » : cette procédure est réalisée environ tous les 10 essais. On applique le protocole dit « rapide » (sauf l'étape de séchage) puis on met en œuvre le protocole du

fournisseur des modules Liqui-Cel® qui permet un nettoyage plus complet de l'installation. Ce protocole a également été appliqué aux modules en alumine hydrophobe et PTFE. Les étapes du nettoyage sont les suivantes :

- Un premier rinçage à l'eau (sans recirculation) est effectué pendant 5 minutes,
- Recirculation d'une solution aqueuse d'isopropanol à 60 % en masse pendant 30 minutes à température ambiante,
- Augmentation de la pression côté calandre (passage de solution à base d'isopropanol à travers les pores de la membrane),
- Lavage alcalin en recirculation à 40 °C pendant 45 minutes (solution aqueuse contenant 2 % en masse de NaOH),
- Lavage acide en recirculation à température ambiante pendant 45 minutes (solution aqueuse contenant 5 % en masse d'acide citrique),
- Rinçage à l'eau à température ambiante jusqu'à ce que le pH en entrée du contacteur soit le même que celui en sortie. La mesure est réalisée à l'aide de papier pH (Prolabo, USA).
- Séchage à l'air comprimé de chaque compartiment pendant 3 heures minimum.

Lors de chaque changement de liquide, le contacteur est vidangé et les derniers résidus de liquide sont éliminés par injection d'air comprimé.

3.4. Suivi analytique des extractions

3.4.1. Dosage du citral et du limonène par chromatographie en phase gazeuse en injection liquide (détecteur FID)

Le dosage du citral et du limonène dans l'huile essentielle et les solvants d'extraction a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse (injection liquide, détecteur FID). L'appareil utilisé est un chromatographe Hewlett Packard 6890 muni d'un passeur automatique et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Une colonne polaire (19095N-123 HP-Innowax, Agilent, USA) est utilisée pour l'analyse de la phase solvant. Une colonne chirale (13105 RT-BetaDEXsm, Restek, France) est utilisée pour l'analyse de la phase huile essentielle car elle permet de mieux séparer les composés. Les principales caractéristiques des colonnes, les programmes de température ainsi que les conditions de fonctionnement (débits des gaz) sont indiqués dans le Tableau II-8. Les temps de rétention des différentes molécules étudiées se trouvent dans le Tableau II-9.

Tableau II-8 : Principales caractéristiques des équipements de chromatographie en phase gazeuse utilisés pour la détection des composés.

Chromatographe	**HP 6890 (GC-FID)**		**HP 6890 combiné à 5973 Inert (GC-MS)**
Fournisseur	Hewlett Packard		Hewlett Packard / Agilent
Injection	Passeur automatique (Combi Pal, Varian)		Passeur automatique (Combi Pal, Varian)
Colonnes	En back : 19095N-123 HP-Innowax Polyethylene glycol (Agilent)	En front : 13105 RT-BetaDEXsm (Restek)	19091N-133 HP-Innowax (Agilent)
Longueur (m)	30	30	30
Diamètre intérieur (mm)	0,53	0,25	0,25
Epaisseur du film (µm)	1	0,25	0,25
Débits			
Hélium (gaz vecteur) (mL/min)	5,7	2,2	1,2 mL/min
Hydrogène (mL/min)	40	40	/
Air (mL/min)	450	450	/
Type d'injection	Directe	Directe	Split ratio : 50:1
Température de l'injecteur (°C)	250	250	250
Type de détecteur	FID	FID	5973 Inert (MS), mass scan range (m/z) = 35 à 400
Température du détecteur (°C)	250	250	/
Volume de liquide injecté (µL)	2	1	1
Programme de température	De 60 °C (5') à 165 °C (1') à 10 °C/min, puis jusqu'à 230 °C (2') à 20 °C/min Durée totale : 23 minutes		De 40 °C (2') à 140 °C (1') à 4 °C/min, puis jusqu'à 260 °C (2') à 10 °C/min. Durée totale : 42 minutes Solvent delay : 4' si pentane, 3' si éthanol ou acétone, 2,5' si isooctane

Tableau II-9 : Temps de rétention (en minutes) des différentes molécules analysées en chromatographie en phase gazeuse (détecteur FID).

Composés	**Analyse de la phase solvant** (colonne 19095N-123 HP-Innowax)	**Analyse de la phase d'alimentation** (colonne chirale 13105 RT-BetaDEXsm)
Limonène	7,79	10,77
Etalon interne	13,29	13,39
Néral	15,48	15,16
Géranial	16,12	15,68

Pour la préparation des échantillons de phase solvant, 600 µL du prélèvement considéré (essai d'extraction liquide-liquide à membrane ou détermination des coefficients de partage) sont ajoutés aux 600 µL de solution étalon interne dans un vial de 2 mL. La solution d'étalon interne utilisée est composée d'éthanol contenant 50 ppm ($mg.kg^{-1}$) de 2-nonanol (n°CAS : 628-99-9, pureté : 99 %, Aldrich). Ce soluté a été choisi en raison de son absence dans l'huile essentielle de citron et les différents solvants envisagés. Seules les solutions hydro-alcooliques contenant plus de 50 % v/v d'éthanol sont diluées au dixième (par une solution de même teneur en éthanol) afin de se trouver dans une gamme d'aire de pics similaire à la courbe d'étalonnage réalisée. Quant aux échantillons d'huile essentielle, ils sont réalisés selon la même procédure sauf qu'ils sont dilués 100 fois dans de l'éthanol pur de façon à éviter la saturation de la colonne. L'intégration des pics des composés (étalon interne, limonène, géranial et citral) est effectuée avec le logiciel Agilent ChemStation B.02.01.SR2. Pour déterminer l'aire du citral, on additionne l'aire des pics de néral et de géranial, ses deux isomères.

L'analyse du chromatogramme des échantillons issus de la phase solvant nécessite un étalonnage préalable, permettant de relier pour chaque soluté, un rapport entre l'aire des pics (S_{GC}) et la concentration (C). On définit pour cela un facteur de réponse k_r du détecteur défini comme suit :

$$\frac{S_{GC,\,soluté}}{S_{GC,\,étalon}} = k_r \cdot C_{soluté} \qquad \text{(II-13)}$$

Avec $S_{GC,soluté}$ et $S_{GC,\,étalon}$ les aires des pics du soluté et de l'étalon interne.

Cet étalonnage est effectué, pour une gamme de concentration donnée, pour chaque solvant.

Concernant les échantillons de la phase d'alimentation (huile essentielle), la méthode des ajouts dosés a été utilisée puisque du limonène et du citral se trouvent dans l'huile essentielle à l'état initial. Cette méthode consiste à ajouter des quantités connues de soluté à

l'huile essentielle de départ. On trace ensuite la droite $S_{GC,\ soluté} / S_{GC,\ étalon} = k_r \times C_{soluté} + a$. On peut alors accéder à la concentration en soluté dans l'échantillon par le biais de l'ordonnée à l'origine (a), qui représente la concentration en soluté dans l'huile essentielle avant ajout et du coefficient directeur de la droite (k_r).

3.4.2. Validation du choix des marqueurs par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS)

L'objectif de l'utilisation de la GC-MS est de valider le choix du limonène et du citral en tant que marqueurs dans i) l'huile essentielle de citron avant et après extraction et ii) le solvant d'extraction hydro-alcoolique (66 % v/v d'éthanol) après extraction liquide-liquide à membrane. Les analyses ont été effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse muni d'un passeur automatique. Les données relatives à l'appareil, la colonne et son fonctionnement sont regroupées dans le Tableau II-8. Différents solvants ont été envisagés pour préparer les échantillons : pentane, isooctane, acétone et éthanol. Les échantillons ont été préparés dans des vials de 2 mL à l'intérieur desquels 600 µL de solution étalon interne ont été introduits (2-nonanol à 100 $mg.L^{-1}$) et 600 µL d'huile essentielle ou de prélèvement hydro-alcoolique à une concentration 100 $g.L^{-1}$ dans l'un des 4 solvants envisagés pour la préparation des échantillons.

3.4.3. Détermination de la teneur en eau dans l'huile essentielle (Karl-Fischer)

Les mesures de détermination de la teneur en eau dans l'huile essentielle ont été réalisées sur le dernier échantillon prélevé lors des essais d'extraction liquide-liquide à membrane afin de prendre connaissance du niveau de stabilisation de l'interface.

La méthode de Karl Fischer (756 KF Coulometer et 703 Ti Stand de Metrohm, France) a été utilisée. Elle est basée sur une réaction d'oxydoréduction entre le diiode et le dioxyde de soufre en milieu aqueux. Le solvant (méthanol) réagit avec le dioxyde de soufre et la base (pyridine) pour former un sel qui est ensuite oxydé par le diiode, cette réaction consommant de l'eau. Une fois celle-ci consommée, la présence d'un excès de diiode est détectée par voltamétrie. La quantité d'eau présente initialement est ensuite déduite de la quantité de diiode restant et des quantités de réactifs consommés.

Les échantillons à analyser ont été préparés dans des tubes à essai à partir de 0,25 g d'huile essentielle auxquels on ajoute 10 mL d'agent d'extraction (Hydranal® Methanol Dry n°34741, Riedel de Haen). Les tubes sont ensuite agités pendant 30 minutes. L'échantillon

pesé précisément est alors introduit dans le réactif de Karl Fisher (Hydranal® Methanol Dry n°34741, Riedel de Haen) à l'aide d'une seringue. Trois répétitions ont été réalisées pour chaque échantillon. Une mesure sur un échantillon ne contenant que du méthanol (« blanc ») a été effectué préalablement (5 répétitions). La teneur en eau résiduelle dans l'échantillon est déterminée grâce à la valeur lue sur l'appareil après une étape de correction par la teneur en eau résiduelle dans le méthanol (blanc) et par les différents facteurs de dilution appliqués au cours de la préparation de l'échantillon.

3.4.4. Suivi de la teneur en éthanol dans le solvant par HPLC

Afin de vérifier si la teneur en éthanol du solvant reste constante au cours de l'extraction, une détermination de la teneur en éthanol par HPLC au cours du temps a été réalisée pour un certain nombre d'essais avec le module Liqui-Cel® 2.5 × 8 (fibres X30). Une colonne échangeuse d'ions H^+ (Aminex HPX-87-H, Biorad, USA) a été utilisée. Le support pour la phase stationnaire est constitué d'un copolymère de divinyl benzène-styrène sulfonaté. Les échantillons sont élués par une solution d'H_2SO_4 à 0,01 N réglée à un débit de 0,6 $mL.min^{-1}$. La température de la colonne et de la phase mobile est régulée à 35 °C. L'injection des échantillons (20 µL) est réalisée par un injecteur 717+ Waters (Waters, USA). Le temps d'analyse est de 25 minutes par injection et 3 répétitions sont réalisées pour chaque échantillon. L'éthanol est détecté par un réfractomètre W410 (Waters, USA) et l'intégration des pics est effectuée par le logiciel Empower 2.

Les échantillons sont préparés de la manière suivante : les prélèvements sont dilués dans de l'eau (facteur de dilution 50). On introduit ensuite dans des vials de 2 mL 500 µL de solution étalon interne (acide propionique à 1 $g.L^{-1}$ dans de l'eau Milli-Q) et 500 µL d'échantillon. Une gamme étalon de concentrations croissantes en éthanol dans l'eau (1, 3, 5, 7, 9, 11 et 13 $g.kg^{-1}$) a été réalisée au préalable afin de pouvoir exploiter de manière quantitative les résultats d'HPLC.

Partie III

Résultats et discussion

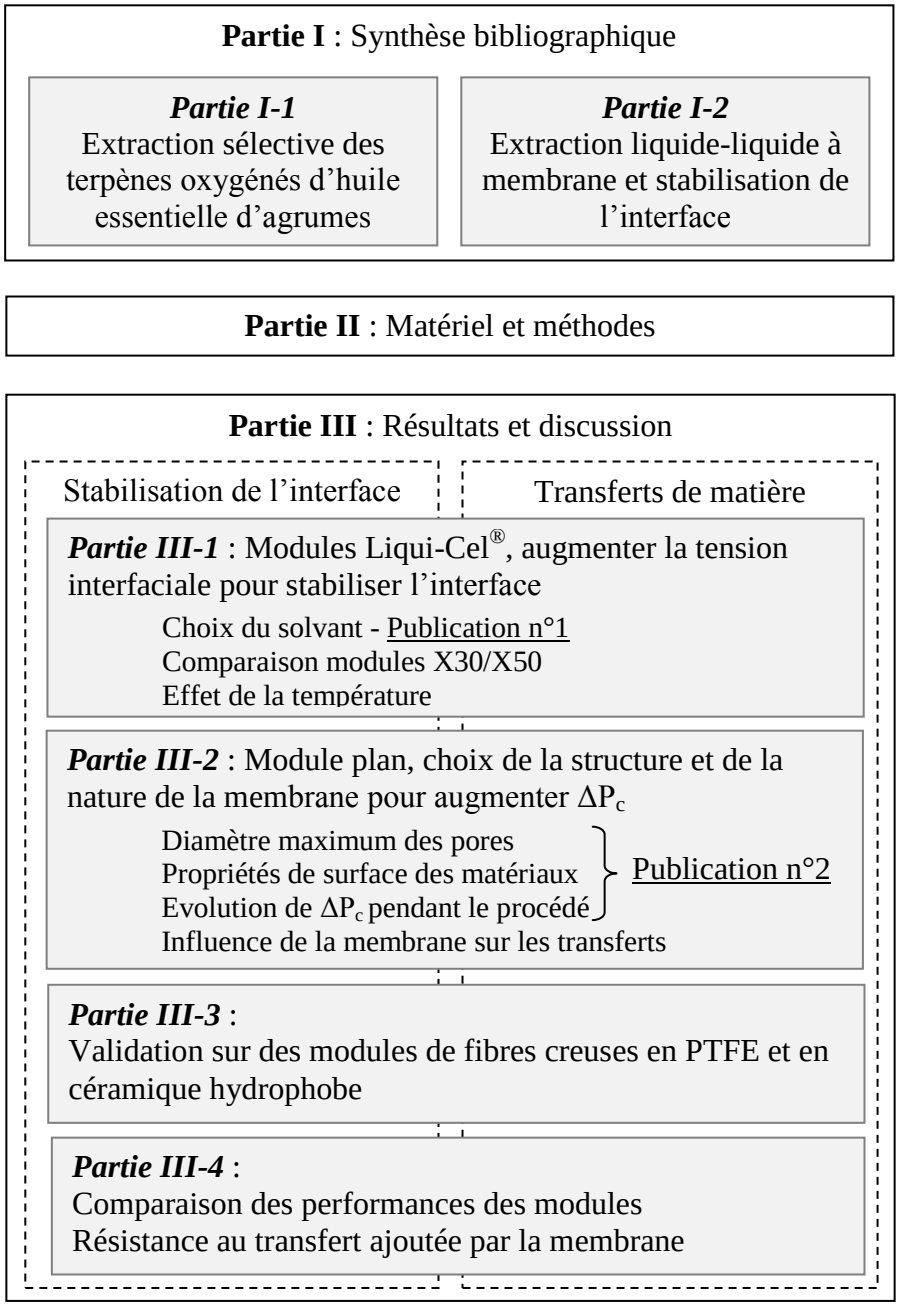


Figure III-1 : Structure de la thèse.

III. TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

La structure schématique de cette troisième partie intitulée **Résultats et Discussion** est représentée sur la Figure III-1. L'objectif général de ce travail de thèse est de proposer des solutions afin de faciliter la stabilisation de l'interface pour les systèmes huiles essentielles d'agrumes/solvants d'extraction contenant de l'éthanol, qui présentent des tensions interfaciales particulièrement basses. De manière plus concrète, on souhaite pouvoir atteindre des pressions critiques ΔP_c supérieures à 0,5 bar, minimum fixé pour l'application de cette technologie à plus grande échelle. Pour atteindre cette cible, deux pistes principales ont été explorées : l'augmentation de la tension interfaciale et le choix de membranes adaptées.

La **Partie III-1** est centrée sur l'augmentation de la tension interfaciale entre les liquides afin d'atteindre des pressions critiques plus élevées, dans le cas de modules Liqui-Cel® en polypropylène. La diminution de la teneur en éthanol du solvant et la diminution de la température ont été les deux voies explorées.

La **Partie III-2** est consacrée à la sélection de membranes planes, permettant de répondre aux contraintes de stabilisation de l'interface, selon leur nature et leur structure. Leurs performances de transfert de matière ont également été évaluées.

La **Partie III-3** met en œuvre de nouveaux modules de fibres creuses choisis à partir des conclusions établies dans les parties précédentes. Les pressions critiques et les transferts de matière sont analysés et la caractérisation par différentes méthodes de ces fibres permet d'interpréter les résultats observés.

La **Partie III-4** fait le bilan et compare, pour des conditions hydrodynamiques similaires, les performances de l'ensemble des modules étudiés. Les résultats obtenus par le modèle des résistances en série permettent d'affiner les conclusions, notamment par la détermination de la résistance au transfert ajoutée par la membrane.

1. Modules Liqui-Cel® : influence de la tension interfaciale sur la stabilisation de l'interface

Les modules Liqui-Cel® sont des contacteurs commerciaux en polypropylène présentant une géométrie de type fibres creuses. De nombreux travaux ont été publiés sur l'extraction de composés d'arômes avec ces contacteurs (Pierre *et al.* (2001), Baudot *et al.* (2001), Viladomat *et al.* (2006)) et aucune publication ne fait état de difficultés à stabiliser l'interface. En effet, les systèmes aqueux/organiques (hexane, miglyol, huile de tournesol) envisagés dans ces études présentent tous des tensions interfaciales élevées (proches de 40 $mN.m^{-1}$). Dans le cas de l'extraction des terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes, c'est la présence d'éthanol dans le solvant (entre 66 et 80 % v/v pour les solvants industriels classiques) qui entraîne la diminution de la tension interfaciale et par conséquent une diminution de la pression critique (équation de Young-Laplace).

Par conséquent, l'objectif de cette première partie est d'explorer différents leviers qui permettent d'augmenter la tension interfaciale afin de permettre une stabilisation plus robuste de l'interface dans les modules Liqui-Cel®.

La première approche étudiée est celle développée dans la publication n°1, elle consiste à diminuer la teneur en éthanol des solvants d'extraction hydro-alcooliques et à explorer d'autres types de solvants. L'influence de la modification de la composition du solvant sur les cinétiques d'extraction obtenues avec un module Liqui-Cel® 2,5 x 8 muni de fibres X30 est présentée ainsi que l'évolution des coefficients de transfert de matière expérimentaux et modélisés. En complément de la publication, les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec un module du même type mais muni de fibres plus épaisses de 10 µm (X50).

La deuxième approche est basée sur l'influence d'une diminution de la température sur la tension interfaciale entre les fluides afin d'augmenter la pression critique. L'effet température sur les rendements et la sélectivité de l'extraction a été déterminé.

Compte tenu du grand nombre de composés contenus dans les huiles essentielles, seules quelques molécules (appelées marqueurs) appartenant soit aux terpènes oxygénés soit aux terpènes non oxygénés ont été sélectionnées pour analyser les performances d'extraction des solvants (coefficients de partage, sélectivité).

1.1. Validation du choix des marqueurs (citral et limonène) par GC-MS, cas de l'huile essentielle de citron

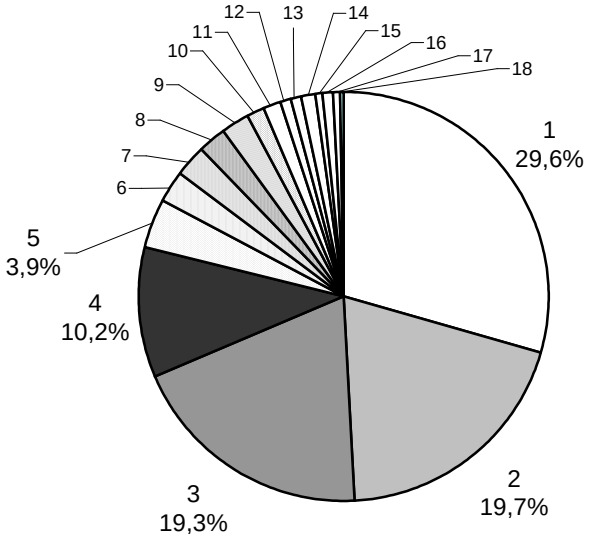
Grâce aux données de la littérature relatives à la composition des huiles essentielles de citron (Mondello *et al.* (2003), Verzera *et al.* (2004)), le citral a été identifié comme le terpène oxygéné le plus abondant. Concernant les terpènes non oxygénés, c'est le limonène qui a été retenu. Ces deux molécules, appelées marqueurs, seront considérées comme représentatives du comportement des terpènes oxygénés ou non oxygénés et utilisées pour déterminer les coefficients de partage entre l'huile essentielle et les solvants, les sélectivités et les cinétiques d'extraction. Les propriétés physico-chimiques de ces molécules sont regroupées dans le Tableau II-1.

Etant donné leur importance pour la suite de l'étude, des échantillons d'huile essentielle de citron ont été analysés par GC-MS afin de valider le choix du citral et du limonène en tant que marqueurs pour l'huile essentielle étudiée.

Parmi les différents solvants de dilution envisagés, le pentane permet de détecter (70) et d'identifier (56) le nombre le plus élevé de composés, représentant 99,3 % de l'aire cumulée de tous les composés présents dans l'huile essentielle. L'abondance de chaque molécule a été exprimée en aire relative des pics (%). Cette méthode suppose que le facteur de réponse du détecteur est identique pour tous les composés, approximation acceptable dans cette approche de validation des marqueurs. Sur les 10 composés les plus abondants de l'huile essentielle, les terpènes non oxygénés représentent 88,7 % de l'aire totale et les terpènes oxygénés, 4,0 %. Le limonène et le citral représentent respectivement 50,7 % et 2,8 % des composés identifiés. La forte proportion du limonène valide dès à présent la pertinence de son choix en tant que marqueur. Le choix du citral comme marqueur adapté des terpènes oxygénés est mis en évidence dans la Figure III-2.a qui montre que ce composé (néral + géranial) représente plus de 48 % de l'ensemble des terpènes oxygénés.

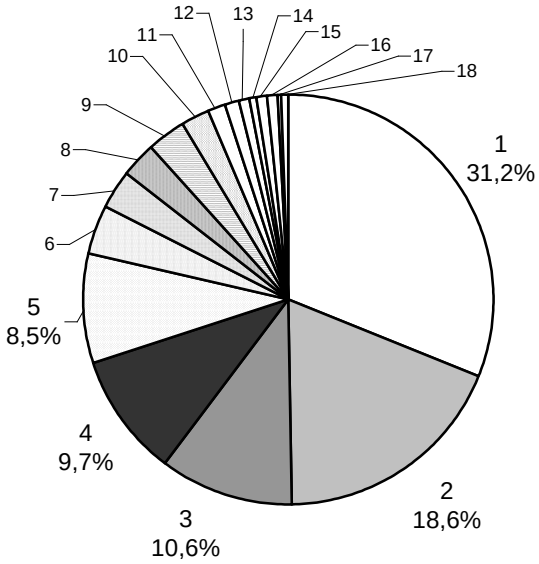
Compte tenu des variations quantitatives habituellement observées, les résultats obtenus dans notre étude sont cohérents avec les valeurs de la littérature. Après avoir dilué de l'huile essentielle de citron au dixième dans de l'hexane, Mondello *et al.* (2003) ont identifié 57 composés par GC-MS. Le limonène représente 66,1 % de l'aire totale des pics et le citral 2,1 %. La Figure III-2.b permet de comparer le profil des monoterpènes oxygénés contenus dans l'huile essentielle de citron de notre étude avec les valeurs de Mondello *et al.* (2003). Dans les deux cas, géranial, néral et acétate de néryle représentent plus de 50 % des monoterpènes oxygénés. Tous les composés représentant plus de 1 % de l'aire des terpènes

oxygénés sont présents à la fois dans notre échantillon et dans ceux analysés par Mondello *et al.* (2003).



(a)

N°	Composé	Aire relative (%)
1	Géranial	29,6
2	Acétate de néryle	19,7
3	Néral	19,3
4	Acétate de géranyle	10,2
5	α-terpinéol	3,9
6	Nonanal	2,6
7	2-nonanol (étalon)	2,6
8	Citronellal	2,2
9	Linalol	2,0
10	Octanal	1,5
11	Décanal	1,3
12	Tétradécanal	1,0
13	Terpinèn-4-ol	0,9
14	Nérol	0,9
15	Acétate de citronellyle	0,8
16	Géraniol	0,6
17	Cis-sabinène hydrate	0,6
18	Pentadécanal	0,3



(b)

N°	Composé	Aire relative (%)
1	Géranial	31,2
2	Néral	18,6
3	Acétate de néryle	10,6
4	Nérol	9,7
5	Acétate de géranyle	8,5
6	α-terpinéol	4,1
7	Octanal	2,9
8	Linalol	2,9
9	Nonanal	2,9
10	Citronellal	2,4
11	Terpinèn-4-ol	1,2
12	Décanal	1,2
13	Cis-sabinène hydrate	0,7
14	Géraniol	0,7
15	Undécanal	0,7
16	Acétate de citronellyle	0,7
17	Citronellol	0,5
18	Périllaldéhyde	0,5

Figure III-2 : Profils des monoterpènes oxygénés contenus dans l'huile essentielle de citron obtenus par analyse GC-MS dans le cas de notre étude (a) et dans la littérature par Mondello *et al.*, 2003 (b).

Cette étude par GC-MS a permis de mettre en évidence la pertinence du choix du limonène et du citral comme marqueurs respectifs des terpènes non oxygénés et oxygénés pour la suite de l'étude.

La première approche envisagée, à savoir l'augmentation de la tension interfaciale par le choix du solvant, pour augmenter la pression critique est analysée dans la publication n°1. Les performances d'un contacteur membranaire muni de fibres creuses (module Liqui-Cel® X30) pour la stabilisation de l'interface et pour les transferts de matière sont évaluées.

1.2. Stabilisation de l'interface dans un contacteur Liqui-Cel® X30 : influence du solvant et des conditions opératoires (Publication n°1)

Titre : *Solvent extraction of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil using a polypropylene membrane contactor (à soumettre au Flavour and Fragrance Journal)*

Traduction de l'abstract :

Dans cette étude, l'utilisation d'un contacteur membranaire pour l'extraction liquide-liquide avec des systèmes à faible tension interfaciale a été évaluée. Un contacteur muni de fibres creuses en polypropylène PP (Liqui-Cel® 2,5 x 8, fibres X30) a été utilisé pour extraire des terpènes oxygénés à haute valeur ajoutée contenus dans des huiles essentielles d'agrumes par des solvants hydro-alcooliques (20 à 66 % v/v). Cette technologie à membrane a été choisie car la tension interfaciale entre les deux fluides est très faible ce qui conduit à des difficultés pour séparer les phases dans les procédés d'extraction liquide-liquide conventionnels. La stabilisation de l'interface entre le solvant hydro-alcoolique et l'huile essentielle d'agrumes au niveau des pores de la membrane s'est avérée difficile (pression critique inférieure à 0,2 bar). Un contrôle précis de la pression transmembranaire a été nécessaire même pour les systèmes à plus haute tension interfaciale grâce à la diminution de la teneur en éthanol du solvant. De plus, des défauts dans la membrane tels que des pores très larges pouvant atteindre 4 µm de diamètre sont aussi responsables des pressions critiques très faibles. L'extrait hydro-alcoolique est resté limpide tout au long de l'extraction. Cette amélioration, réalisée grâce à l'utilisation d'un contacteur membranaire, permet l'intensification du procédé (gain de temps). Des coefficients de transfert de matière jusqu'à $1,08 \times 10^{-6}$ $m.s^{-1}$ ont été obtenus pour le marqueur des terpènes oxygénés avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol. La membrane n'a jamais été responsable de plus de 25 % de la résistance totale au transfert de matière. Nous avons démontré la faisabilité et le potentiel élevé des contacteurs membranaires pour le fractionnement d'huiles essentielles.

Solvent extraction of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil using a polypropylene membrane contactor

A. DUPUY[a], V. ATHES[a]*, J. SCHENK[b], U. JENELTEN[b] and I. SOUCHON[a]

[a] UMR 782 Laboratoire de Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires AgroParistech, INRA
F-78 850 Thiverval Grignon, France

[b] Process Science Group, Corporate R&D Division, Firmenich S.A
La Jonction, Route des Jeunes 1, 1211 Geneva 8, Switzerland

* Corresponding author. Tel.: +33-(0)1-30-81-53-83; Fax: +33-(0)1-30-81-55-97.
E-mail address: vathes@grignon.inra.fr (V. Athes)

Other e-mail addresses: adupuy@grignon.inra.fr, jonas.schenk@firmenich.com, urban.jenelten@firmenich.com, souchon@grignon.inra.fr

Abstract:

In this study, the use of membrane contactors was assessed for the liquid-liquid extraction with low interfacial tension systems. A polypropylene (PP) hollow fiber contactor (Liqui-Cel® 2.5 x 8 with X30 fibers) was used to perform the extraction of highly valuable oxygenated terpenes from citrus essential oils with hydro alcoholic solvents (20-66 % v/v of ethanol). This membrane technology was chosen because the interfacial tension between the two fluids is very low which leads to difficulty in emulsion breakdown in conventional liquid-liquid extraction processes. Stabilizing the interface between the hydro alcoholic solvent and citrus essential oil in membrane pores proved difficult (breakthrough pressure below 0.2 bar). A precise control of the transmembrane pressure was required even for higher interfacial tension systems obtained by decreasing their ethanol content. Moreover, some defects in membrane material as large pores up to 4 µm in diameter were also responsible for the very low breakthrough pressures. The hydro alcoholic extract remained emulsion-free throughout extraction, representing an improvement resulting in process intensification (time saving). High mass transfer coefficients up 1.08 x 10^{-6} m.s^{-1} were obtained for the tracer of oxygenated terpenes and a solvent with 66 % v/v of ethanol. The membrane never represented more than 25 % of the total resistance to mass transfer. We demonstrated the viability and the high potential of using membrane contactors in essential oil fractionation.

Keywords: Citrus essential oil, solvent extraction, membrane contactor

Abbreviations:

A	Counter-current
B	Co-current
EtOH	Ethanol
HA	Hydro alcoholic
PP	Polypropylene
PTFE	Polytetrafluoroethylene

Nomenclature and units:

A	Surface area (m^2)
C	Concentration ($mol.m^{-3}$)
d	Diameter of fibers (m)
ΔP	Transmembrane pressure difference or pressure drop inside the module ($N.m^{-2}$)
K	Overall mass transfer coefficient ($m.s^{-1}$)
k	Local mass transfer coefficient ($m.s^{-1}$)
l	Length of the fibers (m)
P	Liquid-liquid partition coefficient (dimensionless, concentration ratio)
r	Radius of membrane pores (m)
Re	Reynolds number
S	Selectivity
V	Volume (m^3)

Greek symbols

γ	Interfacial tension between liquids ($N.m^{-1}$)
θ	Contact angle between the membrane and the two liquids (°)

Subscripts

c	Critical
eff	Effective
exp	Experimental
i	Relative to solute i
int	Relative to the lumen of the fibers

mb Relative to the membrane

min Minimum

lm Logarithmic mean

out Relative to the outside of the fibers

p Pore

shell Relative to the shell side

f Fibers

Superscripts

eq Equilibrium

1. Introduction

Citrus oil is a cheap source of natural oxygenated terpenes, which are valuable compounds used in cosmetics and in the flavour and fragrance industry. It is a by-product of the juice industry and its annual production amounted to ca. 60 000 tons in 2007[1]. Citrus oils are mainly composed of terpenes with a small percentage of oxygenated terpenoids (aldehydes, esters, alcohols, etc…). Monoterpene hydrocarbons are generally unstable when exposed to light, heat or oxidation and form undesirable components[2]. On the contrary, oxygenated derivatives are more stable and represent a source of molecules which are of great industrial interest in the cosmetic and food fields[3] due to their strong and pleasant olfactive impact.

Several processes have been developed to recover the oxygenated compounds from oil matrices using vacuum distillation[4], adsorption[5], solvent extraction[6] and supercritical fluid extraction[7]. Among these techniques, solvent extraction is a cheap method without thermal degradation of molecules. Ethanol or aqueous solutions of ethanol are the most commonly used in the flavor and fragrance industry for solvent extraction. These liquids are cheap, soluble in aqueous solutions and the solvent extracts can be easily used as ingredients in perfumes or drinks[8].

Conventional liquid-liquid extraction often leads to stable emulsions which require the use of energy-consuming (centrifugation) or time-consuming (decantation) operations to separate the phases. Membrane contactors thus present an interesting alternative for the selective extraction of oxygenated terpenes from citrus essential oils. The principle of this technology lies in the stabilization of the interface between fluids in a porous membrane. The

pores are filled by one of the two immiscible fluids, depending on the hydrophilic or hydrophobic nature of the membrane. The porous material usually does not influence the mass transfer selectivity but affords interface stabilization between both fluids leading to a contact between phases without any dispersion. The viability of membrane contactors has been demonstrated for the extraction of aroma compounds from aqueous solutions as waste water from the food industry[9]. Hollow fiber membrane contactors are widely used because they offer very high specific area. They are competitive compared to conventional techniques when very thin and highly porous membranes are used.

Interface stabilization is a required condition for applying this technology. Assuming that the citrus essential oil is the wetting phase of a hydrophobic membrane, the pressure difference ΔP across the membrane must be high enough to keep the citrus essential oil from leaking into the solvent phase (non-wetting phase), but it must not exceed a limit beyond which the solvent would penetrate the pores of the membrane and get into the essential oil (Fig. 1). The pressure difference on both membrane sides therefore has to be controlled between a minimum value, ΔP_{min}, and a maximum value called critical breakthrough pressure difference, ΔP_c. In practice, with organic membranes the overpressure is commonly set around 0.4 bar[10]. It can be estimated in theory using the Young-Laplace equation[11]. Assuming that pore shape is cylindrical and that all the pores have the same diameter, the Young-Laplace equation is defined by:

$$\Delta P_c = -\frac{2 \times \gamma_{feed/solvent} \times \cos\theta}{r_p} \qquad (1)$$

where ΔP_c is the critical pressure difference over the interface or breakthrough pressure (Pa), $\gamma_{feed/solvent}$ is the interfacial tension between essential oil and solvent ($N.m^{-1}$), θ is the contact angle between the membrane and the two liquids (°) and r_p is the pore radius (m). In the most favorable cases, ΔP_c is above 1 bar and can reach 4 bars[12]. However, the presence of ethanol reduces the breakthrough pressure[13]. The highest breakthrough pressure is desirable to facilitate process control and 0.5 bar seems to be an acceptable target.

Very few examples of membrane separations applied to the fractionation of essential oils have been reported in the literature. Brose *et al.*[14] investigated nonporous hydrophilic membranes (regenerated cellulose) with a hollow fiber geometry to recover oxygenated terpenes into an aqueous solvent containing cyclodextrins. However, this solvent did not produce satisfyingly oxygenated-enriched extracts. Sims *et al.*[15] studied the continuous extraction of orange aroma compounds from liquids with near-critical CO_2 in a polypropylene hollow fiber membrane contactor (PoroCrit®). Auerbach[16] developed a continuous hybrid

membrane process for the enrichment of citrus oils in oxygenated compounds. This author studied three process scenarii: i) dialysis of citrus essential oil against water followed by evaporation to remove oxygenated components from the water, ii) ultrafiltration of an aqueous suspension of raw citrus oil followed by concentration of the aqueous permeate by reverse osmosis and by a final step of dialysis with fresh raw oil to enrich the oxygenate content of the oil and iii) concentration of an aqueous waste stream from a commercial processing plant by reverse osmosis and dialysis. As their objective was to obtain enriched fractions free of solvent residues, they carried out their experiments with water and never investigated mixtures of water and ethanol as stripping solvents.

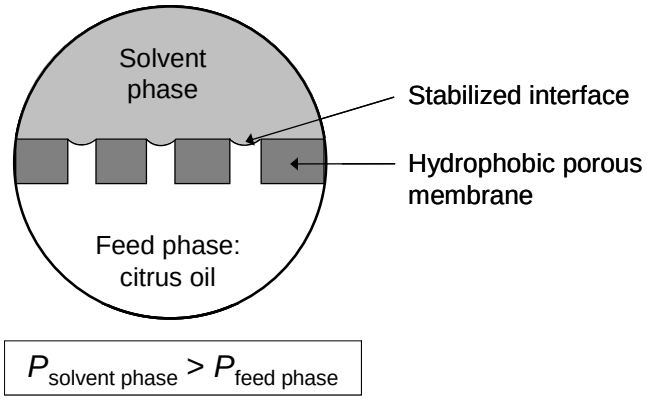


Fig. 1. Principle of solvent-based membrane extraction with the interface between a wetting fluid phase and a non wetting solvent phase in a hydrophobic membrane. *P* refers to the pressure of the considered liquid.

The objective of the present work was to assess the potential of a polypropylene hollow fiber membrane contactor (Liqui-Cel® 2.5 x 8 module with X30 fibers) for the fractionation of citrus essential oils. In order to improve interface stabilization, lower amounts of ethanol in the solvent were used to increase the interfacial tension between the feed phase and the solvent phase. The performances of this membrane contactor were evaluated according to the solvent composition and the operating conditions (co-current and counter-current, position of the feed phase). A resistances-in-series model was used and validated in order to determine the resistances to mass transfer and propose future improvements to the process.

2. Experimental

2.1. Chemicals: aroma compounds, lemon essential oil and solvents

Lemon essential oil was supplied by Firmenich S.A. (Geneva, Switzerland) and stored at -20°C under nitrogen. Pure limonene and citral were also supplied by Firmenich S.A and were employed for calibration and partition coefficient determination. These two compounds were chosen as markers of non-oxygenated monoterpenes for limonene and of oxygenated terpenoids for citral. They are particularly hydrophobic and volatile species. Their main physical properties are reported in Table 1. Citral is composed of a mixture of double bond isomers. The E-isomer is known as geranial and the Z-isomer is known as neral.

Table 1
Properties of limonene and citral

	Limonene	Citral
CAS number	5989-27-5	5392-40-5
Formula	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{16}O$
$LogP_{ow}$[a] at 25°C	4.83 [b]	3.45 [b]
Density at 25°C ($kg.m^{-3}$)	841	888
Diffusion coefficients[c] at 25°C ($m^2.s^{-1}$)		
In lemon essential oil	1.06×10^{-9}	9.64×10^{-10}
In 20 % (v/v) ethanol-water mixture	3.68×10^{-10}	3.36×10^{-10}
In 40 % (v/v) ethanol-water mixture	2.97×10^{-10}	2.71×10^{-10}
In 66 % (v/v) ethanol-water mixture	3.29×10^{-10}	3.00×10^{-10}
In 80 % (v/v) ethanol-water mixture	3.78×10^{-10}	3.45×10^{-10}

[a] Log of the partition coefficient between octanol and water. It is representative of the hydrophobic character of the compound.
[b] Estimated values (EPISuite v1.67, US Environmental Protection Agency)
[c] Diffusion coefficient estimation, based on the Wilke and Chang equation[30].

Absolute ethyl alcohol from Carlo Erba (Rodano, Italy) was mixed with water in various ratios (solvents from 20 to 80 % v/v in ethanol). Other employed solvents were diethylene glycol (Fluka, 98 % purity), 1,2-propanediol (Sigma-Aldrich, 99 % purity) and an ionic liquid: 1-ethyl 3-methylimidazolium méthanesulfonate (BASF, ≥ 95 % purity) were employed as solvents. All the liquids were used as received without any pre-treatment. The main properties of all the solvents used and lemon essential oil are reported in Table 2.

Table 2
Properties of hydro alcoholic (HA) solvents, diethylene glycol, 1,2-propanediol, 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate and lemon essential oil

	Amount of ethanol in the solvents (volume fraction)	Density at 25°C ($kg.m^{-3}$)	Viscosity at 25°C (mPa.s)
HA solvent 1	0.20	973	1.82[a]
HA solvent 2	0.40	944	2.34[a]
HA solvent 3	0.66	890	2.26[a]
HA solvent 4	0.80	855	2.03[a]
Diethylene glycol	-	1 118	-
1,2-propanediol	-	1 036	-
1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate	-	1 244	-
Lemon essential oil	-	849	1.04[b]

[a] Experimental values of Herraez *et al.*[31].
[b] Experimental value determined in the present work using a Contraves Rheomat 115 Couette viscometer with a double-gap cylinder device (1219) over the shear rate range 50–1200 s^{-1}.

2.2. Interfacial tension and contact angle measurements

The interfacial tension between lemon essential oil and solvents was measured at 25°C using a Drop Shape Analyser DSA100-MR2 from Krüss (Palaiseau, France) with a curved needle (NE1, d_{out} = 1.455 mm). For each case, at least 5 pendant drops between 20 and 40 µL were measured. A small tank (about 10 cm^3) was filled with the chosen solvent and a droplet of lemon essential oil was poured inside the solvent using a curved needle. Interfacial tension was calculated using an algorithm based on the Laplace theory.

Contact angle measurement is a traditional method to describe material hydrophobicity. The contact angle made by a liquid droplet deposited onto the surface of a smooth solid will have a value higher than 90° if there is low affinity between liquid and solid, and lower than 90° in case of affinity. Measurements were performed in air or in lemon essential oil on polypropylene (PP) plates purchased from Goodfellow (Lille, France). Before measurements, the surfaces were cleaned by being soaked in a detergent solution (RBS at 2 % in water at 50°C) for 10 minutes. Surfaces were rinsed by 5 immersion steps (5 min each) in tap-water at 50°C, then washed 5 times with Milli-Q water (Molsheim, France) at 20°C for 5 minutes.

At least 5 droplets of water, solvents between 20 and 80 % v/v of ethanol and lemon essential oil were performed on dense PP in air and at least 3 droplets of solvents between 20 and 66 % v/v of ethanol immersed in lemon essential were deposited on PP at 25°C using the DSA100-MR2. Contact angles were calculated by means of a computerized image analyzer.

2. 3. Membrane-based solvent extraction experiments

2.3.1. Membrane contactor

A cross-flow hollow fiber module Liqui-Cel Extraflow® 2.5 x 8 from Membrana (Charlotte, USA), made of polypropylene Celgard X30 hollow fibers, was used. Its main characteristics are given in Table 3. The extractions were carried out using the module in counter-current and co-current configurations, with the feed phase (lemon essential oil) inside the lumen of the fibers and the solvent phase in the shell side. The opposite location in the lumen or shell side of phases was also investigated. Further details on liquid flowing in both fiber and shell side of the hollow fiber module have already been published by Bocquet *et al.*[17].

Table 3
Main characteristics of the Liqui-Cel Extraflow® 2.5 x 8 hollow fiber module (X30 fibers)

Liqui-Cel® 2.5 x 8 module		
External dimensions (diameter×length)	mm	77×255
Internal dimensions (diameter×length)	mm	54×203
Type of housing		Polyethylene
External surface (A_{out})	m²	1.4
Internal surface (A_{int})	m²	1.1
X30 hollow fibers		
Number of fibers	approx.	10 000
Material		Polypropylene
Effective length (l_{eff})	mm	146
Total length	mm	203
Internal diameter (d_{int})	µm	240
External diameter (d_{out})	µm	300
Thickness	µm	30
Average pore diameter ($2.r_p$)	µm	0.03
Maximum pore diameter	µm	4[a]
Porosity		40 %
Tortuosity		2[b]

[a] Value from the literature[21], obtained by bubble point method
[b] Estimation from the literature[28]

2.3.2. Experimental set-up

Pilot-scale extractions were carried out at 25 ± 1°C for 45 minutes with equipment shown in Fig. 2.

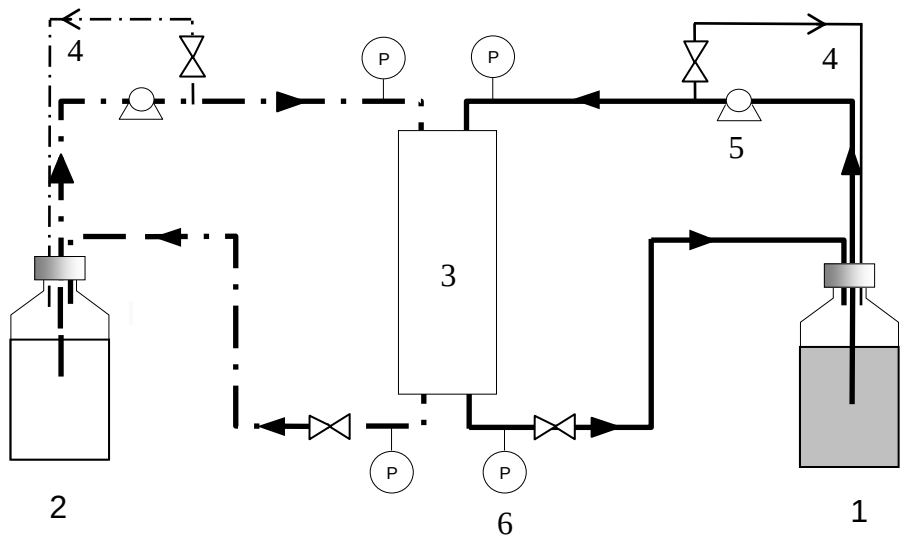


Fig. 2. Schematic view of the pilot-scale extraction device for membrane-based solvent extraction in co-current configuration: (1) feed phase reservoir; (2) solvent phase reservoir; (3) hollow fiber module; (4) by-pass; (5) pump and (6) manometer.

- The volumetric flow rates of the lemon essential oil in the lumen of the fibers were about 1 $L.min^{-1}$; values for each experiment are reported in Table 4. The volume of the feed phase was 1 L for each extraction.
- The solvent phase consisted of a 2.5 L mixture of ethanol and water with the amount of ethanol varying from 20 % to 66 % v/v at volumetric flow rates of about 1 $L.min^{-1}$.
- Both phases were totally recycled into their respective feed reservoirs.
- Both phases were regularly sampled and analyzed by gas chromatography in order to monitor mass transfers. The volumes taken were small enough to consider that the volume of each solution remains constant throughout the experiment.

The experimental set-up used in this study has already been described in a previous paper[18].

2.3.3. Experimental trials

A set of experiments was carried out using a solvent containing between 20 and 66 % v/v of ethanol (experiments 1, 2 and 3) in a counter-current configuration with the feed flowing in the fibers. In order to increase the breakthrough pressure ΔP_c by the means of interfacial tension between liquids and operating conditions without impacting too much extraction yields, only the solvent with 40 % v/v of ethanol was then investigated. In experiments 2 and 4, the influence of the position of the feed (fibers/shell) was studied. In experiment 5, the co-current configuration was considered. All these data are reported in Table 4.

Table 4
Experimental conditions of liquid-liquid membrane solvent extractions with the Liqui-Cel® 2.5 x 8 hollow fiber module with X30 fibers at 25°C

Experiments	1[a]	2	3[a]	4	5[a]
% ethanol in the solvent (v/v)	66	40	20	40	40
Position of the feed phase	Fibers	Fibers	Fibers	Shell side	Fibers
Configuration (counter-current = A, co-current = B)	A	A	A	A	B
Mass flow rate in the fibers ($g.min^{-1}$)	948	1161	945	1059	948
Re in the fibers	8.19	10.03	8.09	4.08	8.19
Mass flow rate in the shell side ($g.min^{-1}$)	1111	924	1098	1068	1110
Re in the shell side	1.04	0.84	1.40	2.17	1
Maximum transmembrane pressure (bar)	0.20	0.16	0.15	0.19	0.07

[a] These experiments were performed at least 2 times in order to assess extraction repeatability.

2.4. Determining partition coefficients of citral and limonene between lemon essential oil and extracting solvents

A known volume of pure lemon essential oil containing citral at different concentration levels (from 2.6 % to 4 % w/w) was carefully poured over a known volume of solvent (20 to 80 % v/v of ethanol) into a separatory funnel. The range of citral concentration was close to the concentration levels implemented in the extraction experiments. The investigated feed to solvent ratio was 1/2.5 in volume. Concentration of solutes in the solvent was measured after a 24 h and a 72 h equilibrium period at 25 ± 1°C. After 24 h, extraction yield was 6 % lower than extraction yield after the 72 h period. This more satisfactory 72 h settlement time was applied for all the separatory funnels. Solvent and feed phases were carefully sampled and analysed by gas chromatography. Three repetitions were made for each condition.

2.5. Analytical methods

2.5.1. Gas chromatography

Extracting solvent samples were analyzed by gas chromatography using a Hewlett Packard 6890 chromatograph equipped with an automatic sampler, a flame ionization detector (FID) and an Agilent 19095N-123 HP-INNOWAX Polyethylene semi-capillary column with a polar stationary phase (30 m × 0.53 mm i.d., 1 µm film thickness). Column temperature was

held at 60°C for 5 minutes, then heated to 165°C at 10°C/min, then kept at 165°C for 1 minute, then heated to 230°C at 20°C/min and then kept at 230°C for 2 minutes. The injection was performed at 250°C in the split-less mode, the injection volume was 2 µL with helium as carrier gas at a flow rate of 5.7 $mL.min^{-1}$. The samples containing more than 50 % v/v of ethanol were diluted 10 times with a hydro alcoholic solvent of the same composition as the sample. To every sample, an internal standard solution containing 2-nonanol in pure ethanol at a level of 50 ppm (w/w) was added (ratio 1/1 in volume). Calibration curves for citral and limonene were produced for each solvent used.

Lemon essential oil samples were analyzed by gas chromatography using a Hewlett Packard 6890 chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a Restek 13105 RT-BetaDEX-sm capillary column of intermediate polarity (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness). This chiral column is very well adapted to the analysis of essential oils. The procedure was the same as that previously reported for the INNOWAX column except that 1 µL of diluted sample was injected (helium flow rate of 2.2 $mL.min^{-1}$). Before analysis, samples were diluted 100 times in pure ethanol and the same internal standard solution was added (ratio 1/1 in volume).

For citral analysis, two peaks were obtained on chromatograms because of the two isomers (neral and geranial). We added up the peaks areas of neral and geranial in all chromatograms to determine citral concentration.

2.5.2. Water content analysis in lemon essential oil

In order to determine solvent losses in lemon essential oil after membrane-based solvent extraction, water content was measured by the Karl Fischer titration method using a Metrohom KF 756 apparatus (Herisau, Switzerland). 250 mg of lemon essential oil were mixed with 10 mL of dry methanol for 30 minutes and titrated with Riedel-de-Haen reagent (Seelze, Germany) until the end point was reached.

2.5.3. Determination of ethanol content in the solvent

The HPLC instrumentation set-up used for the determination of ethanol content in the solvent consisted of a 717+ Waters injector (Waters, USA) and an ion exchange (H^+) column (Aminex HPX-87-H, Biorad, USA). The mobile phase was a solution of H_2SO_4 at 0.01 N with of flow rate of 0.6 $mL.min^{-1}$. The detection of ethanol was performed at appropriate wavelengths by a W410 refractometer (Waters, USA) and quantification was based on the integration of peak area by the software Empower 2. Before injection, the samples were

diluted 50 times in water and an internal standard solution containing propionic acid (1 $g.L^{-1}$ in water) was added with a 1/1 ratio in volume. Quantitative determination of the ethanol content was done by using calibration curves.

3. Results and discussion

3.1. Interface stabilization in Liqui-Cel® membrane contactors

3.1.1. Limitation of the breakthrough pressure ΔP_c

In order to prevent the dispersion of one phase into another in membrane contactors, a slight overpressure must be applied on the non-wetting phase, while not exceeding the breakthrough pressure (see Eq. (1)). In other words, the transmembrane pressure ΔP has to be controlled within the range $0 < \Delta P < \Delta P_c$ with $\Delta P = P_{non\text{-}wetting\ phase} - P_{wetting\ phase}$. For an industrial application of the process, the minimum recommended ΔP_c is about 0.5 bar. Below this value, the control of transmembrane pressure to ensure a stable interface reveals to be very difficult.

The determination of the wetting phase was performed by contact angle measurements on dense polypropylene in air at 25°C. Sessile drops led to contact angle values on polypropylene of 46° ± 1 for the solvent with 66 % v/v of ethanol and of 10° ± 3 for lemon essential oil. It appears that both phases are likely to penetrate membrane pores ($\theta < 90°$). However, the contact angle for lemon essential oil is lower which means that this fluid is the wetting phase because it shows the highest affinity for the membrane material. This competition between the two liquids for filling membrane pores may lead to lower breakthrough pressures than for conventional aqueous/organic systems.

The experiment n°1 (Table 4) was carried out with the lemon essential oil in the fibers in a counter-current configuration with a solvent containing 66 % v/v of ethanol which is commonly employed at industrial scale for dispersive liquid-liquid extractions. An overpressure as slight as possible was applied on the solvent side (non wetting phase). The solvent remained limpid throughout the extraction but the feed phase became cloudy after a few minutes meaning that drops of solvent got across the membrane and that the breakthrough pressure ΔP_c was exceeded. Consequently, the breakthrough pressure ΔP_c of the system was extremely low and inferior to 0.2 bar.

Beside the relatively high affinity of the solvent phase for the membrane material, the interfacial tension between the two liquids was measured at 25°C and a very low value of

2.9 ± 0.1 mN.m^{-1} was obtained compared to conventional aqueous/organic systems such as $\gamma_{water/cyclohexane}$ = 48 mN.m^{-1} at 21°C[19]. As the breakthrough pressure depends on the interfacial tension according to the Young-Laplace equation, this result confirmed that interface stabilization for the studied system was particularly challenging.

3.1.2. Increasing the breakthrough pressure by the choice of the solvent

To obtain a higher breakthrough pressure, a small pore size r_p, a large interfacial tension $\gamma_{citrus\ oil/solvent}$ and a low affinity between the non-wetting phase and the membrane are sought (Eq. (1)). Average pore diameter of the polypropylene membrane (X30 fibers) is about 30 nm which is the smallest pore size commercially available for this kind of porous hollow-fiber membrane contactors. The only parameter that one can play with is therefore the interfacial tension and the affinity between the non-wetting phase and the membrane material by the choice of the solvent.

In order to increase the interfacial tension between fluids, we decreased the amount of ethanol in the solvent. Solutions with 40 and 20 % v/v of ethanol led to substantially higher interfacial tension values of 6.2 ± 0.3 and 9.3 ± 0.1 mN.m^{-1} at 25°C, respectively. However, these interfacial tension values were still very low. Consequently, we also investigated non hydro alcoholic solvents[20] which demonstrated satisfying extraction yields for another oxygenated terpene (linalool). Lemon essential oil/solvents interfacial tensions with diethylene glycol, 1,2-propanediol and 1-ethyl 3-methylimidazolium méthanesulfonate as solvents only reached 3.9 ± 0.1, 3.6 ± 0.1 and 1.2 ± 0.1 mN.m^{-1}, respectively. These values were lower than the interfacial tension between lemon essential oil and a solvent with 40 % v/v of ethanol; these non hydro alcoholic solvents were therefore not further studied.

The second approach to increase breakthrough pressures ΔP_c was to decrease the affinity between the non-wetting phase and the membrane material. Contact angle measurements were performed on dense PP in air with solvents containing 20 and 40 % v/v of ethanol and values of 84° ± 1 and 62° ± 2 were obtained, respectively. The results demonstrated that the decrease of ethanol content in the solvent made possible both increase interfacial tension by a factor between 2.1 and 3.2 and increase the contact angle values (i.e. decrease the affinity) between 16 and 38°.

In Table 4, the maximum transmembrane pressure inside the contactor was reported for solvents containing between 20 and 40 % v/v of ethanol (experiments 2-5). The measured values ranged from 0.15 to 0.19 bar for the counter-current configuration and 0.07 bar in co-current. Even with these very small values, the feed phase became cloudy after a few

minutes of extraction meaning that drops of solvent passed across the membrane and that breakthrough pressure ΔP_c was exceeded. The final water content in lemon essential oil was measured by Karl-Fischer titration and ranged between 4.8 and 9.5 % whereas no water was detected before extraction. Consequently, the lemon essential oil contained between 7.2 and 14.2 % of hydro alcoholic solvent after extraction. However, the amount of ethanol in the solvent, regularly sampled during the extraction and measured by HPLC, remained constant. The fact that the solvent remained limpid merits to be underlined as a very satisfying result of this work. It allows the study of its composition to assess mass transfer performance of the Liqui-Cel® module.

3.1.3. Calculated breakthrough pressures with the Young-Laplace equation

By using the interfacial tension and contact angle measurements of hydro alcoholic droplets on polypropylene immersed in lemon essential oil (Table 5), we calculated the breakthrough pressures with the Young-Laplace equation. With an average pore diameter of 30 nm, the ΔP_c values were 2.8, 1.9 and 0.8 bar, for solvents containing 20, 40 and 66 % v/v of ethanol, respectively. Experimental breakthrough pressures ΔP_c (< 0.2 bar) were much lower than the calculated ones.

Table 5
Determination of the breakthrough pressures according to the ethanol content in the solvent for a Liqui-Cel® X30 module using the Young-Laplace equation for lemon essential oil/hydro alcoholic solvent systems at 25°C.

Amount of ethanol in the solvent (%, v/v)	20	40	66
Lemon essential oil/solvent interfacial tension ($mN.m^{-1}$)	9.30 ± 0.1	6.20 ± 0.3	2.90 ± 0.1
Contact angle of the solvent in lemon oil on dense PP (°)	152.8 ± 4.1	153.8 ± 3.1	146.0 ± 4.3
Calculated breakthrough pressure ΔP_c (bar) for the average pore diameter of 30 nm	2.8	1.9	0.8
Calculated breakthrough pressure ΔP_c (bar) for a maximum pore diameter of 4 µm[a]	0.021	0.014	0.006

[a] Value from the literature[21], obtained by bubble point method

A relevant hypothesis to explain these extremely low experimental ΔP_c values is the presence of some big pores in the membrane. The Young-Laplace equation, defined for cylindrical pores with a uniform pore size in (Eq. (1)), depends on the maximum pore size for membranes with a pore size distribution. This maximum diameter can be measured by the bubble point method and a value of 4 µm was obtained in the literature[21]. By using this value in the Young-Laplace equation, calculated breakthrough pressures were 0.021, 0.014 and

0.006 bar for the solvents containing 20, 40 and 66 % of ethanol, respectively (Table 5). The very low breakthrough pressures obtained with the Young-Laplace equation taking into account the pore size distribution were in good agreement with the experimental observation which led to breakthrough pressures inferior to 0.07 bar for solvents with 40 % v/v of ethanol.

In conclusion, big pores with a diameter up to 4 µm could be responsible for the very low breakthrough pressures observed in Liqui-Cel® modules for the studied systems. Consequently, two approaches related to the membrane could lead to increase ΔP_c: firstly, the use of PP hollow fibers with a narrow pore size distribution and maximum pore diameter below 50 nm, and secondly, the decrease of membrane material affinity for the non-wetting phase by using more hydrophobic materials, such as polytetrafluoroethylene (PTFE)[22] or modified ceramic membranes[23].

Although breakthrough pressures for the lemon essential oil/hydro alcoholic systems turned out to be very low (< 0.07 bar) and membrane-based extraction suffered from solvent losses, the hydro alcoholic extract remained limpid during the extraction. Consequently, the analysis of mass transfer into the hydro alcoholic solutions in order to assess the potential of membrane contactors as mass transfer device was possible. First, the influence on mass transfer, of the decrease of ethanol content in the solvent, which leads to higher interfacial tensions and a more robust interface stabilization, was investigated. Then, the influence of operating conditions which could potentially modify the breakthrough pressure values (location of the phases and co-current configuration) were studied.

3.2. Mass transfer in membrane contactors

3.2.1. Influence of ethanol content in the solvent on extraction kinetics

The experiments 1-3 (Table 4) were performed with solvents containing between 20 and 66 % v/v of ethanol, in a counter-current configuration with the lemon essential oil flowing in the fibers. In order to assess mass transfer performances, citral was used as a marker for the oxygenated terpenes (citral amounts to 2.77 % of lemon essential oil and 61.28 % of the whole oxygenated compounds[24]) and limonene, the major compound in citrus essential oils (69.64 % in lemon essential oil[24]) as the marker for non-oxygenated terpenes.

The results of experiments 1, 2 and 3 are reported in Figure 3, which shows the evolution of citral and limonene concentrations (in ppm, $mg.kg^{-1}$) in the stripping solution along the time of the experiment. The equilibrium was reached in less than 20 minutes for

citral and 10 minutes for limonene. We noticed that the solvent with the highest ethanol content presented the highest extraction capacity, i.e. the highest citral (2 750 ppm) and limonene concentrations (more than 7 000 ppm) at equilibrium. The solvents with 20 to 40 % v/v of ethanol led to less concentrated extracts containing less than 300 ppm of citral and 200 ppm of limonene at equilibrium. However, the ratio citral/limonene (i.e. the proportion of oxygenated terpenes in the extract) was higher for solvents with low amounts of ethanol with values of 0.4, 1.4 and 3.6 for solvents containing 66, 40 and 20 % v/v of ethanol, respectively.

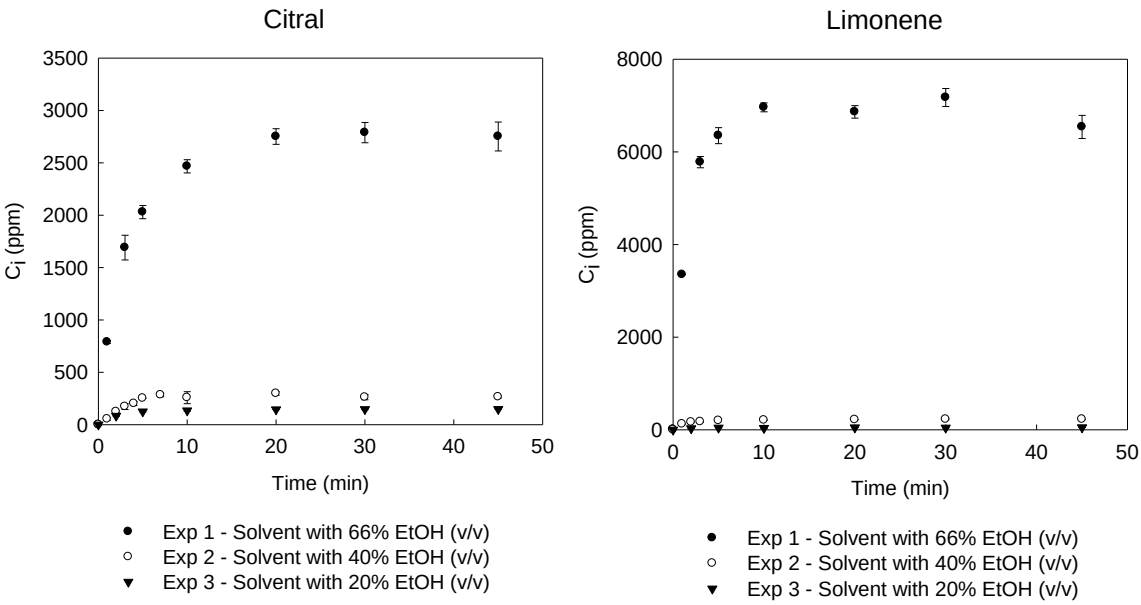


Fig. 3. Citral and Limonene concentrations in solvent phase (ppm, $mg.kg^{-1}$) versus time (min) for liquid-liquid extractions 1-3. The solvents contain 66, 40 and 20 % v/v of ethanol in experiments 1, 2 and 3, respectively. Operating conditions: Liqui-Cel® 2.5×8 with X30 fibers, 25°C, counter-current configuration, feed in the fibers, solvent inside the shell, recirculation mode and flow rates of about 1 $L.min^{-1}$.

3.2.2. Influence of the composition of the solvent on partition coefficients and selectivity of extraction

The partition coefficients of citral and limonene and the selectivity of extraction were measured with a higher accuracy by using separatory funnels instead of membrane contactors with phases at equilibrium. The partition coefficient P_i of the solute i between the feed phase and the solvent phase can be expressed as the ratio of solute concentrations between two immiscible or partially immiscible phases at equilibrium (C_i^{eq}). It is defined by Eq. (2):

$$P_i = \frac{C^{eq}_{i\,solvent}}{C^{eq}_{i\,feed}} \qquad (2)$$

When the solute i is present at very low concentrations in each phase, infinite dilution conditions (no interaction between solute molecules) are fulfilled. In this case, partition

coefficients are independent of solute concentration and can be considered as constant for a given range of concentration[11].

The selectivity S of the extraction in favor of citral compared to limonene can be defined by Eq. (3):

$$S = \frac{C^{eq}_{citral,\,solvent} / C^{eq}_{citral,\,feed}}{C^{eq}_{limonene,solvent} / C^{eq}_{limonene,feed}} = \frac{P_{citral}}{P_{limonene}} \quad (3)$$

In our study, selectivity represents the effectiveness of the chosen solvent for separating citrus essential oil into oxygenated and non-oxygenated fractions.

The results of partition coefficients for citral and limonene between lemon essential oil and extracting solvents at 25°C are shown in Fig. 4. We checked that the partition coefficients of citral remained constant within the concentration range (2.6 – 4 % w/w of citral in the lemon essential oil). As expected, the partition coefficient of citral and limonene increased when the fraction of ethanol in the hydro alcoholic solvent was increased (Fig. 4). In all cases, values for limonene were lower than those of citral. This difference is due to the difference in hydrophobicity between citral (logP = 3.45) and limonene (logP = 4.83). In other words, limonene is more hydrophobic than citral and is therefore less extracted by hydro alcoholic solvents.

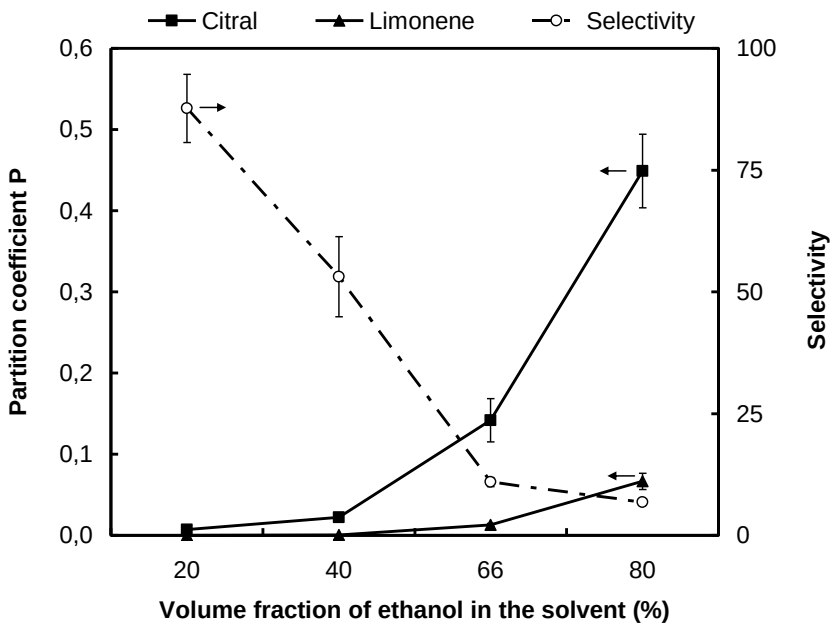


Fig. 4. Partition coefficients P of citral and limonene between hydro alcoholic solvents with 20-80 % v/v of ethanol and lemon essential oil and selectivity of extraction (25°C, ratio feed/solvent: 1/2.5 in volume).

The partition coefficients observed here are lower than 1, meaning that a large excess of hydro alcoholic solvent is necessary to achieve decent extraction yield. By extrapolating the results obtained with the 1/2.5 oil/solvent ratio in volume, we demonstrated that 141, 45, 8.7 and 4.3 L of solvents with 20, 40, 66 and 80 % v/v of ethanol, respectively, were needed to extract 90 % of citral from lemon essential oil. Usually, in selective recovery of aroma compounds, partition coefficients are higher than 1. For instance, Pierre *et al.*[25] obtained hexane/water partition coefficients between 58 and 560 for hydrophobic aroma compounds such as dimethyldisulfide, dimethyltrisulfide or S-methylthiobutanoate at 25°C. However, hydro alcoholic solvents are very commonly used for the selective extraction of oxygenated terpenes from citrus oil in industrial applications because they are food grade and very cheap. Other promising solvents have been investigated in the literature[20] but the highest partition coefficient values for another oxygenated terpene (linalool) were close to 1.

The selectivity of mass transfer, defined as the ratio between the partition coefficients of citral and limonene, is the highest for solvents containing 20 or 40 % v/v of ethanol. However, for these solvents the partition coefficients of citral and limonene are very low (< 0.0236). Selectivities for intermediate solvents are 53 and 11 for mixtures with 40 and 66 % v/v of ethanol, respectively.

The same equilibrium concentrations were measured in separatory funnels after 72 h and in the hollow fiber device after 20 minutes, which confirms the assumption that the membrane has no influence on partition coefficients.

3.2.3. Influence of ethanol content on experimental mass transfer coefficients

In addition to being the key factor for extraction efficiency and selectivity, partitioning has a significant influence on the mass transfer rate. This statement is revealed by the mass transfer coefficient values. To determine experimental overall mass transfer coefficients K_{exp}, we used a method established for co-current and counter-current with total recycling of both feed and solvent phases involving mass balances on different parts of the system[26]. We found that the variation coefficient of $K_{exp,\ citral}$ was inferior to 16 %. For experiments 1-3, the citral mass transfer coefficients K_{exp} ranged from 7.3×10^{-8} to 1.1×10^{-6} m.s^{-1} (Table 6). These values are more than two orders of magnitude lower than those given in the literature. For instance, Pierre *et al.*[18] extracted 3 sulfur aroma compounds (dimethyldisulfide, dimethyltrisulfide and S-methyl thiobutanoate) from aqueous solutions into n-hexane with mass transfer coefficients between 5×10^{-6} to 3×10^{-5} m.s^{-1} for partition coefficients between 92 and 565.

Table 6
Determination of experimental mass transfer coefficients K_{exp} of citral and limonene for liquid-liquid extraction experiments 1-5, using a Liqui-Cel® 2.5 x 8 hollow fiber module with X30 fibers

Experiment	Experimental mass transfer coefficients K (10^{-7} m.s^{-1})	
	Citral	Limonene
1	10.8	1.40
2	0.945	0.045
3	0.727	0.0052
4	0.309	0.031
5	0.636	0.041

As shown in Table 6, the higher the solvent/feed partition coefficient, the higher the value of K_{exp} whatever the solvent employed. For citral, K_{exp} for experiment 1 (P_{citral} = 0.15) was more than 10 folds higher than in experiment 3 (P_{citral} = 4.8×10^{-3}). The same tendency was observed for limonene. This trend is in good agreement with the results found in the literature, showing that partition coefficients have been identified as the main physicochemical property impacting mass transfer[9].

In conclusion, this approach highlighted that lowering the ethanol content in the solvent did not only increase the interfacial tension but also had a strong influence on the partition coefficients, the selectivity of extraction and the mass transfer coefficients. By using a solvent with 40 % instead of 66 % v/v of ethanol, the interfacial tension was increased by a factor of 2.1, the selectivity of extraction by 5.3 whereas the partition coefficients of citral and limonene were divided by a factor of 6.4 and 33.3, respectively. Consequently, the increase of the breakthrough pressure by lowering the ethanol content of the solvent could be a limited solution mainly because of the smallest extraction capacity of the solvent leading to higher amounts of ethanol and water to eliminate for the concentration of the extract.

The other approach to increase the breakthrough pressure was to modify operating conditions. Consequently, we aimed at increasing the breakthrough pressure ΔP_c by reversing the location of the feed phase in the module (shell side instead of the lumen of fibers) and by using the co-current configuration. The influence of these changes in the operating conditions on mass transfer performance was also studied.

3.2.4. Influence of the configuration "feed in the fibers or in the shell side"

To find a compromise between interface stabilization and mass transfer performances, the extraction was performed with a solvent containing 40 % v/v of ethanol. In the previous

configuration (feed in the fibers), the pores of the membrane were filled with lemon oil and the interface between the fluids was located at the outer side of the fibers because the lemon oil was the wetting phase. Consequently, the maximum membrane area was available for mass transfer (A_{out} = 1.4 m²). On the contrary, if the feed is circulated in the shell side, the interface membrane area is smaller (A_{int} = 1.1 m²). However, this configuration may be an advantage for interface stabilization because local overpressures that could occur in the shell side leading to solvent displacement through the membrane are avoided. Unfortunately, we could not notice any increase in ΔP_c by using the reverse configuration.

According to Figure 5, no influence on mass transfer was observed by flowing the feed phase in the shell side instead of in the fibers. The best extraction kinetics was observed with the "feed in the fibers" configuration. For citral, K_{exp} decreased slightly from 0.945×10^{-7} m.s^{-1} when the solvent was pumped in the shell side to 0.309×10^{-7} m.s^{-1} when the solvent was circulated inside the fibers (Table 6). The same tendency was also observed for limonene. We expected slightly higher mass transfer coefficients because the Re number for the solvent was higher when the solvent flowed inside the fibers (4.1 instead of 0.83 in Table 4). However, these hydrodynamic conditions were too similar and only a slight difference in mass transfer coefficients (less than one order of magnitude) was observed.

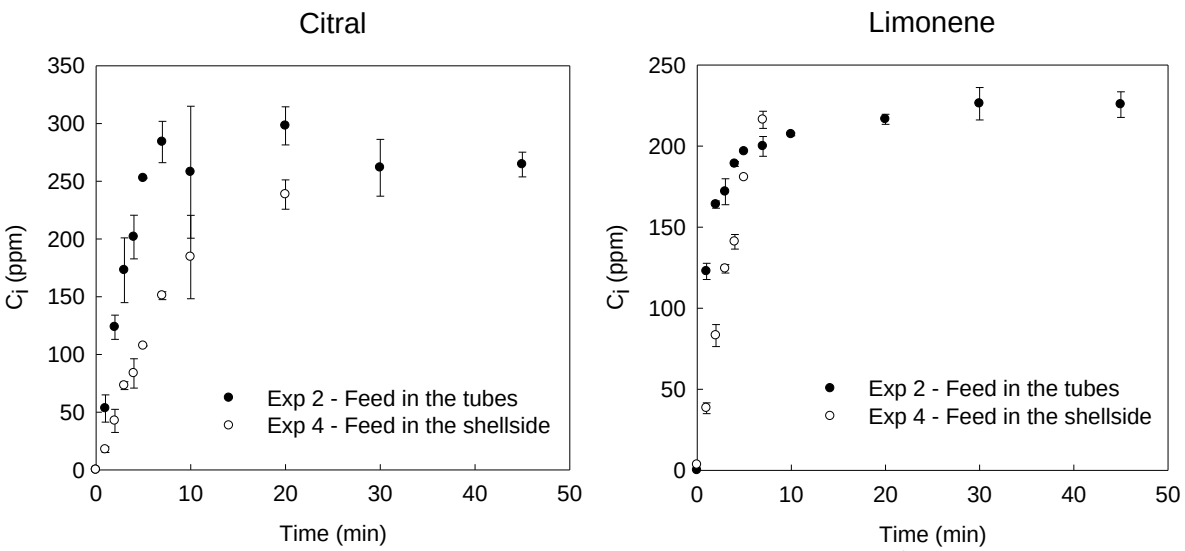


Fig. 5. Citral and Limonene concentrations in solvent phase (ppm, mg.kg^{-1}) versus time (min) for liquid-liquid extractions 2 and 4. The feed phase was flowing inside the fibers for experiment 2 and in the shell side for experiment 4. Operating conditions: Liqui-Cel® 2.5×8 with X30 fibers, solvent with 40 % v/v of ethanol, 25°C, counter-current configuration, recirculation mode and flow rates of about 1 L.min^{-1}.

3.2.5. Influence of the circulation mode co-current/counter-current

In co-current mode, pressure drops at both solvent and feed sides are aligned in the same direction, which makes control of the pressure difference through the porous membrane wall easier. Although in theory less efficient than the counter-current mode, it features a higher operational stability. Concerning interface stabilization, smaller transmembrane pressure values were reached (0.07 bar) using co-current configuration compared to counter-current. However, this value still slightly exceeded the breakthrough pressure of the system.

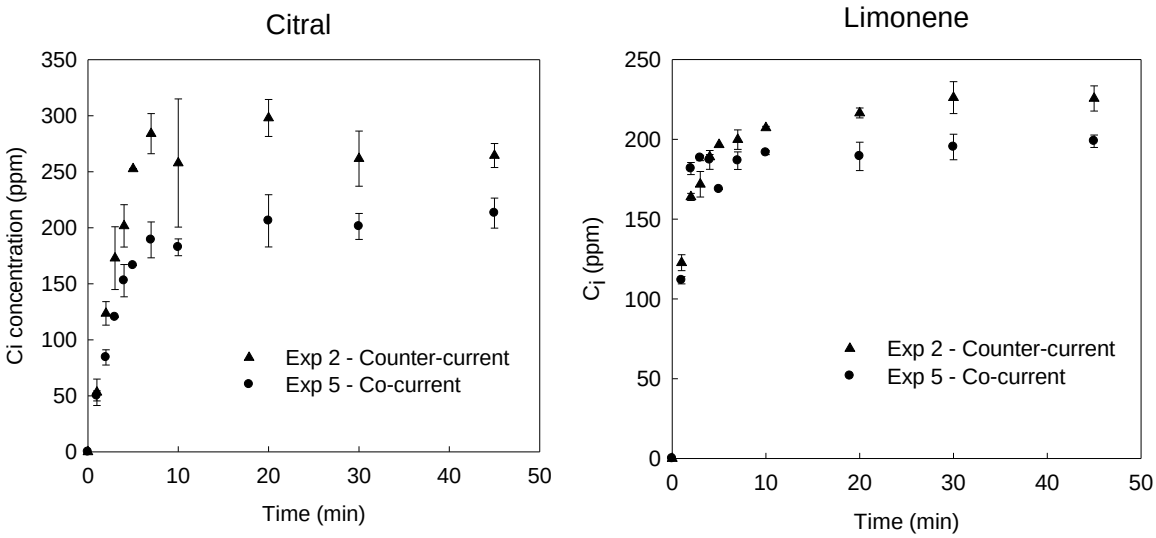


Fig. 6. Citral and Limonene concentrations in solvent phase (ppm, $mg.kg^{-1}$) versus time (min) for liquid-liquid extractions 2 and 5. Experiment 2 was performed in a counter-current configuration whereas experiment 5 was carried out in a co-current mode. Operating conditions: Liqui-Cel® 2.5×8 with X30 fibers, solvent with 40 % v/v of ethanol, 25°C, feed in the fibers, solvent inside the shell, recirculation mode and flow rates of about 1 $L.min^{-1}$

According to Fig. 6, the extraction kinetics of citral and limonene were very close for the counter-current and co-current configurations. Comparison of K_{exp} for citral and limonene gave slightly lower results for the co-current mode (Table 6). For citral, it amounted to 0.636×10^{-7} $m.s^{-1}$ whereas 0.945×10^{-7} $m.s^{-1}$ had been obtained for counter-current mode. This tendency is in good agreement with the literature[27]. For citral extraction kinetics, the extracted amount after 20 minutes was slightly lower than for the co-current mode (Fig. 6), which means that thermodynamic equilibrium was not exactly the same between experiments (264 ± 10 and 213 ± 13 ppm of citral in solvent phase at 45 minutes for experiment 2 in counter-current and experiment 5 in co-current, respectively). The differences of equilibrium state could be due to the modification of the physico-chemical properties of the feed phase during extraction. As a small volume of solvent passed across the membrane, the properties of the feed phase probably changed, influencing the partitioning of citral. As a result, the partition coefficient of citral between the two phases may have been modified. A slight

decrease of the partition coefficient of citral (about 15 %) combined with the dilution effect experimentally observed of the feed phase (Karl Fischer titration) may explain the differences for the final concentration of citral in the hydro alcoholic extracts.

3.2.6. Analysis of mass transfer using a resistances-in-series model

A resistances-in-series model is widely used to predict the overall mass transfer coefficient K. This approach based on local mass transfer coefficients k makes possible calculate the contribution of each resistance to mass transfer; in the membrane and in the two liquid boundary layers. This model is very widespread in mass transfer analysis and its validity in membrane-based solvent extraction has been demonstrated[28].

When the feed phase flows inside the fibers of a hydrophobic membrane and the solvent flows in the shell side, the overall mass transfer coefficient $K_{lemon\ oil,\ feed}$ in the feed phase is expressed by Eq. (4):

$$\frac{1}{K_{lemon\,oil,feed} \cdot d_{f,out}} = \frac{1}{k_{fibers} \cdot d_{f,int}} + \frac{1}{k_{mb(lemon\,oil)} \cdot d_{lm}} + \frac{1}{k_{shell} \cdot d_{f,out} \cdot P_i} \qquad (4)$$

Where K is the overall mass transfer coefficient (reference phase: feed phase) ($m.s^{-1}$), k_{fibers} and k_{shell} are the local mass transfer coefficients relative to the internal or external boundary layers of the fibers and $k_{mb\ (lemon\ oil)}$ the local mass transfer coefficient in the membrane filled with lemon oil ($m.s^{-1}$); $d_{f,int}$ and $d_{f,out}$ are the internal and external fiber diameters, respectively and d_{lm} their logarithmic mean value (m).

We used correlations from the literature to determine the local mass transfer coefficients[18, 29]. While the determination of local mass transfer coefficients is well-known for the fibers and the membrane, for the shell side a large number of correlations can be found. By using the correlation proposed by Schöner *et al.*[29], experimental and calculated mass transfer coefficients were in good agreement (10.7×10^{-7}, 1.63×10^{-7}, $1.03\times10^{-7} m.s^{-1}$ for $K_{citral\ (calculated)}$ for experiments 1, 2 and 3, respectively).

In all cases, the main resistance was associated with the solvent phase boundary layer (67.9-96.7 % for citral and more than 96.3 % for limonene). The membrane resistance was never the limiting step (2.2-23.2 % for citral and less than 3.5 % for limonene). In the literature, for low values of partition coefficients, the membrane is very often the limiting step. For instance, Baudot *et al.*[10] showed that the oil-filled membrane acts merely at a barrier for the compounds with a partition coefficient below 20. In our study, the solute diffusivities are of the same order of magnitude in the feed and solvent phases (Table 1) and the lemon

essential oil fill membrane pores contributing to low values of membrane resistance to mass transfer. Bocquet *et al.*[17] noticed that Liqui-Cel Extraflow® 2.5 x 8 hollow fiber module with X30 fibers with a thinner membrane than the module with X40 fibers (30 µm instead of 50 µm) is better adapted for the extraction of solutes with low partition coefficients minimizing mass transfer resistance inside the membrane.

4. Conclusion

The application of Liqui-Cel® hollow fiber polypropylene modules to the selective extraction of oxygenated terpenes from lemon essential oil was found to be challenging in terms of interface stabilization leading to breakthrough pressures inferior to 0.2 bar. Nonetheless, experiments conducted at pilot scale showed that it was possible to obtain limpid hydro alcoholic extracts showing no mixing of the essential oil towards the solvent. In order to increase the breakthrough pressures ΔP_c, the ethanol content of the solvent was decreased until 20 % v/v which led to an increase in interfacial tension between fluids. On the other hand, the influence of operating conditions on ΔP_c values, such as the location of the feed phase and the co-current configuration, was investigated. However, these two approaches only led to ΔP_c below 0.2 bar. These values were at least 5 times inferior to the values calculated by the Young-Laplace equation. It appeared that these extremely low values were due to the presence of defects such as big pores (up to 4 µm of diameter) in the membrane which prevented us from reaching ΔP_c above 0.006 bar when a solvent with 66 % v/v of ethanol is used (or 0.021 bar for a solvent with 20 % v/v of ethanol).

The influence of the decrease of ethanol content in the solvent on extraction performance was investigated by using limonene and citral as tracer compounds. With a solvent containing 40 % v/v of ethanol instead of 66 % v/v, the interfacial tension was increased by a factor of 2.1, the selectivity of extraction by 5.3 whereas the partition coefficients of citral and limonene were divided by a factor of 6.4 and 33.3, respectively. Consequently, this approach used to increase breakthrough pressure was contrary to the maximization of extraction yields. Pilot scale experiments demonstrated that the best results for mass transfer of citral (1.08×10^{-6} m.s^{-1}) were obtained for a solvent containing 66 % v/v of ethanol. Moreover, a resistances-in-series model showed that the membrane is never the limiting step to mass transfer.

The modularity of membrane contactors (especially multi-stage continuous operation) is one of the main advantages of this technique for further industrial-scale development. The

low breakthrough pressure with the Liqui-Cel® 2.5 × 8 hollow fiber module with X30 fibers remains an obstacle to the industrialization of this technology. On the basis of the results of this work, the main lines of our next priorities to improve interface stabilization would be i) to use membranes with a narrow pore size distribution and ii) to use new membrane materials (more hydrophobic).

References:

[1] B. M. Lawrence, *Perfum. Flavor.* **2009**, *34*, 38.
[2] J. Pokorný, F. Pudil, J. Volfová, H. Valentová, in *Developments in Food Science,, Vol. Volume 40* (Eds.: E. T. Contis, C. T. Ho, C. J. Mussinan, T. H. Parliment, F. Shahidi, A. M. Spanier), Elsevier,, **1998**, pp. 667.
[3] M. A. Ferhat, B. Y. Meklati, F. Chemat, *Flavour Fragr. J.* **2007**, *22*, 494.
[4] G. R. Stuart, D. Lopes, J. Oliveira, *Perfum. Flavor.* **2001**, *26*, 8.
[5] N. B. Shankaracharya, S. Anandaraman, C. P. Natarajan, *J. Food Sci. Technol. India* **1977**, *14*, 120.
[6] J. Owusu-Yaw, R. F. Matthews, P. F. West, *J. Food Sci.* **1986**, *51*, 1180.
[7] M. Sato, M. Kondo, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, *J. Supercrit. Fluids* **1998**, *13*, 311.
[8] I. G. F. Gironi F., and L. Lamberti, *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40* 578
[9] F. G. Viladomat, I. Souchon, F. X. Pierre, M. Marin, *AIChE J.* **2006**, *52*, 2079.
[10] A. Baudot, J. Floury, H. E. Smorenburg, *AIChE J.* **2001**, *47*, 1780.
[11] R. Prasad, K. K. Sirkar, in *Membrane Handbook,* (Eds.: W. S. W. Ho, K. K. Sirkar), Chapman & Hall, New York, **1992**, pp. 727.
[12] B. W. Reed, M. J. Semmens, E. L. Cussler, in *Membrane Separations Technology, Principles and Applications* (Eds.: R. D. Noble, S. A. Stern), Elsevier, Amsterdam, **1995**, pp. 467.
[13] C. Gostoli, G. C. Sarti, *J. Membr. Sci.* **1989**, *41*, 211.
[14] D. J. Brose, M. B. Chidlaw, D. T. Friesen, D. LaChapelle, P. Van Eikeren, *Biotechnol. Prog.* **1995**, *11*, 214.
[15] M. Sims, J. Robinson, A. J. Dennis, in *High Pressure Chemical Engineering* (Eds.: P. R. Von Rohr, C. Trepp), Elsevier, Amsterdam, **1996**, pp. 205.
[16] M. Auerbach, *Acs Symposium Series* **1995**, *610*, 127.
[17] S. Bocquet, E. G. Viladomat, C. M. Nova, J. Sanchez, V. Athes, I. Souchon, *J. Membr. Sci.* **2006**, *281*, 358.
[18] F. X. Pierre, I. Souchon, M. Marin, *J. Membr. Sci.* **2001**, *187*, 239.
[19] N. Rashidnia, R. Balasubramaniam, D. Delsignore, *AIChE J.* **1992**, *38*, 615.
[20] A. Arce, A. Marchiaro, O. Rodriguez, A. Soto, *AIChE J.* **2006**, *52*, 2089.
[21] B. Gu, Q. Du, Y. Yang, *J. Membr. Sci.* **2000**, *164*, 59.
[22] M. C. Garcia-Payo, M. A. Izquierdo-Gil, C. Fernandez-Pineda, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *230*, 420.
[23] C. Picard, A. Larbot, E. Tronel-Peyroz, R. Berjoan, *Solid State Sciences* **2004**, *6*, 605.
[24] A. Verzera, A. Trozzi, G. Dugo, G. Di Bella, A. Cotroneo, *Flavour Fragr. J.* **2004**, *19*, 544.
[25] F. X. Pierre, I. Souchon, V. Athes-Dutour, M. Marin, *Desalination* **2002**, *148*, 199.
[26] L. Dahuron, Ph.D. Thesis thesis, Univ. of Minnesota **1987**.
[27] Y. Qin, J. M. S. Cabral, *J. Membr. Sci.* **1998**, *143*, 197.
[28] A. Kiani, R. R. Bhave, K. K. Sirkar, *J. Membr. Sci.* **1984**, *20*, 125.

[29] P. Schöner, P. Plucinski, W. Nitsch, U. Daiminger, *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 2319.
[30] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, fifth ed., McGraw-Hill, New York, **2001**.
[31] J. V. Herraez, R. Belda, *J. Solution Chem.* **2004**, *33*, 117.

Remarque : l'approche utilisée dans la publication n°1 pour augmenter la tension interfaciale entre les liquides est centrée sur le choix du solvant en considérant toujours la même phase d'alimentation, à savoir l'huile essentielle de citron. Des mesures complémentaires ont été réalisées pour une autre huile essentielle d'agrumes dont la production est très importante, il s'agit de l'huile essentielle d'orange. Les tensions interfaciales entre des solvants d'extraction contenant 20 à 66 % v/v d'éthanol et l'huile essentielle d'orange à 25 °C sont :

- Proches de celles obtenues avec l'huile essentielle de citron pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol (2,2 ± 0,1 $mN.m^{-1}$ dans le cas de l'orange)
- Plus de deux fois inférieures pour les solvants contenant moins d'éthanol (5,6 ± 0,1 $mN.m^{-1}$ et 2,8 ± 0,2 $mN.m^{-1}$ avec des solvants à 20 et 40 % v/v d'éthanol respectivement).

Ces résultats mettent en relief l'influence de la composition de la phase d'alimentation sur les valeurs de tension interfaciale et par conséquent sur la stabilisation de l'interface.

Rappel du plan suivi

Dans la partie III.1.1, nous nous sommes attachés à valider la pertinence du choix du citral et du limonène en tant que marqueurs pour l'huile essentielle d'agrumes. La partie III.1.3, par une démarche identique d'analyse en GC-MS, s'attache à évaluer la pertinence de ce choix pour les extraits hydro-alcooliques.

Le module commercial Liqui-Cel® 2,5 x 8 muni de fibres X30, dont l'étude fait l'objet de la publication n°1 (partie III.1.2), a été récemment remplacé par un module identique mais muni de fibres X50 légèrement plus épaisses. Dans la partie III.1.4, les performances de ces nouvelles fibres pour la stabilisation de l'interface liquide-liquide et les transferts de matière sont étudiées et comparées à celles des fibres X30.

Dans la partie III.1.5, c'est la deuxième approche d'augmentation de la tension interfaciale par la diminution de la température qui est explorée. Les conséquences en terme de coefficients de partage et de sélectivité sont également présentées.

Quant à la partie III.1.6, elle fait le bilan des principaux résultats obtenus et présente les approches utilisées pour augmenter la pression critique par le choix de la nature et de la structure de la membrane, qui seront développées dans la partie III.2.

1.3. Validation du choix des marqueurs (citral et limonène) par GC-MS, cas des extraits hydro-alcooliques

C'est un extrait hydro-alcoolique contenant 66 % v/v d'éthanol et analysé après atteinte de l'équilibre thermodynamique lors d'une extraction avec le module Liqui-Cel® 2,5 x 8 (X30) qui a été étudié en GC-MS. Le solvant de dilution utilisé est cette fois l'acétone car le pentane n'est pas miscible avec le mélange à 66 % v/v d'éthanol. 27 composés ont été détectés dans l'échantillon et 24 ont pu être identifiés représentant plus de 97 % de l'aire cumulée de l'ensemble des composés. L'aire relative des différentes molécules est répartie de la manière suivante : 70,4 % de terpènes non oxygénés (46,2 % pour le limonène), 25,1 % de terpènes oxygénés (16,8 % pour le citral), 1,8 % d'acétals et 2,7 % de composés non identifiés. La Figure III-3 représente le profil des monoterpènes oxygénés contenus dans l'extrait hydro-alcoolique testé. Le citral est le composé majoritaire avec 63,3 % de l'aire de l'ensemble des terpènes oxygénés.

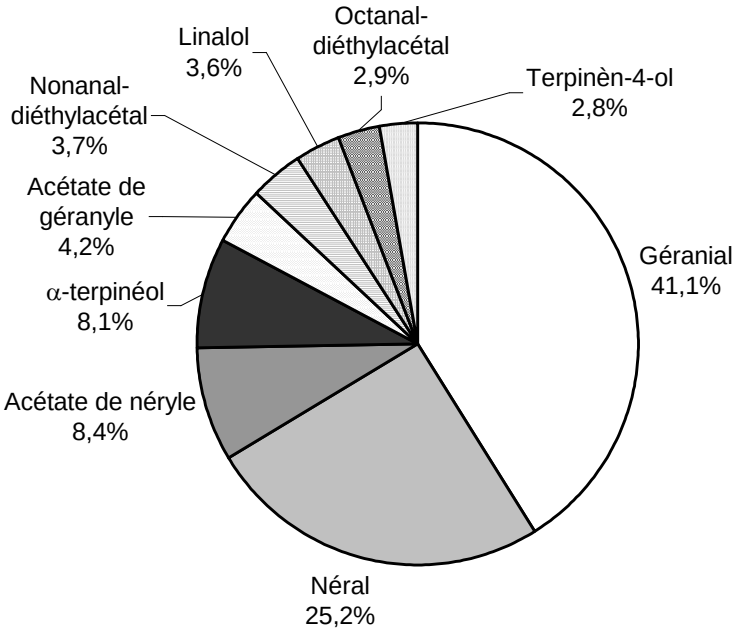


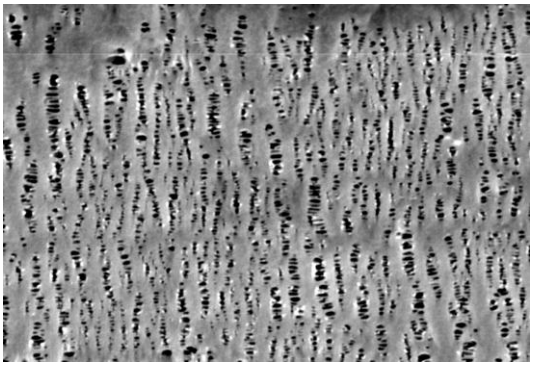
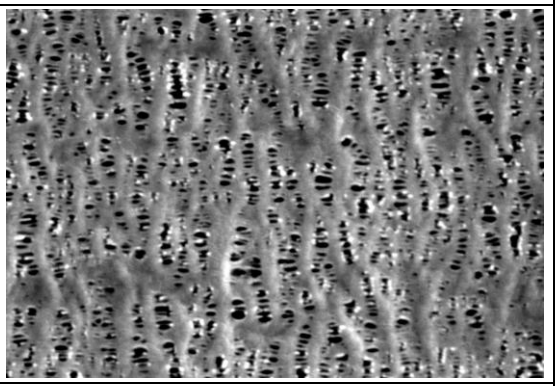
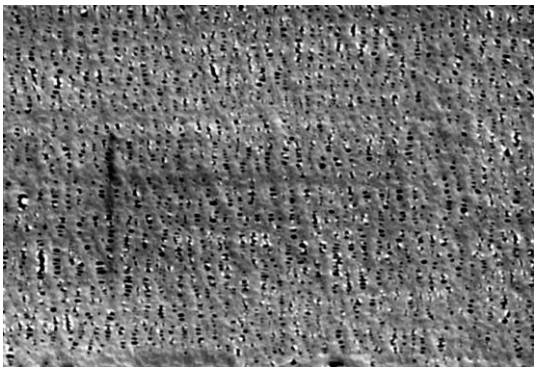
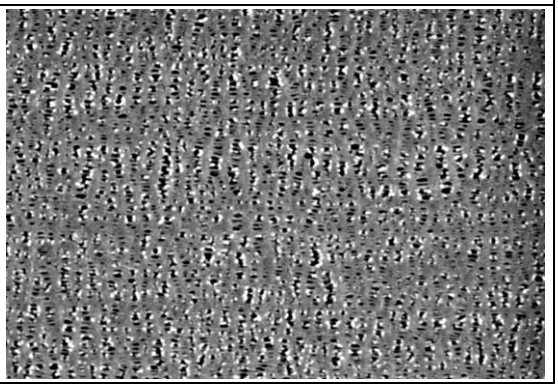
Figure III-3 : Profil des monoterpènes oxygénés contenus dans un extrait hydro-alcoolique à 66 % v/v d'éthanol après extraction liquide-liquide à membrane d'huile essentielle de citron avec le module Liqui-Cel® X30. L'échantillon a été dilué dans de l'acétone avant l'analyse par GC-MS.

Le limonène reste le terpène non oxygéné majoritaire et le citral, le terpène oxygéné le plus abondant dans l'extrait hydro-alcoolique. Par conséquent, la pertinence du choix de ces molécules en tant que marqueurs est validée, à la fois par rapport à l'huile essentielle et au solvant hydro-alcoolique (66 % v/v d'éthanol).

1.4. Comparaison des performances du module Liqui-Cel® 2,5 x 8 muni de fibres X50 avec celles du module muni de fibres X30

1.4.1. Pourquoi utiliser un module Liqui-Cel® 2,5 x 8 avec des fibres X50 ?

Le module Liqui-Cel® 2,5 x 8 avec fibres X50 est le contacteur membranaire qui remplace le modèle avec fibres X30 dont la production a été arrêtée en 2005 par la société Membrana. Les dimensions du nouveau module restent identiques à l'exception du diamètre interne des fibres et par conséquent, de l'épaisseur de la membrane. En effet, les fibres X50 ayant un diamètre intérieur de 20 µm inférieur à celui des fibres X30, la membrane des fibres X50 est plus épaisse de 10 µm. La surface d'échange du module avec fibres X50 reste identique puisque, dans la configuration étudiée où l'huile essentielle circule dans les fibres et remplit les pores de la membrane, l'interface entre les fluides est située au niveau du diamètre externe des fibres qui est le même pour les deux modules. Des photographies en microscopie électronique à balayage des fibres X30 et X50 sont présentées en Figure III-4 et montrent que les membranes ont une morphologie de surface similaire (Pierre (2002)).

	Membrane X30	**Membrane X50**
Surface interne		
Surface externe		

Echelle : 5 µm

Figure III-4 : Observation au microscope électronique à balayage des surfaces externe et interne de fibres creuses en polypropylène X30 et X50 (Pierre (2002)).

L'objectif de cette partie est de comparer les performances d'extraction des deux modules. Quelle est l'influence d'une augmentation de 10 µm de l'épaisseur de la membrane sur la stabilisation de l'interface, les cinétiques d'extraction et les coefficients de transfert de matière?

1.4.2. La stabilisation de l'interface est-elle plus robuste avec le module muni de fibres X50 ?

Lors des essais réalisés avec le module X30, un des freins majeurs à l'utilisation de ce contacteur était la valeur très faible de pression critique ($\Delta P_c < 0{,}07$ bar pour des solvants contenant plus de 40 % v/v d'éthanol) ; autrement dit, la difficulté d'obtenir une interface liquide-liquide stabilisée de manière robuste à l'intérieur des pores de la membrane. Ce défaut de stabilisation de l'interface se traduit par l'apparition de gouttelettes de solvant visibles à l'œil nu dans l'huile essentielle dès les premières minutes de l'extraction.

Pour le module avec fibres X50, des essais ont été réalisés à co et contre-courant avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol en faisant circuler l'huile essentielle dans les fibres et le solvant dans la calandre. Les conditions expérimentales envisagées (Tableau III-1) ont permis d'obtenir un extrait hydro-alcoolique limpide et la Figure III-5 permet une visualisation rapide des conditions de pression appliquées. Cependant, même à pression transmembranaire minimale (0,2 bar pour l'essai X50PP2), des gouttelettes de solvant apparaissent dans l'huile essentielle. Cela signifie que le module X50, dont la pression critique est inférieure à 0,2 bar ne répond pas aux objectifs fixés de robustesse de stabilisation de l'interface. En effet, une surpression de 0,5 bar minimum devrait pouvoir être appliquée du côté du solvant sans entraîner la formation d'émulsion pour envisager une application industrielle du procédé.

Selon l'équation de Young-Laplace pour des pores cylindriques, la pression critique dépend uniquement de la tension interfaciale entre les liquides, du rayon maximal et de l'angle de contact entre la membrane et les deux liquides (équation (I-28)). Le seul paramètre différenciant les modules X30 et X50 est l'épaisseur de la membrane, paramètre qui n'intervient pas la relation de Young-Laplace. Par conséquent, il semble logique d'obtenir des pressions critiques similaires avec les deux modules. Une des perspectives possibles pour augmenter la pression critique en gardant les mêmes liquides et le même matériau serait de diminuer la taille des pores de la membrane. Cependant, à notre connaissance, Membrana ne commercialise pas de modules de fibres creuses avec des pores de plus petit diamètre.

Tableau III-1 : Conditions expérimentales appliquées pour les essais réalisés avec deux modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 en fibres creuses de polypropylène (X30 et X50) avec 66 % v/v d'éthanol dans le solvant à 25°C. Les essais ont été réalisés avec le solvant circulant dans la calandre et l'huile essentielle dans les fibres.

N° de l'essai	**Durée de l'essai** (h)	**Modu -le**	**Confi-gura-tion***	**Teneur en éthanol dans le solvant** (% v/v)	**Débit de l'huile essentielle** ($g.min^{-1}$)	**Re (huile)**	**Débit du solvant** ($g.min^{-1}$)	**Re (solvant)**	**$P_{entrée}$ HE** (bar)	**ΔP HE** (bar)	**$P_{entrée}$ HA** (bar)	**ΔP HA** (bar)	**ΔP_{max} trans-membranaire** (bar)
X30PP1	1,5	X30	CT	66	959	8,3	1255	1,2	0,30	0,12	0,45	0,20	0,27
X30PP2	1,5	X30	CT	66	948	8,2	1111	1,0	0,30	0,14	0,36	0,20	0,20
X50PP1	1,5	X50	CT	66	829	7,8	1101	1,0	0,21	0,03	0,36	0,17	0,18
X50PP2	1,5	X50	CO	66	769	7,3	1223	1,1	0,18	0,02	0,38	0,18	0,20

* CO = circulation des fluides à co-courant et CT = circulation des fluides à contre-courant

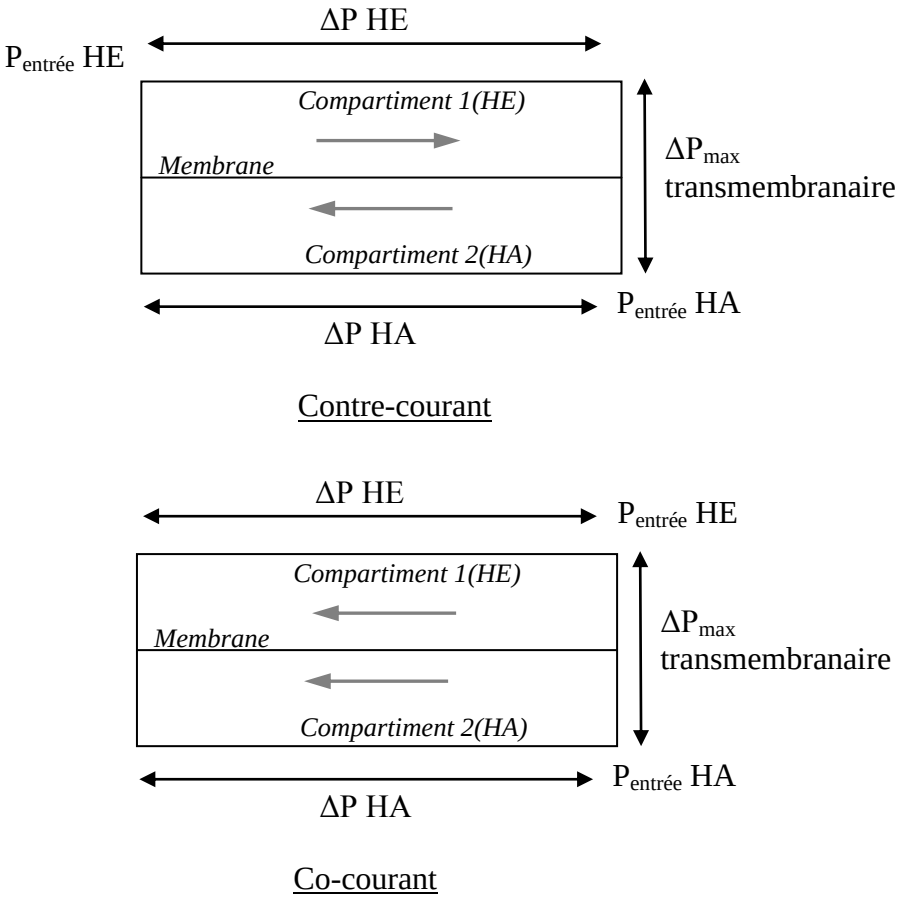


Figure III-5 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire pour la définition des pressions d'entrée ($P_{entrée}$ HE et $P_{entrée}$ HA), pression transmembranaire maximum (ΔP_{max} transmembranaire) et des pertes de charge (ΔP HA et ΔPHE) à contre-courant et à co-courant. Sur ce schéma, la phase hydro-alcoolique est la phase sur laquelle la surpression est appliquée (phase non mouillante).

1.4.3. Comparaison des performances d'extraction : bilans de matière, cinétiques d'extraction et coefficients de transfert de matière expérimentaux

A la fin de chaque extraction, les bilans de matière du citral et du limonène ont été calculés. Pour le module X30, ils sont compris entre 86,4 et 116,1 % pour le citral et 86,0 et 111,1 % pour le limonène. Dans le cas du module X50, les valeurs s'échelonnent entre 104,2 et 106,7 % pour le citral et 99,9 et 104,9 % pour le limonène. Ces bilans de matière satisfaisants, proches de 100 %, mettent en évidence que les quantités de citral et de limonène du système ont été conservées entre l'instant initial et l'instant final.

La Figure III-6 présente les cinétiques d'extraction du citral et du limonène avec les modules X30 et X50 avec un solvant hydro-alcoolique à 66 % v/v d'éthanol à 25 °C. Elles permettent de comparer d'une part les cinétiques d'extraction entre les deux modules pour des configurations et des conditions hydrodynamiques similaires (essais X30PP2 et X50PP1) et d'autre part l'effet co/contre-courant pour le module X50 (essais X50PP1 et X50PP2). La

comparaison entre les deux modules met en évidence que les résultats sont très proches aussi bien pour la première phase d'enrichissement du solvant d'extraction (20 minutes environ) que pour le plateau après 20 minutes signifiant que l'équilibre thermodynamique est atteint. La même conclusion peut être faite pour les essais X50PP1 et X50PP2 réalisés à contre et co-courant respectivement.

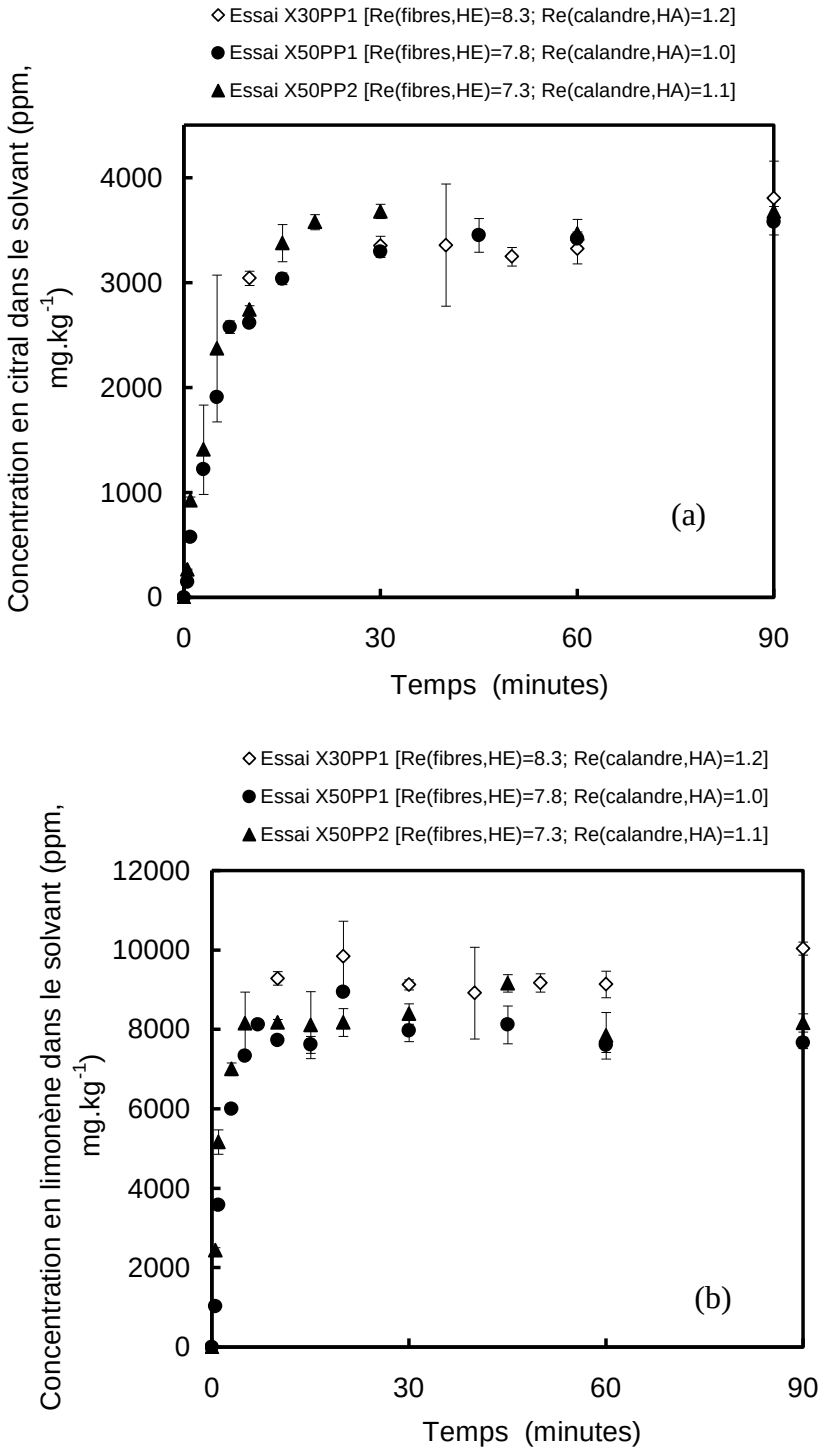


Figure III-6 : Comparaison des cinétiques d'extraction du citral (a) et du limonène (b) pour un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol et avec deux modules d'extraction commerciaux en PP (Liqui-Cel® 2,5 x 8 avec fibres X30 et X50) à co-courant et à contre-courant.

Le Tableau III-2 présente les résultats des coefficients de transfert expérimentaux du citral et du limonène pour les différents essais réalisés. Les coefficients ont été calculés en utilisant la méthode de Dahuron (1987) basée sur l'intégration de bilans de matière et sur la détermination par régression linéaire de la pente de la droite $\ln\left(\frac{\Delta C}{\Delta C^{ini}}\right) = f(t)$. Les valeurs obtenues sont proches pour les essais X30PP2, X50PP1 et X50PP2 avec des coefficients entre 9,69 x 10^{-7} et 1,34 x 10^{-6} m.s^{-1} pour le citral (facteur 1,4) et entre 1,40 x 10^{-7} et 3,05 x 10^{-7} m.s^{-1} pour le limonène (facteur 2,2). La valeur obtenue dans le cas du citral pour l'essai X30PP1 est assez différente de celle de l'essai X30PP2 alors que les conditions expérimentales sont similaires. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est le nombre relativement restreint de prélèvements réalisés lors de la phase d'enrichissement du solvant entraînant une imprécision sur la valeur de K_{exp}.

Tableau III-2 : Coefficients de transfert de matière globaux K (référence : huile essentielle) expérimentaux pour les essais réalisés avec deux modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 (fibres X30 et X50) avec 66 % v/v d'éthanol dans le solvant à 25 °C. Les essais ont été réalisés avec le solvant circulant dans la calandre et l'huile essentielle dans les fibres.

N° de l'essai	**Configuration***	**Re (huile)**	**Re (solvant)**	**K_{exp}** (m.s^{-1})	
				Citral	Limonène
X30PP1	CT	8,3	1,2	4,62 x 10^{-6}	2,18 x 10^{-7}
X30PP2	CT	8,2	1,0	1,08 x 10^{-6}	1,40 x 10^{-7}
X50PP1	CT	7,8	1,0	9,69 x 10^{-7}	1,73 x 10^{-7}
X50PP2	CO	7,3	1,1	1,34 x 10^{-6}	3,05 x 10^{-7}

* CO = circulation des fluides à co-courant et CT = circulation des fluides à contre-courant.

La détermination des coefficients de transfert de matière expérimentaux du citral et du limonène montre que, pour des conditions hydrodynamiques proches, une augmentation de l'épaisseur de la membrane de 10 µm ou le passage d'une configuration contre-courant à une configuration co-courant n'entraîne pas une modification importante des transferts de matière. Par conséquent, les conclusions établies pour le module X30 peuvent également s'appliquer pour le nouveau module X50.

1.4.4. Conclusion sur la comparaison des performances des modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 avec fibres X30 et X50

Deux contacteurs commerciaux Liqui-Cel® de géométrie fibres creuses (en polypropylène) et de surface d'échange basée sur le diamètre externe des fibres de 1,4 m² ont été utilisés pour extraire sélectivement les terpènes oxygénés d'huile essentielle de citron à l'aide de solvants hydro-alcooliques (20 à 66 % v/v d'éthanol). Ces modules ont été sélectionnés pour l'application en raison de leur surface spécifique élevée (1 167 $m^2.m^{-3}$ ou 467 $m^2.m^{-3}$ en tenant compte de la porosité de la membrane), leur disponibilité commerciale et la possession d'un agrément FDA (Food & Drug Administration).

La stabilisation de l'interface s'est révélée particulièrement délicate pour les deux modules en raison d'une distribution très large de la taille des pores, le diamètre maximum des pores pouvant atteindre 4 µm alors qu'un diamètre moyen de 30 nm est annoncé par le fournisseur. Les pressions critiques restent inférieures à 0,2 bar dans tous les cas, largement inférieur à 0,5 bar requis pour une application industrielle. Aucune modification de la pression critique n'a été observée avec le module muni de fibres X50.

Concernant les performances de l'extraction, elles sont similaires entre les deux modules à conditions opératoires équivalentes (solvant d'extraction, configuration, conditions hydrodynamiques). L'équilibre thermodynamique est atteint en moins de 20 minutes après environ 25 passages de l'huile essentielle et 10 passages du solvant d'extraction dans le contacteur.

Ainsi, l'augmentation de 10 µm de l'épaisseur de la membrane n'a pas entraîné d'effets notables ni sur la stabilisation de l'interface, ni sur les performances de transfert de matière.

Après l'étude de ce premier levier qu'est la diminution de la teneur en éthanol du solvant pour augmenter la tension interfaciale, c'est l'influence de la température sur la tension interfaciale qui a été étudiée, toujours dans l'objectif d'augmenter la pression critique.

1.5. Evolution de la tension interfaciale en fonction de la température et conséquences sur les coefficients de partage et la sélectivité

1.5.1. Objectif

L'augmentation de la tension interfaciale entre deux liquides lorsque la température du système diminue a été mise en évidence dans la littérature pour de nombreux systèmes aqueux/organiques (Chavepeyer *et al.* (1994)) et est expliquée par la variation de l'entropie à l'interface due au changement de température (Butt *et al.* (2006)).

Sous réserve d'utiliser une membrane adaptée selon les recommandations de la publication n°1 (hydrophobe et diamètre maximum des pores inférieur à 50 nm), la diminution de la température à laquelle l'extraction est réalisée permettrait d'augmenter la pression critique ΔP_c en raison de l'augmentation de la tension interfaciale entre les fluides. De plus, travailler à plus basse température présente l'avantage de minimiser les phénomènes de dégradation des huiles essentielles d'agrumes.

1.5.2. Evolution de la tension interfaciale en fonction de la température

Les tensions interfaciales entre l'huile essentielle de citron et des solvants hydro-alcooliques contenant entre 20 et 80 % v/v d'éthanol ont été mesurées à 4 °C par la méthode de la goutte pendante et comparées aux valeurs obtenues à 25 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Tensions interfaciales γ mesurées entre l'huile essentielle de citron et des solvants hydro-alcooliques contenant entre 20 et 80 % v/v d'éthanol à 25 et à 4 °C.

	Teneur en éthanol dans le solvant (%, v/v)			
	20	40	66	80
Tension interfaciale γ à 25 °C ($mN.m^{-1}$)	13,7 ± 0,3	6,2 ± 0,3	2,9 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Tension interfaciale γ à 4 °C ($mN.m^{-1}$)	14,4 ± 0,3	5,9 ± 0,3	3,9 ± 0,2	1,4 ± 0,1

A l'exception du solvant à 40 % v/v d'éthanol, on observe que la diminution de température entraîne une augmentation de la tension interfaciale de 5, 34 et 200 % pour les solvants contenant respectivement 20, 66 et 80 % v/v d'éthanol. Par conséquent, réduire la température à laquelle est réalisée l'extraction permet d'augmenter notablement la tension

interfaciale entre l'huile essentielle de citron et les solvants contenant 66 et 80 % v/v d'éthanol.

Afin de valider l'intérêt d'utiliser des températures d'extraction plus basses, il est indispensable d'évaluer l'influence d'une diminution de la température sur les coefficients de partage du citral et du limonène entre l'huile essentielle et les solvants hydro-alcooliques ainsi que sur la sélectivité.

1.5.3. Détermination expérimentale des coefficients de partage

La démarche utilisée pour déterminer expérimentalement les coefficients de partage à partir des concentrations mesurées dans les ampoules est présentée ci-dessous, elle comporte de nombreuses précisions qui n'apparaissaient pas dans la publication n°1.

Dans le cas du citral, le coefficient de partage est déterminé grâce au tracé de courbes d'équilibre de répartition de ce composé entre le solvant considéré et l'huile essentielle de citron pour différentes concentrations en citral. Un exemple de courbe typique est représenté sur la Figure III-7 pour un solvant avec 80 % v/v d'éthanol. La concentration initiale en citral dans l'huile essentielle varie entre 25 000 et 50 000 ppm en fonction de la quantité de citral ajoutée. Le coefficient de partage du citral entre les deux phases est obtenu à partir de la pente de la droite (régression linéaire passant par l'origine).

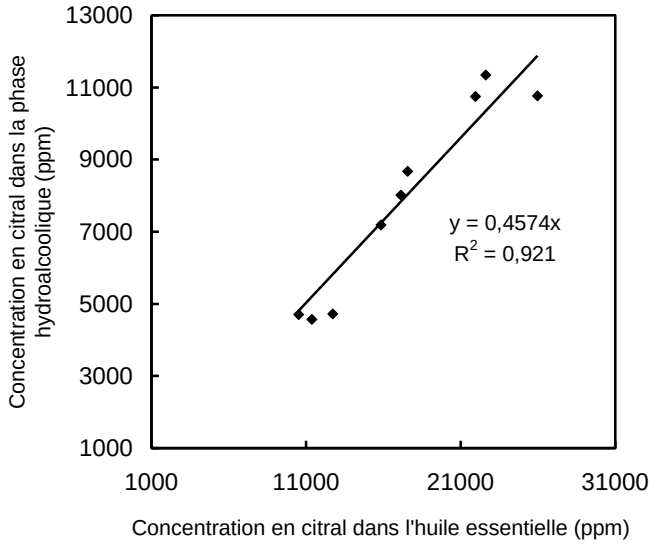


Figure III-7 : Méthode graphique de détermination du coefficient de partage du citral entre l'huile essentielle de citron et un solvant à 80 % v/v d'éthanol à 25 °C (ratio volumique huile/solvant = 1/2,5). Les concentrations sont mesurées à l'équilibre dans chacune des phases.

Pour le limonène, compte tenu de sa concentration très élevée dans l'huile essentielle, aucun ajout n'est effectué et le coefficient de partage est déterminé en faisant la moyenne des valeurs obtenues pour les différentes ampoules. Au moins 3 répétitions ont été réalisées dans le cas des solvants à 66 et 80 % v/v d'éthanol et 2 pour les autres solvants. Seules les ampoules dont les bilans de matière (comparaison entre les quantités initiales présentes dans l'huile essentielle et les quantités mesurées dans chacune des phases après équilibre) étaient supérieurs à 80 % ont été considérées pour la détermination des coefficients de partage.

Le Tableau III-4 regroupe l'ensemble des valeurs qui ont été obtenues dans les différentes conditions testées.

Tableau III-4 : Coefficients de partage P (en rapport de concentrations) du citral et du limonène entre l'huile essentielle de citron et différents solvants en fonction de la température (T = 25 °C; T = 4 °C) et sélectivités correspondantes. Le coefficient de partage du citral est déterminé par méthode graphique (coefficient de détermination R^2 de la régression linéaire reporté entre parenthèses), celui du limonène est déterminé en faisant la moyenne des valeurs obtenues pour les ampoules (coefficient de variation reporté entre parenthèses). R représente le ratio des phases (huile essentielle : solvant) en volume.

	Conditions expéri-mentales	Solution aqueuse à 20 % v/v d'éthanol	Solution aqueuse à 40 % v/v d'éthanol	Solution aqueuse à 66 % v/v d'éthanol	Solution aqueuse à 80 % v/v d'éthanol
Citral	R = 1:2,5, T = 25 °C	$0,48 \times 10^{-2}$ (R^2 = 0,729)	$2,36 \times 10^{-2}$ (R^2 = 0,790)	$14,95 \times 10^{-2}$ (R^2 = 0,797)	$45,74 \times 10^{-2}$ (R^2 = 0,921)
	R = 1:2,5, T = 4 °C	$0,29 \times 10^{-2}$ (R^2 = 0,816)	$0,63 \times 10^{-2}$ (R^2 = 0,830)	$24,48 \times 10^{-2}$ (R^2 = 0,987)	-
Limonène	R = 1:2,5, T = 25 °C	$5,90 \times 10^{-5}$ (22%)	$4,20 \times 10^{-4}$ (11%)	$1,40 \times 10^{-2}$ (21%)	$6,65 \times 10^{-2}$ (15%)
	R = 1:2,5, T = 4 °C	$2,60 \times 10^{-5}$ (11%)	$5,61 \times 10^{-5}$ (10%)	$9,19 \times 10^{-3}$ (5%)	-
Sélectivité	R = 1:2,5, T = 25 °C	81,4	56,2	10,7	6,9
	R = 1:2,5, T = 4 °C	111,5	112,3	26,6	-

1.5.4. Evolution des coefficients de partage expérimentaux et de la sélectivité entre 25 et 4 °C

Comme cela a été démontré dans la publication n°1, les coefficients de partage du citral et du limonène à 25 °C entre l'huile essentielle de citron et des solvants hydro-alcooliques (20 à 80 % v/v d'éthanol) restent toujours inférieurs à 1. Ils augmentent quand la teneur en éthanol du solvant est plus importante, au détriment de la sélectivité qui diminue.

Très peu de données sont disponibles dans la littérature pour comparer les résultats obtenus avec le citral à 25 °C à ceux d'autres travaux. Arce *et al.* (2005) ont étudié un autre terpène oxygéné (le linalol) en considérant une huile essentielle modèle composée de limonène et de linalol uniquement. Le coefficient de partage du linalol à 25 °C entre le limonène et un solvant à 68 % v/v d'éthanol est assez proche des résultats obtenus avec le citral et vaut 0,2 (ratio volumique huile/solvant = 15/1, 2 % de linalol dans le limonène à l'instant initial). Concernant la sélectivité, la valeur obtenue par Arce *et al.* (2005) est de 5 ce qui est environ deux fois plus faible que la valeur obtenue dans le cas du citral (10,7). En raison des différences de propriétés physico-chimiques entre le citral et le linalol ainsi que des écarts entre les conditions expérimentales testées (ratio), on peut conclure que les coefficients de partage et sélectivités obtenus dans notre étude sont du même ordre de grandeur que dans la littérature.

A basse température (4 °C), les coefficients de partage du citral et du limonène ont été déterminés pour un ratio volumique huile essentielle/solvant de 1/2,5 et pour des solvants contenant entre 20 et 66 % v/v d'éthanol. A 4 °C, le coefficient de partage du citral est quasiment multiplié par 2 pour le solvant contenant 66 % v/v d'éthanol alors qu'il diminue d'un facteur 1,7 à 3,7 pour les solvants à faible teneur en éthanol (20 et 40 % v/v, respectivement). Le coefficient de partage du limonène diminue pour tous les solvants envisagés d'un facteur compris entre 1,5 et 7,5 à basse température. Par conséquent, la sélectivité de l'extraction en faveur des composés oxygénés augmente à 4 °C et passe de 10,7 à 26,6 dans le cas d'un solvant à 66 % v/v d'éthanol. L'interprétation de ces données doit néanmoins être réalisée avec prudence car peu de répétitions ont été réalisées.

Afin de valider les phénomènes observés sur une plus large gamme de température, nous avons effectué une étude complémentaire de détermination expérimentale et de prédiction (avec un modèle de type UNIFAC) des coefficients de partage du citral et du limonène pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Une huile essentielle simplifiée, composée uniquement de limonène et de citral a été utilisée.

1.5.5. Utilisation d'un modèle prédictif des coefficients d'activité (UNIFAC) pour l'estimation des coefficients de partage et la comparaison avec les valeurs expérimentales

Compte tenu de la composition complexe de l'huile essentielle de citron, une huile essentielle simplifiée composée uniquement de citral (2,7 % m/m) et de limonène (97,1 % m/m) a été utilisée, permettant ainsi de comparer de façon plus rigoureuse les

résultats expérimentaux avec ceux du modèle thermodynamique prédictif. Les coefficients de partage du citral et du limonène ont été mesurés pour un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol en utilisant un ratio volumique huile essentielle simplifiée/solvant de 1/2,5 à des températures de 4, 14, 25 et 35 °C.

En complément des mesures expérimentales, les coefficients de partage P' du citral et du limonène, exprimés en rapport de fractions molaires (équation (I-5), p 54), ont été déterminés grâce au modèle de prédiction des coefficients d'activité UNIFAC (à partir du programme édité par Sandler (1989)). Ce modèle entièrement prédictif est basé sur le concept de contribution de groupes, qui lie les coefficients d'activité dans un mélange aux interactions entre l'ensemble des groupes structurels constituant les molécules. Les paramètres de ce modèle correspondant aux différents groupes ont été optimisés par les développeurs d'UNIFAC sur une grande variété d'équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide, mais peu avec des molécules d'arôme en milieux aqueux notamment. Le calcul du coefficient d'activité d'un composé i repose sur une partie combinatoire prenant en compte la forme et la taille des molécules et sur une partie résiduelle tenant compte des interactions entre les groupes chimiques à l'échelle de la molécule et du mélange.

Les résultats obtenus à la fois expérimentalement et grâce au modèle sont présentés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Coefficients de partage P' (exprimés en rapport de fractions molaires) du citral et du limonène en fonction de la température (°C) et sélectivités correspondantes pour une huile essentielle simplifiée et un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Les valeurs expérimentales et obtenues par l'utilisation d'UNIFAC Sandler (1989) sont reportées.

Température (°C)	**Coefficients de partage P'**(fractions molaires)				**Sélectivité**	
	Citral		Limonène			
	Expérimental	Prédit par UNIFAC	Expérimental	Prédit par UNIFAC	Expérimentale	Prédite par UNIFAC
4	$4{,}09 \times 10^{-2}$	$1{,}12 \times 10^{-1}$	$1{,}86 \times 10^{-3}$	$2{,}54 \times 10^{-3}$	22,0	44,1
14	$4{,}25 \times 10^{-2}$	$1{,}10 \times 10^{-1}$	$1{,}92 \times 10^{-3}$	$2{,}76 \times 10^{-3}$	22,1	39,7
25	$4{,}67 \times 10^{-2}$	$1{,}08 \times 10^{-1}$	$2{,}31 \times 10^{-3}$	$3{,}06 \times 10^{-3}$	20,2	35,4
35	$4{,}00 \times 10^{-2}$	$1{,}06 \times 10^{-1}$	$2{,}28 \times 10^{-3}$	$3{,}31 \times 10^{-3}$	17,5	31,9

On observe que les coefficients de partage obtenus avec le modèle surestiment les valeurs expérimentales. Ce phénomène a déjà été reporté dans les travaux de thèse de Souchon (1994) pour des composés d'arômes (γ-décalactone). La prédiction est de meilleure qualité avec le limonène qu'avec le citral pour lequel la valeur de partage calculée est plus de

deux fois supérieure à la valeur expérimentale. Le modèle prédit une diminution du coefficient de partage du limonène de 24 % et une augmentation du coefficient de partage du citral de 6 % quand la température passe de 35 à 4 °C. Par conséquent, une diminution de la température entraîne une augmentation notable de la sélectivité qui passe de 39,1 à 35 °C à 44,1 à 4 °C si l'on considère les valeurs du modèle. Concernant les sélectivités expérimentales, elles augmentent de 17,5 à 22,0.

L'écart entre les valeurs expérimentales et calculées par UNIFAC peut être en partie expliqué par le fait que le système étudié contient une quantité d'eau non négligeable alors que le modèle a été conçu pour des milieux organiques.

1.5.6. Conclusions sur l'influence de la température sur la tension interfaciale et les performances d'extraction des solvants

Cette étude a permis de mettre en évidence que diminuer la température de 25 à 4 °C présente le double avantage d'augmenter la tension interfaciale entre l'huile essentielle et le solvant d'extraction (+ 34 % pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol) mais également d'augmenter les performances d'extraction du solvant (sélectivité et coefficients de partage du citral multipliés par deux). La diminution de la température apparaît donc comme un levier intéressant pour augmenter la tension interfaciale (et par conséquent ΔP_c) sans altérer les performances de l'extraction, pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol.

Ces résultats devront être confirmés par la mise en œuvre d'extractions liquide-liquide à membrane à 4 °C. Il est important de souligner que la réalisation d'extractions à 4 °C au lieu de 25 °C implique la réfrigération des liquides et par conséquent, des besoins en énergie frigorifique qu'il sera nécessaire de quantifier afin de pouvoir les comparer aux gains générés par les meilleures performances (partage et sélectivité).

Enfin, l'évolution favorable des performances de l'extraction en fonction de la température semble dépendre de la teneur en éthanol du solvant et apparaît comme beaucoup moins intéressante pour des solvants contenant 20 et 40 % v/v d'éthanol (diminution d'un facteur de 1,7 à 3,7 du coefficient de partage du citral). Ces premiers résultats devront être confirmés par un nombre plus important de mesures.

1.6. Conclusions et perspectives sur l'augmentation de la tension interfaciale pour améliorer la stabilisation de l'interface, application au cas des modules Liqui-Cel®

Dans cette première partie, c'est l'augmentation de la tension interfaciale entre l'huile essentielle de citron et les solvants d'extraction qui a été l'approche choisie afin d'augmenter la pression critique ΔP_c. La nature du solvant dans un premier temps, puis la diminution de la température ont été les deux leviers utilisés.

Tout d'abord, il a été envisagé d'augmenter la tension interfaciale par la diminution de la teneur en éthanol des solutions hydro-alcooliques. Cela a permis d'augmenter de plus d'un facteur 10 la tension interfaciale si on utilise un solvant à 20 % au lieu de 80 % v/v d'éthanol. Pour quantifier l'effet de la teneur en éthanol sur le rendement et la sélectivité de l'extraction, le citral et le limonène ont été choisis comme marqueurs respectifs des terpènes oxygénés et non oxygénés. Ainsi, il a été mis en évidence que réduire la teneur en éthanol pour doubler la tension interfaciale diminue d'un facteur 6 la capacité d'extraction du solvant et augmente la sélectivité d'un facteur 5 environ. L'intérêt de cette approche reste au final limité puisqu'une meilleure stabilisation de l'interface - par le biais de l'augmentation de la tension interfaciale - ne peut être obtenue qu'en diminuant la capacité d'extraction du solvant. Une voie d'amélioration possible est l'utilisation de solvants non hydro-alcooliques. Malheureusement, les liquides envisagés (diéthylène glycol et 1,2-propanediol), sélectionnés sur la base de leur capacité à extraire sélectivement les terpènes oxygénés, ne conduisent pas des tensions interfaciales plus élevées que celles des solvants hydro-alcooliques classiquement utilisés.

Même en augmentant la tension interfaciale par l'utilisation de solvants avec moins d'éthanol, la pression critique dans les modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 munis de fibres X30 ou X50 en polypropylène reste inférieure à 0,2 bar alors qu'une valeur minimale de 0,5 bar est souhaitée pour une application industrielle. Ce résultat serait dû à la présence de très larges pores dans la membrane pouvant atteindre 4 µm de diamètre alors que le diamètre moyen des pores annoncé par le fournisseur est de 30 nm. Cependant, des coefficients de transfert de matière élevés (jusqu'à $1{,}08 \times 10^{-6}$ $m.s^{-1}$) ont été obtenus avec ces modules.

La deuxième approche envisagée a permis de montrer que la diminution de la température de 25 °C à 4 °C apparaît comme un levier intéressant pour augmenter la tension interfaciale (et par conséquent ΔP_c) sans altérer les performances de l'extraction, pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Cependant, l'augmentation de la pression critique rendue possible est trop faible pour justifier l'évaluation de l'effet température sur des modules de type Liqui-Cel®.

De manière plus générale, les résultats obtenus avec les modules Liqui-Cel® en polypropylène ouvrent la voie à d'autres pistes, en lien avec la sélection du matériau membranaire, pour améliorer la stabilisation de l'interface dans les contacteurs :

- Diminuer le rayon maximum des pores : compte tenu de la distribution très large de la taille des pores dans les membranes des modules Liqui-Cel®, qui présentent des pores pouvant atteindre 4 µm de diamètre, il est impératif de s'orienter vers des matériaux avec un rayon maximal des pores plus faible. D'après les résultats obtenus dans cette partie, des matériaux avec des pores de diamètre maximum inférieur à 100 voire 50 nm doivent être ciblés.

- Adapter les propriétés de surface du matériau membranaire : pour un système donné, seul un liquide doit être présent à l'intérieur des pores de la membrane afin d'avoir une interface stable. Par conséquent, choisir des matériaux ayant une affinité plus élevée pour l'huile essentielle et plus faible pour les solvants hydro-alcooliques (la configuration inverse peut également être envisagée) devrait permettre d'augmenter la valeur de pression critique.

Ce sont ces deux approches qui ont été envisagées dans la partie suivante de l'étude où l'effet de la structure et de la nature du matériau sur la valeur de la pression critique, et donc la robustesse de la stabilisation de l'interface, est considéré d'un point de vue théorique et expérimental.

2. Stabilisation de l'interface liquide-liquide : choix du matériau membranaire en lien avec les propriétés des fluides

Ce deuxième chapitre de la partie Résultats et Discussion est composé de deux volets.

Le premier, qui fait l'objet de la publication n°2, est centré sur les méthodes de sélection des matériaux, afin de proposer des membranes permettant d'atteindre des valeurs de pression répondant à l'objectif fixé en terme de stabilisation de l'interface ($\Delta P_c > 0,5$ bar). Dans cette seconde partie, une large gamme de matériaux membranaires organiques et minéraux est explorée afin d'étudier l'influence de la structure (taille maximum des pores) et de la nature (affinité pour les phases liquides) du matériau sur les valeurs de pression critique. En utilisant la théorie de la capillarité et des phénomènes de mouillage, nous avons mis en œuvre des outils méthodologiques (angles de contact, tension de surface des solides) permettant de sélectionner, de manière rapide et raisonnée, les matériaux présentant les propriétés de surface adaptées. La démarche a été validée par la détermination expérimentale des pressions critiques pour les membranes planes sélectionnées grâce à un contacteur membranaire conçu et mis en œuvre pour l'étude (voir partie II.3.1, p 129).

Le deuxième volet consiste à évaluer les performances d'extraction des membranes pour lesquelles la stabilisation de l'interface est suffisamment robuste. Dans ce cas, le lien entre les paramètres structuraux des membranes, tels que l'épaisseur, et les transferts de matière a été étudié.

En d'autres termes, l'objectif de ce chapitre est de sélectionner des membranes permettant de maximiser à la fois la pression critique et les performances d'extraction.

2.1. Influence de la nature et de la structure de la membrane sur ΔP_c (Publication n°2)

Titre :

Increasing breakthrough pressure in liquid-liquid membrane based solvent extraction: experimental and theoretical considerations for citrus essential oil/hydro alcoholic solvent systems with low interfacial tension (à soumettre à Journal of Membrane Science)

Traduction de l'abstract :

L'objectif du travail réalisé était de sélectionner des membranes polymériques et/ou céramique permettant une stabilisation robuste de l'interface liquide-liquide dans les contacteurs membranaires. Un système avec une faible tension interfaciale a été envisagé, il

s'agit de l'extraction de terpènes oxygénés à haute valeur ajoutée à partir d'huile essentielle de citron par un solvant aqueux contenant jusqu'à 80 % v/v d'éthanol. Des outils méthodologiques tels que la caractérisation des propriétés de surface (angles de contact, tensions de surface des solides) ont été développés afin de sélectionner les matériaux ayant une affinité minimale pour les solutions hydro-alcooliques. Neuf membranes planes de différentes natures et structures ont été étudiées. La mesure des pressions critiques a mis en évidence que les membranes très hydrophobes (polytétrafluoroéthylène et céramique greffée) avec un diamètre maximum de pores de 160 nm conduisent à des valeurs satisfaisantes de pressions critiques atteignant 0,98 bar avec des solvants à 40 % v/v d'éthanol à 25 °C. Cette étude met en avant les critères de sélection des membranes (nature et structure) pour éviter leur mouillage par les solvants hydro-alcooliques.

Increasing breakthrough pressure in liquid-liquid membrane based solvent extraction: experimental and theoretical considerations for citrus essential oil/hydro alcoholic solvent systems with low interfacial tension

A. DUPUY[a], V. ATHES[a]*, J. SCHENK[b], U. JENELTEN[b] and I. SOUCHON[a]

[a] UMR 782 Laboratoire de Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires AgroParistech, INRA
F-78 850 Thiverval Grignon, France

[b] Process Science Group, Corporate R&D Division, Firmenich S.A
La Jonction, Route des Jeunes 1, 1211 Geneva 8, Switzerland

* Corresponding author. Tel.: +33-(0)1-30-81-53-83; Fax: +33-(0)1-30-81-55-97.
E-mail address: vathes@grignon.inra.fr (V. Athes)

Abstract

The aim of the present work was to select polymeric and/or ceramic porous membranes able to achieve a robust stabilization of the liquid-liquid interface in membrane contactors. A low interfacial tension system was considered with the recovery of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil into an aqueous solvent containing ethanol up to 80 % v/v. Methodological tools such as the characterization of surface properties (contact angle measurements, surface tension of solids) were developed in order to select materials with a minimal affinity for the hydro alcoholic solutions. Nine flat sheet membranes with different characteristics of nature and structure were investigated. Experimental determination of breakthrough pressures showed that very hydrophobic membranes (Polytetrafluoroethylene or grafted ceramic) with maximum pore size of 160 nm led to satisfying breakthrough pressures up to 0.98 bar for solvents containing 40 % of ethanol in volume at 25 °C. This study pointed the requirements on both nature and structure of membranes to avoid their wetting by hydro alcoholic solvents.

Keywords: membrane contactors, breakthrough pressure, interface stabilization, liquid-liquid extraction, contact angle, surface tension

Nomenclature:

A Membrane surface area (m²)

C Solute concentration (ppm in $mg.kg^{-1}$ or $mol.m^{-3}$)

EO Essential oil (lemon)

EtOH	Ethanol
ΔG_{SW}	Free energy of hydration of the solid with water ($J.m^{-2}$)
HA	Hydro alcoholic solution
K	Overall mass transfer coefficient ($m.s^{-1}$)
ΔP	Transmembrane pressure difference (bar)
P	Liquid-liquid partition coefficient (dimensionless, volumetric concentration ratio)
P_{ow}	Partition coefficient of a solute between octanol and water (representative of the hydrophobic property)
PA	Polyamide
PES	Polyethersulfone
PP	Polypropylene
PTFE	Polytetrafluoroethylene
Q	Volumetric flow rate ($m^3.s^{-1}$)
r_P	Radius of membrane pores (m)
V	Fluid volume in the vessel (L)

Greek symbols

β	Pore shape parameter
γ	Surface or interfacial tension ($J.m^{-2}$)
γ^{LW}	Lifshitz-van der Waals component of the surface tension ($J.m^{-2}$)
γ^{AB}	Polar (donor-acceptor or acid-base) component of the surface tension ($J.m^{-2}$)
γ^{+}	Electron-acceptor parameter (Lewis acid, H^+ donor) of the surface tension ($J.m^{-2}$)
γ^{-}	Electron-donor parameter (Lewis base, H^+ acceptor) of the surface tension ($J.m^{-2}$)
θ	Contact angle (°)

Subscripts

c	Critical
i	Relative to the solute i
L	Liquid
M	Membrane
max	Maximum
0	Initial
S	Solid
W	Water

1) Introduction

In liquid-liquid extraction with membrane contactors, the interface between phases is stabilized in a porous membrane enabling the transfer of compounds by diffusion in the membrane pores filled with one of the liquid phases, without any phases mixing. The main benefits of this technology are that extra-steps (decantation, centrifugation) are no longer needed and that the interfacial area between fluids at membrane level remains constant whatever operating flow rates and can be precisely known. These benefits lead to make easer the scale-up of the process, to increase its flexibility, and to reduce solvent losses and energy consumption. However, limited pressure range to ensure stable interface between fluids, additional resistance to mass transfer and membrane lifetime represent the main drawbacks of this technology [1]. The most common membrane contactors are made of polypropylene hollow fibers forming a bundle and glued together at each extremity. Modules of different membrane surface areas from 100 cm² to 220 m² are commercially available [2,3]. Using this kind of modules, many applications of membrane-based solvent extraction have been used successfully for the selective extraction of different compounds: organic acids [4], metals [5], proteins [6] and aroma compounds [7]. This paper is focused on this later application and concerns more specifically the treatment of citrus essential oils.

Highly valuable oxygenated terpenes (citral, linalool, etc…) present in small quantity in citrus essential oils are usually recovered by liquid-liquid extraction with hydro alcoholic mixtures [8]. However, conventional processes using mixer-settlers or counter-current columns are limited by emulsions which require time-consuming and costly steps to eliminate them. Non-dispersive membrane extraction thus seems to be an interesting alternative. Nevertheless, in this specific application, interface stabilization between fluids in the membrane, required to avoid emulsions, can be compromised by the low surface tension of hydro alcoholic mixtures and their high affinity for membrane material. Gostoli and Sarti [9] showed that the breakthrough pressure decreases linearly in presence of ethanol in water what hardens interface stabilization. Above a pressure threshold (breakthrough pressure, ΔP_c), the non-wetting liquid passes through the membrane and an emulsion occurs. Membrane wettability is determined by the properties of both membrane and liquids and that is why a careful choice of the membrane-solvent combination is a determining step. The Young-Laplace equation is generally used to calculate the breakthrough pressure. This equation gives a relationship between the breakthrough pressure ΔP_c and parameters depending on fluids and membrane:

$$\Delta P_c = -\frac{2 \times \beta \times \gamma_{HA/EO} \times \cos\theta_{HA\text{-}EO\text{-}M}}{r_{P,max}} \quad (1)$$

where $\gamma_{HA/EO}$ is the interfacial tension between the essential oil and the hydro alcoholic solution ($N.m^{-1}$), β is a pore shape parameter ($\beta = 1$ for cylindrical pores and $0 < \beta < 1$ for non-cylindrical pores), $\theta_{HA\text{-}EO\text{-}M}$ is the essential oil/hydro alcoholic solution/membrane contact angle (°) and $r_{P,max}$ is the maximum radius of membrane pores (m).

The highest breakthrough pressure is desirable to facilitate process control for a future industrial application and 0.5 bar seems to be a minimal acceptable target. In the case of an aqueous phase in contact with an organic solvent in a hydrophobic membrane, ΔP_c is above 1 bar and can reach 4 bars [10]. On the basis of the Young-Laplace equation, the most suitable way to increase ΔP_c in the essential oil/hydro alcoholic solvent system is to focus i) on solvent selection (ethanol content), ii) on membrane structure by reducing the pore size and iii) on membrane hydrophobicity (to decrease the affinity between the solvent and the membrane material).

Wetting phenomena of porous membranes have already been studied in the literature especially concerning air-gap membrane distillation or gas-absorption into a liquid. The most common technique is the experimental determination of the liquid entry pressure [9,11]. Contact angle measurements using the sticking bubble technique [12] and wetting kinetics measurements by capillary rise [13] have also been used to characterize membrane hydrophobicity. Some authors developed semi-empirical [11] or mathematical models [14,15] to predict the breakthrough pressure value or define the maximum allowable concentration of solutes inside an aqueous solution before the membrane wetting. Even if models give satisfying results for air-liquid systems, experimental determination of the breakthrough pressures seems to remain necessary for liquid-liquid systems. These models take into account that membrane pores are not cylindrical and consider donut-shaped pores and effective contact angles to predict the critical liquid entry pressures of hydro alcoholic mixtures for PP and PTFE membranes [14]. The available data in the literature about the prediction of interface stabilization for liquid-liquid systems are very scarce compared to liquid-gas systems. One simple approach for liquid-liquid systems consists in measuring water contact angles on plates of dense polymer making up the membranes (PP or PTFE) when immersed in non aqueous solvents in order to predict the breakthrough pressure using the Young-Laplace equation [16].

The goal of the present work was to understand the wetting of porous membranes by hydro alcoholic solvents and citrus essential oil in order to choose suitable materials for

interface stabilization in membrane-based solvent extraction of oxygenated terpenes. Lemon oil was chosen as a model for citrus essential oils with a specific interest on two compounds: i) limonene (the main non oxygenated terpene present in the citrus oils) and ii) citral (one of the main oxygenated terpenes of lemon oil). First, we used a fast screening technique to select membranes with a higher flux for lemon essential oil. Secondly, surface properties of hydrophobic and hydrophilic polymers were determined by contact angle measurements. We investigated relevant membrane-solvent combinations at pilot scale using a flat sheet module to identify configurations leading to both ΔP_c values higher than 0.5 bar and high mass transfer coefficients. Moreover, the evolution of ΔP_c with extraction time was investigated. The terpene enrichment of the hydro alcoholic solvent during extraction could lead to a significant interfacial tension variation between the two phases. Moreover, modifications induced by limonene sorption on polymer [17] had to be taken into account for material selection. For that, surface tensions of materials were calculated after an immersion of 17 days in lemon essential oil.

2) Materials and methods

2.1) Materials

2.1.1) Liquids

Lemon essential oil was supplied by Firmenich S.A. (Geneva, Switzerland) and stored at -20 °C under nitrogen. Absolute ethyl alcohol from Carlo Erba (Rodano, Italy) was used as received and mixed to water in various ratios (solutions from 20 to 80 % v/v in ethanol).

.

2.1.2) Membranes and polymer flat plates

The membranes used were flat sheet samples; PP2500 Polypropylene membrane from Celgard (Charlotte, USA), PTFE1302, PTFE 1301, PTFE1325, PTFEAX07-198 Polytetrafluoroethylene membranes from Donaldson (Leuven, Belgium), BiodyneA® Polyamide and Supor® 200 Polyethersulfone membranes from Pall (Saint Germain en Laye, France) were tested as received without any pre treatment and each membrane was used only once. A ceramic membrane (TiO_2) from Spintek (Los Alamitos, USA) was evaluated before and after a hydrophobic grafting with a bisphosphonic perfluoropolyether (2H,2H,4H,4H-perfluoro-[1-hydroxy-3,6,9,12-tetraoxa]-tridecylidene-1,1 bisphosphonic acid) performed by

Surfactis (Angers, France) using the method described by Lecollinet *et al.* [18]. The characteristics of the membranes are reported in Table 1.

Table 1
Summary of the flat sheet membrane characteristics

Trade name	Supplier	Mean pore diameter[a] (nm)	Thickness[a] (µm)	Porosity[a] (%)	Water contact angle on dense materials (°)
PP2500	Celgard	64	25	55	101.9 ± 3.8[b]
PTFE1301	Donaldson	100	89	> 80	113.2 ± 1.7[b]
PTFE1325	Donaldson	50	25	> 80	113.2 ± 1.7[b]
PTFEAX07-198	Donaldson	50	75	> 80	113.2 ± 1.7[b]
PTFE 1302	Donaldson	200	89	> 80	113.2 ± 1.7[b]
Biodyne® A (Polyamide)	Pall	450	150	-	61.6 ± 3.0[b]
Supor® 200 (PES)	Pall	200	145	-	63 ± 0.4[c]
TiO_2 (support: stainless steel)	Spintek	100	15 µm (top layer) 185 µm (support)	-	81[b]
Hydrophobic TiO_2 (support: stainless steel)	Spintek + Surfactis	100	15 µm (top layer) 185 µm (support)	-	116[b]

[a] Determined by the manufacturer
[b] Determined in this work
[c] Values from Lapointe *et al.* [20]

Flat polymer plates from Goodfellow (Lille, France) of polypropylene (PP303030), polytetrafluoroethylene (FP303150) and polyamide 6,6 (AM323010) were characterized in contact with the studied liquids (hydro alcoholic solvents and lemon oil). PTFE and PP plates had a thickness of 3 mm and a density of 0.9 and 2.2 $g.cm^{-3}$, respectively. Polyamide (PA) plates had a thickness of 1 mm and a density of 1.14 $g.cm^{-3}$. They were cut into 20 × 50 mm pieces to perform contact angle measurements.

2.2) Interfacial tensions for liquid-air and liquid-liquid systems

The interfacial tensions for liquid-air and liquid-liquid systems were measured by the pendant drop method with a Drop Shape Analyzer DSA100-MR2, from Krüss (Palaiseau, France) at 25 °C. Interfacial tensions were calculated using an algorithm based on the Laplace theory. For each case, at least 5 pendant drops between 20 and 40 µL were measured. A straight needle (diameter of 1.5 mm) was used for the liquid-air measurements. For the liquid-liquid measurements, a small tank (about 10 cm^3) was filled with the chosen hydro alcoholic

solution and a droplet of lemon essential oil was poured inside using a curved needle (NE1, diameter of 1.455 mm). Interfacial tensions were measured between liquids without preliminary contact and the evolution of interfacial tension versus time was investigated for 250 seconds. Measurements were also performed with hydro alcoholic solutions and lemon essential oil put in contact for at least 4 hours to reach equilibrium (HA/EO ratio of 2.5/1 in volume). The phases were then carefully separated before interfacial tension determination. In these conditions, the interfacial tension was constant after less than 30 seconds.

2.3) Wetting behavior of membranes and measurement of the breakthrough pressures

2.3.1) Wetting behavior of membranes

We measured and analyzed the wetting of lemon essential oil and hydro alcoholic solution (66 % v/v of EtOH) on membrane surfaces. The experimental system was composed of two magnetic parts and a 17 cm² disc of membrane was placed between them. An Emiflon 192 PTFE join (EMI, France) ensured the tightness of the system. This system was adapted only for polymeric membranes which are thin and flexible. Experiments were conducted at ambient temperature and atmospheric pressure for 30 minutes. 50 mL of liquid were placed in the upper tank in direct contact with the membrane surface. We measured the required time until the first drop fell into the collector and we weighted the quantity of collected liquid every 2 minutes.

2.3.2) Experimental set-up for the measurement of breakthrough pressures

Breakthrough pressures were determined on flat membranes. A specific module was developed in order to limit the pressure drops in the system and to maintain a constant transmembrane pressure difference between the fluids.

The membrane module was made of polyetheretherketone and composed of two symmetrical semi-cells with internal dimensions of 104 × 50 × 2 mm, separated by a flat sheet porous membrane which was sustained by two stainless steel grids (porosity of 78 %). The fluids (lemon essential oil and hydro alcoholic solvents) were circulated tangentially to the membrane surface. The effective membrane area was 3.8×10^{-3} m². The membrane was impregnated with lemon essential oil as it is commonly done in membrane-based solvent extraction [4] and then placed inside the module. For each experiment, 1 L of lemon essential oil circulated in the upper side using a gear pump Micropump M56B4 from Simplatroll

(France). The solvent phase consisted of a 2.5 L mixture of ethanol and water (40 or 66 % v/v of ethanol) and circulated in the lower side using a gear pump MDGH2TA 220V from Iwaki (Japan). Both phases were totally recycled into their respective reservoirs and circulated in a co-current configuration (Fig. 1). The module was placed horizontally for all the experiments. The temperature of the lemon essential oil and the solvent vessels was controlled at 25 °C by an external water circulation. The experimental set-up used in this study has already been described in detail in [7].

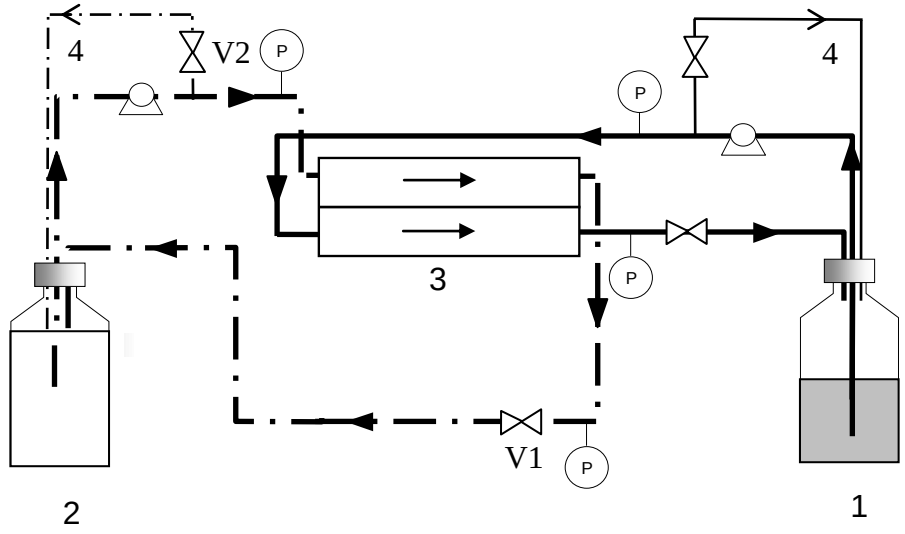


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for membrane-based solvent extraction in co-current configuration: (1) lemon essential oil reservoir; (2) hydro alcoholic solution reservoir; (3) membrane contactor and (4) by-pass. V1 and V2: valves.

2.3.3) Experimental determination of breakthrough pressures

To determine the breakthrough pressure for each membrane/solvent combination, the pressure on the solvent side was gradually increased (0.05 bar every 10 minutes). Pressure gauges and valves placed at the inlets and outlets of the module allow a manual control of the pressure. The increase in pressure on the hydro alcoholic side, read at the inlet pressure gauge, was adjusted by tuning valve V1 and the by-pass system (V2) which were represented on Fig. 1. We began the experiment with an overpressure of 0.1 bar on the solvent side and we gradually increased this overpressure until the lemon essential oil became cloudy meaning that the breakthrough pressure was reached.

Breakthrough pressures were measured at the beginning of extraction (extraction yield inferior to 10 %) and at the end of the extraction when the equilibrium between phases was reached. Because of the small membrane surface area, lemon essential oil and hydro alcoholic solvents were put in direct contact for 72 h, phases were then separated and poured in the

vessels of the membrane set-up in order to determine the breakthrough pressure at equilibrium.

2.3.4) Observation of membranes with scanning electron microscopy (SEM)

We used scanning electron microscopy (SEM) to observe the morphology of the pores of membranes. A 525M apparatus (FEI, Hillsboro, USA) at an accelerating voltage of 28 kV was used. We realized a metal coating (Au) of the samples with a thickness of about 2-4 nm to produce an electrical conductive surface. Measurements of the surface of flat sheet membranes were performed.

2.4) PTFE, PP and PA flat plates characterization

2.4.1) Cleaning procedure of polymer plates

To avoid spontaneous impregnation on porous membranes which makes difficult the determination of contact angle, we used dense polymer plates. Before measurements of contact angles, PTFE, PP and PA plates were first cleaned by being soaked for 10 minutes in a detergent solution (RBS at 2 % in water at 50 °C). Surfaces were rinsed by 5 immersion steps (5 min each) in tap-water at 50 °C and then washed 5 times with Milli-Q water (Molsheim, France) at 20 °C for 5 minutes. Measurements were performed within the two days after the cleaning procedure.

2.4.2) Contact angle measurements in air and inside a liquid

We measured contact angles using water and liquids which were investigated in membrane-based solvent extractions (lemon essential oil and hydro alcoholic solutions) inside a thermostated chamber at 25 °C using a Drop Shape Analyzer DSA100-MR2 from Krüss (Palaiseau, France).

For contact angle measurements in air, we used the static sessile drop method [19]. Droplets of 2-5 µL were deposited on the polymer surface by using a syringe with a straight needle. Contact angle values were taken after 30 s to allow relaxation of the drop while minimizing the liquid evaporation. Between 5 and 10 measurements were performed for each liquid and contact angles were calculated by means of a computerized image analyzer. Measurements were performed before and after an immersion of 17 days of polymer plates in lemon essential oil at 25 °C.

Before contact angle measurements inside a liquid, lemon essential oil and hydro alcoholic solutions were put in contact for at least 4 hours at room temperature in order to reach equilibrium and therefore avoid inaccuracy in contact angle values. We studied two configurations as shown in Fig. 2. In the first case, the goal was to measure the wetting of hydro alcoholic mixtures on polymeric materials when immersed in lemon essential oil. A quartz tank (about 10 cm^3) was filled with lemon essential oil and a small piece of polymer was placed at the bottom of the tank. A droplet of water/ethanol mixture (40 to 66 % v/v of EtOH) was deposited on the polymer surface using a straight needle and both advancing and receding contact angles were measured. The principle was the same for the second configuration except that the tank was filled with hydro alcoholic solution and a droplet of lemon essential oil was deposited on the polymer surface using a curved needle.

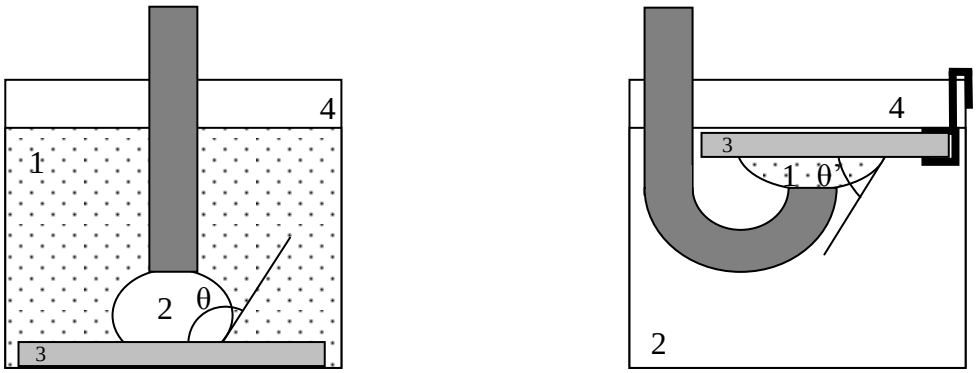


Fig 2. Two configurations for contact angle measurements inside a liquid: (1) lemon essential oil; (2) hydro alcoholic solution; (3) polymer plate and (4) air. θ and θ' are the measured contact angles.

2.4.3) Influence of immersion in lemon essential oil on PTFE, PP and PA surface properties

PTFE, PP and PA surface tensions and their relative components were estimated by static contact angle measurements by using the Good and van Oss approach [19] before and after immersion of the polymer plates in lemon essential oil (17 days, 25 °C). The standard testing liquids were Milli-Q water (Millipore, France), diiodomethane (GC, Sigma Aldrich, 99 %) and ethylene glycol (spectrophotometric grade, Sigma Aldrich, 99+ %). Using the surface tension parameters of standard liquids (Table 2) and after calculations available in [19], the solid surface tension (or surface free energy) is expressed as:

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \quad (2)$$

and $$\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^{+} \times \gamma_S^{-}} \quad (3)$$

where the Lifshitz-van der Waals γ_S^{LW}, polar (donor-acceptor or acid-base) γ_S^{AB}, electron-acceptor parameter (Lewis acid) γ_S^{+} and the electron-donor parameter (Lewis base) γ_S^{-} are the components of the surface tension.

Table 2
Surface tension components of water, diiodomethane and ethylene glycol at 20 ° C (mJ.m^{-2}) from Good [19]

Standard liquids	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^{+}	γ_L^{-}
Water	72.8	21.8	51	25.5	25.5
Diiodomethane	50.8	50.8	0	0	0
Ethylene glycol	48	29	19.0	1.92	47.0

Following the contact angle measurements with three different liquids for which the surface tension parameters are known (γ_L^{LW}, γ_L^{+} and γ_L^{-}), equations are produced and solved to determine the solid surface tension parameters (γ_S^{LW}, γ_S^{+} and γ_S^{-}).

To quantify their relative hydrophobicity, the free energies of hydration (ΔG_{SW}) of the materials with water were calculated [20]:

$$\Delta G_{SW} = -2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_W^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^{+}\gamma_W^{-}} - 2\sqrt{\gamma_S^{-}\gamma_W^{+}} \quad (4)$$

ΔG_{SW} can be divided into two components (superscript LW for Lifshitz-van der Waals interactions and superscript AB for Lewis acid-base interactions):

$$\Delta G_{SW}^{LW} = -2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_W^{LW}} \quad (5)$$

$$\Delta G_{SW}^{AB} = -2\sqrt{\gamma_S^{+}\gamma_W^{-}} - 2\sqrt{\gamma_S^{-}\gamma_W^{+}} \quad (6)$$

2.5) Membrane-based solvent extractions of oxygenated terpenes from lemon essential oil

2.5.1) Experimental set-up

The experimental set-up used for membrane-based solvent extractions was the same than the set-up used for the measurement of breakthrough pressures (Fig. 1). Flow rates ranged between 5.3 ×10^{-6} and 7.3 ×10^{-6} m^3.s^{-1} (Re_{HA}: 80-118) for the solvent and between 8.4 ×10^{-6} and 1.3 ×10^{-5} m^3.s^{-1} (Re_{EO}: 263-390) for the lemon essential oil. An overpressure of 0.1 bar was applied on the hydro alcoholic phase in order to stabilize the interface. The extraction was performed during at least 2h30.

2.5.2) Analytical method for citral and limonene quantification

Both phases were regularly sampled and analyzed by gas chromatography. Citral (CAS number: 106-26-3, $LogP_{ow}$ = 3.45) and d-limonene (CAS number: 5989-27-5, $LogP_{ow}$ = 4.83) were chosen as markers of oxygenated terpenoids and monoterpenes, respectively.

Extracting solvent samples were analyzed using a Hewlett Packard 6890 chromatograph equipped with an automatic sampler, a flame ionization detector (FID) and an Agilent 19095N-123 HP-INNOWAX Polyethylene semi-capillary column with a polar stationary phase (30 m × 0.53 mm i.d., 1 µm film thickness). Lemon essential oil samples were analyzed with a Restek 13105 RT-BetaDEX-sm capillary column of intermediate polarity (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness). The analytical procedure can be found in [21]. Calibration curves for citral and limonene were produced for each solvent used.

2.5.3) Water content analysis in lemon essential oil

In order to determine solvent losses in lemon essential oil at the end of each membrane-based solvent extraction, water content was measured by the Karl Fischer titration method using a Metrohom KF 756 apparatus (Herisau, Switzerland). 250 mg of lemon essential oil were mixed with 10 mL of dry methanol for 30 minutes and titrated with Riedel-de-Haen reagent (Seelze, Germany) until the end point was reached.

3) Results and discussion

3.1) Selection of membrane-liquid combinations

3.1.1) Wetting behavior of flat sheet membranes

A fast and simple screening method was used to study the wetting behavior of different membranes when they are put in contact with lemon essential oil or hydro alcoholic solution (66 % v/v of ethanol). The amount of ethanol in the solvent was chosen because selective extraction of oxygenated terpenes from citrus essential oil is generally performed with solvent composition [8,22], leading to extracts in agreement with industrial requirements.

PP2500, PTFE1302, PTFE1301, PTFE1325, Supor®200 (PES) and Biodyne®A (PA) membranes were considered. Their average pore diameter ranged between 50 and 450 nm, and their thickness between 25 and 150 µm. Among these membrane materials, PES and PA

were hydrophilic (water contact angle θ < 90°) whereas PTFE and PP were hydrophobic (water contact angle θ > 90°) as indicated in Table 1. For each membrane, Fig. 3 indicates the required time for the first drop of lemon essential oil or hydro alcoholic solution to pass through the membrane and the corresponding liquid flux (mL of liquid per surface area and per hour). For the PTFE1301 membrane, no hydro alcoholic solution passed through the membrane after 30 minutes. For all the membranes (hydrophobic and hydrophilic), the lemon essential oil flux was higher than the hydro alcoholic solution flux. Consequently, inside the porous membrane of the contactor, lemon essential oil is likely to be the wetting phase for investigated membranes. However, quantitative differences in first drop times and fluxes were observed for membranes with similar characteristics (pore size and thickness). For example, Supor®200 (PES) and PTFE1302 membranes showed similar first drop time for lemon oil whereas the first drop time for hydro alcoholic solution of the PTFE1302 membrane was three times as long as the PES membrane. As expected, hydrophilic membranes show a higher affinity for the hydro alcoholic solution than hydrophobic materials.

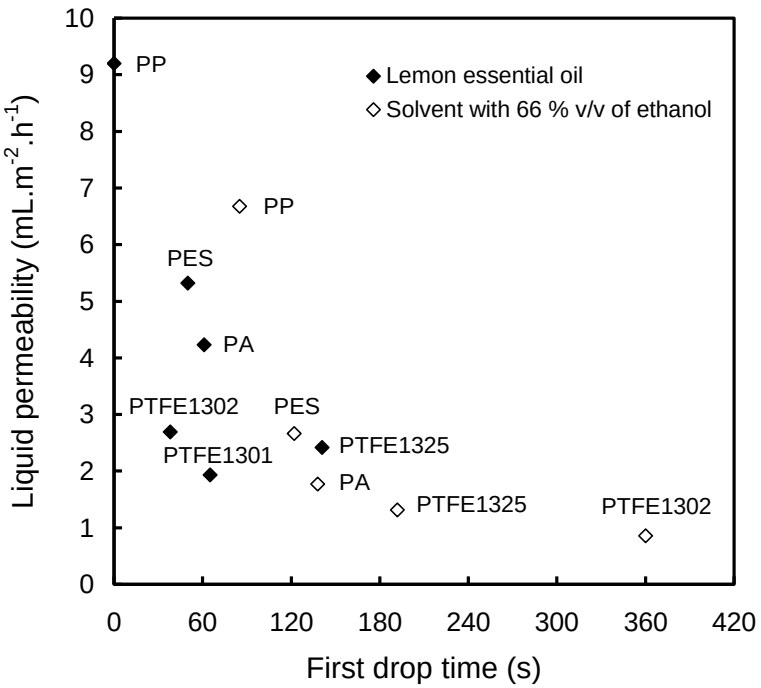


Fig. 3. Lemon essential oil and hydro alcoholic solution (66 % v/v of ethanol) permeabilities for polymeric flat sheet membranes as a function of the required time for the first drop of liquid to pass through the membrane.

Moreover, mass transfer efficiency had to be considered to determine the most relevant configuration: lemon essential oil or hydro alcoholic solution filling the pores of the membrane. When the pores are filled with lemon essential oil for which citral shows the highest affinity (partition coefficients below 1 [21]), higher mass transfer will be obtained

because of the lower resistance due to the membrane in this configuration [23]. Consequently, both hydrophobic and hydrophilic membranes could be investigated provided lemon essential oil was the wetting phase which can be performed by filling the pores of the membrane with lemon oil before running experiments.

Prasad *et al.* [24] studied hydrophobic and hydrophilic membranes in contact with aqueous/organic systems (water/xylene). Hydrophobic membranes were not wetted by the aqueous phase under the breakthrough pressure value whereas hydrophilic membranes could be soaked in both liquids leading to two values of breakthrough pressures. For a PA membrane, breakthrough pressures of 1.24 and 1.72 bar were obtained for xylene and water in pores, respectively.

Two hydrophobic materials were then selected: PP, which is extensively used as membrane material in contactors and PTFE, which has a strong chemical resistance and a higher hydrophobicity. PA was chosen as a representative of hydrophilic membrane materials.

3.1.2) Wettability of dense membrane materials (PTFE, PP and PA)

In this section, we were aiming at proposing a better understanding of the membrane wettability by using contact angle measurements requiring small amounts of liquids and short time. In order to avoid impregnation phenomena and surface roughness, measurements were performed on dense materials instead of porous membranes.

Contact angles measurements were performed using hydro alcoholic mixtures and lemon essential oil in order to provide information about which liquid will wet membrane pores. As illustrated in Table 3, solvents containing more than 66 % v/v of ethanol and lemon essential oil are low surface tension liquids (γ_L < 28 mN.m^{-1}) since surface tension of liquids are typically 20-80 mN.m^{-1} [25]. They have a strong tendency to wet all kinds of solid surfaces except very hydrophobic polymers [26]. Lemon oil contact angles were 45.7° ± 2.1°, 10.0° ± 3.0° and 0° (complete wetting), for PTFE, PP and PA, respectively. These low values of θ meant that lemon essential oil was likely to spontaneously impregnate membrane pores and was therefore the wetting phase for all the considered materials. Contact angles of the hydro alcoholic solutions (20-80 % v/v EtOH) were higher than lemon oil contact angles showing a lower affinity between membrane materials and hydro alcoholic solutions than between membrane materials and lemon essential oil. Contact angles decreased when the amount of ethanol in the solution increased for all investigated materials meaning that this phase could spontaneously fill membrane pores. Consequently, PTFE and PP which showed a lower affinity for water/ethanol mixtures than PA seemed more suitable membrane materials

for the studied application. The only membrane/hydro alcoholic solution combination where the membrane will not be wetted ($\theta > 90°$) is PTFE/hydro alcoholic solution with 20 % v/v of ethanol. However, as little impregnation was expected in the range of contact angles 55°-90°, it broadened the combinations of membrane/hydro alcoholic solutions with 20% to 80% v/v of ethanol.

Table 3
Physicochemical properties of hydro alcoholic solutions (20-80 % v/v of ethanol) and lemon essential oil and contact angle measurements on PTFE, PP and PA flat plates at 25 °C. Contact angle values are given before and after an immersion step of 17 days in lemon essential oil.

	Ethanol/water mixture (% v/v of ethanol)				Lemon essential oil
	20	40	66	80	
Density ($kg.m^{-3}$)	973	944	890	855	849
Viscosity (mPa.s)	1.82 [a]	2.34 [a]	2.26 [a]	2.03 [a]	1.04 [b]
Surface tension in air γ_L ($mN.m^{-1}$)	43.6 ± 0.6	32.4 ± 0.3	26.5 ± 0.2	24.1 ± 0.6	27.4 ± 0.4
	41.6 [c]	32.3 [c]	26.6 [c]	24.9 [c]	-
Contact angle θ (°) on flat plates in air					
PTFE	94.7 ± 6.2	72.8 ± 1.8	59.4 ± 2.7	54.0 ± 1.8	45.7 ± 2.1
PP	83.7 ± 1.4	62.2 ± 2.4	46.0 ± 0.9	38.9 ± 1.2	10.0 ± 3.0
PA	46.3 ± 1.8	30.8 ± 0.6	19.5 ± 1.8	17.4 ± 2.7	n.d.
PTFE (after 17 days in lemon oil)	-	-	54.6 ± 2.5	55.0 ± 1.8	54.7 ± 4.2
PP (after 17 days in lemon oil)	-	-	43.6 ± 0.6	35.8 ± 3.4	20.2 ± 4.4
PA (after 17 days in lemon oil)	-	-	n.d.	n.d.	n.d.

n.d., not detectable (complete wetting, $\theta = 0°$)
[a] Values from Herraez *et al.* [31]
[b] Value from Dupuy *et al.* [21]
[c] Values from Lawson *et al.* [32]

In membrane-based solvent extraction, two liquids/membrane combinations have to be found to ensure a stable interface: a first one with a high affinity (wetting phase) and a second one with a low affinity (non-wetting phase). For the high affinity combination, lemon essential oil and all the materials (PP, PTFE, PA) were suitable. For the low affinity combination, only hydrophobic material (PTFE and PP) with hydro alcoholic solutions with ethanol content as low as possible were adapted. Consequently, PA was not selected for the application. In the next section, selected combinations of membranes materials and solvents were investigated at pilot scale in order to determine experimental breakthrough pressures and mass transfer coefficients.

3.2) Experimental breakthrough pressures with the flat sheet module

In membrane contactors used for liquid-liquid extractions, we were aiming at providing the highest breakthrough pressure in order to facilitate process control. 0.5 bar seemed to be an acceptable target for practical applications and this value has been reported in the literature by [27]. The modification of the breakthrough pressures during extraction represents a challenging issue for a robust control of the process, especially at industrial scale. However, very few data on this topic are available in the literature.

3.2.1) Experimental breakthrough pressures at the beginning of extraction

Experimental breakthrough pressures were reported in Table 4 for the PP2500, PTFE1301 and PTFE1325 membranes with a lemon essential oil/hydro alcoholic solvent (40 % v/v of ethanol) system at 25 °C. We also investigated a ceramic membrane (TiO_2, Spintek) before and after a hydrophobic surface modification (Surfactis). All the breakthrough pressures were measured for extraction yields under 10 %; consequently, values were representative of the beginning of the extraction. The interest of the co-current configuration was mainly the possibility of reducing and maintaining almost steady the transmembrane pressure because pressure gradient in the module decreased in the same direction in the two compartments. Pressure drops in each compartment of the module were very low (lower than 0.05 bar).

Table 4
Experimental breakthrough pressures (bar) measured at the beginning of extraction for a solvent with 40 % of ethanol (v/v), in co-current mode, with lemon oil in the upper compartment and solvent in the lower compartment at 25 °C.

Flat sheet membrane	PP2500	PTFE1301	PTFE1325	Spintek TiO_2	Spintek hydrophobic TiO_2
Experimental ΔP_c (bar)	0.35	0.20	0.98 ± 0.04	0.25 ± 0.07	0.50 ± 0.14

For a solvent with 40 % v/v of ethanol, the highest breakthrough pressure was 0.98 bar with the PTFE1325 membrane (pore size: 50 nm, thickness: 25 µm). Increasing the pore size of the membrane led to a decrease of the breakthrough pressure as shown by the value of 0.2 bar for the PTFE1301 membrane (pore size: 100 nm). This result on the influence of the pore size was in good agreement with the Young-Laplace equation. The breakthrough pressure obtained with the PP2500 membrane (pore size: 64 nm) was much lower than the

value for the PTFE1325 membrane probably because of two effects: maximum pore size values and hydrophobicity. For the TiO_2 membrane (pore size: 100 nm), the hydrophobic grafting led to an increase of 0.25 bar on the breakthrough pressure value. As the thickness of the grafting was inferior to 3 nm [18], the pore size decrease could not explain the 0.25 bar increase of the breakthrough pressure. This result demonstrated the influence of membrane hydrophobicity on ΔP_c values.

Kim *et al.* [14] also measured the breakthrough pressures using PTFE capillaries (membrane thickness: 500 µm, maximum pore size: 2 µm) for MIBK/hydro alcoholic solutions. These systems were quite close to the studied system considering interfacial tension between fluids which ranged between 5.56 and 0.66 $mN.m^{-1}$ for solutions with 17 to 50 % v/v of ethanol, respectively. Low breakthrough pressures were obtained between 0.11 and 0.06 bar for systems with 17 and 50 % v/v of ethanol, respectively.

Experimental determination of breakthrough pressures for liquid/liquid systems represents a valuable operational tool because the value was measured under process conditions. For solvents with 40 % v/v of ethanol, only the PTFE1325 membrane had breakthrough pressures higher than 0.5 bar. PTFE material and pore size below 0.05 µm were the required conditions for a satisfying interface stabilization with the studied system. The hydrophobic modification of the TiO_2 membrane also led to high breakthrough pressures, however, membranes with smaller pore size were required to ensure a robust interface stabilization for the studied system.

3.2.2) Experimental breakthrough pressures at the end of extraction

The aim of this section was to investigate the influence of phase composition (depending on the yield of extraction) on the value of breakthrough pressure. As the surface area of the module was very small (38 cm^2), several days of extraction would have been necessary to reach the equilibrium. Consequently, lemon essential oil and hydro alcoholic solvents (40 and 66 % v/v of ethanol) were put in direct contact for 72 h, then phases were separated and poured in the vessels of the membrane set-up in order to determine the breakthrough pressure at equilibrium (i.e. the end of the extraction).

The PTFE1325 membrane which gave the best results for interface stabilization at the beginning of extraction for a solvent with 40 % v/v of ethanol was investigated. In Table 5, the breakthrough pressures at the beginning and the end of the extraction for two different solvents (40 and 66 % v/v of ethanol) were reported. Solvents with higher amounts of ethanol

led to smaller breakthrough pressures. Moreover, the phase composition has an influence on the breakthrough pressure values because a decrease of ΔP_c about 22-23 % was observed for both solvents at the end of the extraction.

Table 5
Experimental breakthrough pressure values and related maximum pore radius for a PTFE1325 membrane at the beginning and the end of membrane-based solvent extraction with solvents containing 40 and 66 % v/v of ethanol at 25°C.

	Experimental ΔP_c (bar)		Experimental value of the maximum pore radius[a] (nm)	Maximum pore radius from the manufacturer[b] (nm)
	Beginning of extraction	End of extraction (at equilibrium)		
Solvent with 40 % v/v of ethanol	0.98 ± 0.04	0.75	158	161
Solvent with 66 % v/v of ethanol	0.55 ± 0.07	0.43 ± 0.04	125	

[a] Determined with the values of contact angle, breakthrough pressure and interfacial tension at equilibrium
[b] Determined from the bubble point value measured by the manufacturer (3.52 bars)

According to the Young-Laplace equation, the breakthrough pressure depends on the interfacial tension between fluids. Consequently, this parameter was measured before, during and at the end of the extraction in order to explain the breakthrough pressure drop.

3.2.3) Modification of the interfacial tension between fluids during extraction

Interfacial tensions were measured between lemon essential oil and hydro alcoholic solutions (20-80 % v/v of ethanol) without any preliminary equilibrium step and after equilibrium. According to Table 6, interfacial tension decreased for all the investigated liquids when the phases are at equilibrium. The decrease in interfacial tension for a solvent with 66 % v/v of ethanol can be seen in Figure 4. The decrease of interfacial tension was the highest for systems containing the highest amounts of ethanol. For example, the decrease was of 14 % and 33 % for solvents with 40 and 66 % v/v of ethanol, respectively. The modification of interfacial tension is not the only modification which could explain the decrease of breakthrough pressure during extraction. Other parameters such as the modification of the contact angle between the two liquids and the membrane, the membrane structure (pore shape factor, maximum pore size) due to pressure deformation or swelling phenomena could be involved in the modification of the breakthrough pressure between the beginning and the end of extraction. However, the interfacial tension evolution with the yield of extraction mainly explained the modification of breakthrough pressures during the process.

The measurement of the interfacial tension between fluids is an easy and fast procedure. The result is of great interest to control interface stabilization in an industrial application of membrane contactors.

Table 6
Interfacial tensions between lemon essential oil and hydro alcoholic solutions (20-80 % v/v of ethanol) at initial time and at equilibrium at 25 °C.

	Ethanol/water mixture (% v/v of ethanol)			
	20	40	66	80
$\gamma_{\text{lemon oil/hydro alcoholic solution}}$ at initial time ($mN.m^{-1}$)	14.6 ± 0.3	7.2 ± 0.1	4.3 ± 0.2	1.87 ± 0.3
$\gamma_{\text{lemon oil/hydro alcoholic solution}}$ at equilibrium ($mN.m^{-1}$)	13.7 ± 0.3	6.2 ± 0.3	2.9 ± 0.1	0.7 ± 0.1

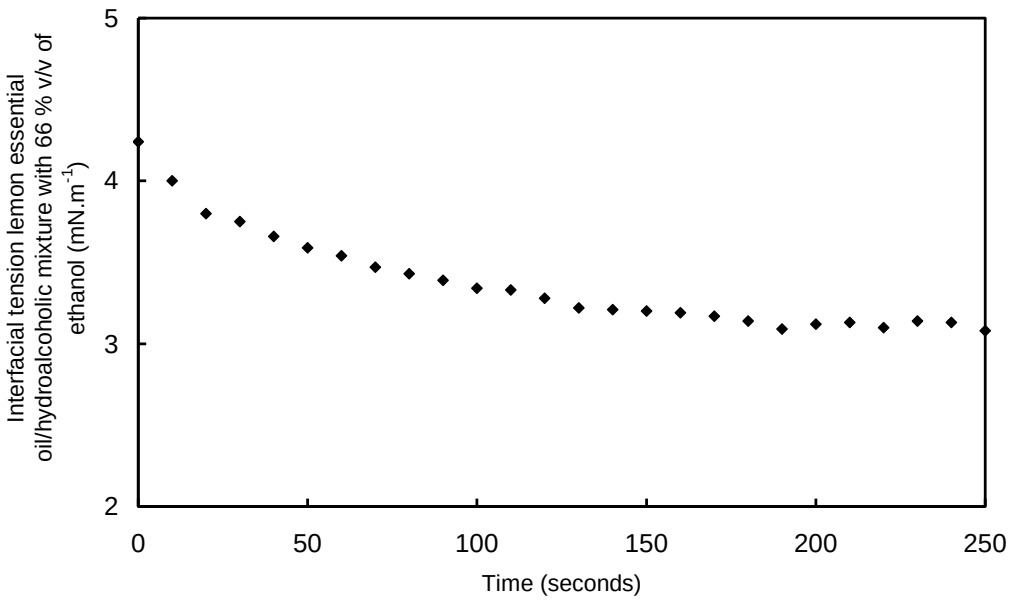


Fig. 4. Influence of the time on the interfacial tension between lemon essential oil and a mixture of water and ethanol (66 % v/v of ethanol in volume) at 25 °C without preliminary equilibrium step.

3.2.4) Calculating the maximum membrane pore diameter using the Young-Laplace equation

According to the Young-Laplace equation, the breakthrough pressure depends on the largest pore of the membrane. This section aims at determining a precise and representative value of the maximum pore size under real process conditions. The membranes were characterized using the two liquids of the application (lemon oil and hydro alcoholic solutions with 40 or 66 % v/v of ethanol), in the wet state and at low pressures (< 1 bar), conditions

reducing morphological changes. Results were then compared to the maximum pore size given by bubble point measurement and SEM pictures.

The maximum pore radius $r_{P,max}$ was given by the following equation (Young-Laplace):

$$r_{P,max} = -\frac{2 \times \beta \times \gamma_{HA/EO} \times \cos\theta_{HA\text{-}EO\text{-}M}}{\Delta P_c} \quad (7)$$

For contact angle measurements, we investigated two configurations (Fig. 2) and measured contact angles for solutions with 40 and 66 % v/v of ethanol. The results are reported in Table 7.

Table 7
Measured contact angles θ' (°) on PTFE and PP surfaces at 25°C in liquid-liquid-solid systems.

Material	Ambient phase (% v/v of EtOH)	Droplet	Advancing contact angle θ' (°)	Receding contact angle θ' (°)
PTFE	40	Lemon essential oil	16.7 ± 1.8	7.9 ± 1.9
	66		21.9 ± 2.5	14.3 ± 2.1
PP	40	Lemon essential oil	26.3 ± 5.5	16.7 ± 4.3
	66		34.2 ± 6.7	22.5 ± 3.7

For the first configuration, hydro alcoholic droplets immersed in lemon essential oil did not seem to be on contact with the PTFE and PP surfaces (i.e. not observable surface between hydro alcoholic solution and polymer) and thus gave contact angles of 180° with very low hysteresis (< 10°). Rzechowicz *et al.* [16] obtained similar profiles for droplets of water on PTFE and PP surfaces when immersed in dodecane. Using their approach, we could say that lemon essential oil penetrated or was retained in some way by the polymer surface, and hence, the droplet was actually advancing over essentially a lemon essential oil surface.

In the second configuration, contact angles θ' (=180°-θ) were inferior to 34.2°. We observed that advancing and receding contact angles were higher for PP than PTFE. The wetting of lemon essential oil on PP was lower than for PTFE meaning that PP had a higher affinity for hydro alcoholic solutions than PTFE. These measurements highlighted in another way that PTFE was more suitable for the application than PP because materials with a minimum affinity with hydro alcoholic solutions were required.

In Table 5, we reported the calculated maximum pore radius using Eq. (7) for the PTFE1325 membrane for two different solvents. Advancing contact angles, experimental breakthrough pressures and interfacial tensions at equilibrium were used. We considered a

pore shape parameter β = 1 and obtained maximum pore radius values of 158 and 125 nm with the solvents containing 40 % and 66 % v/v of ethanol, respectively. These values were in good agreement with the maximum pore diameter determined with the bubble point method which gave a value of 161 nm (β = 1).

Moreover, SEM analysis provided interesting information about the pore morphology of the investigated membranes. The SEM pictures of the PTFE1325 membrane (Fig. 5.a) showed a heterogeneous interlacing of PTFE fibers for which a maximum pore radius of about 150 nm seemed in good agreement with the reported picture. The SEM picture of the PP2500 membrane (Fig. 5.b) showed very elongated pores about 0.5 µm long and 0.1 µm wide for the biggest ones whereas the structure of the PTFE1301 membrane (Fig. 5.c) was quite similar to the PTFE1325 membrane.

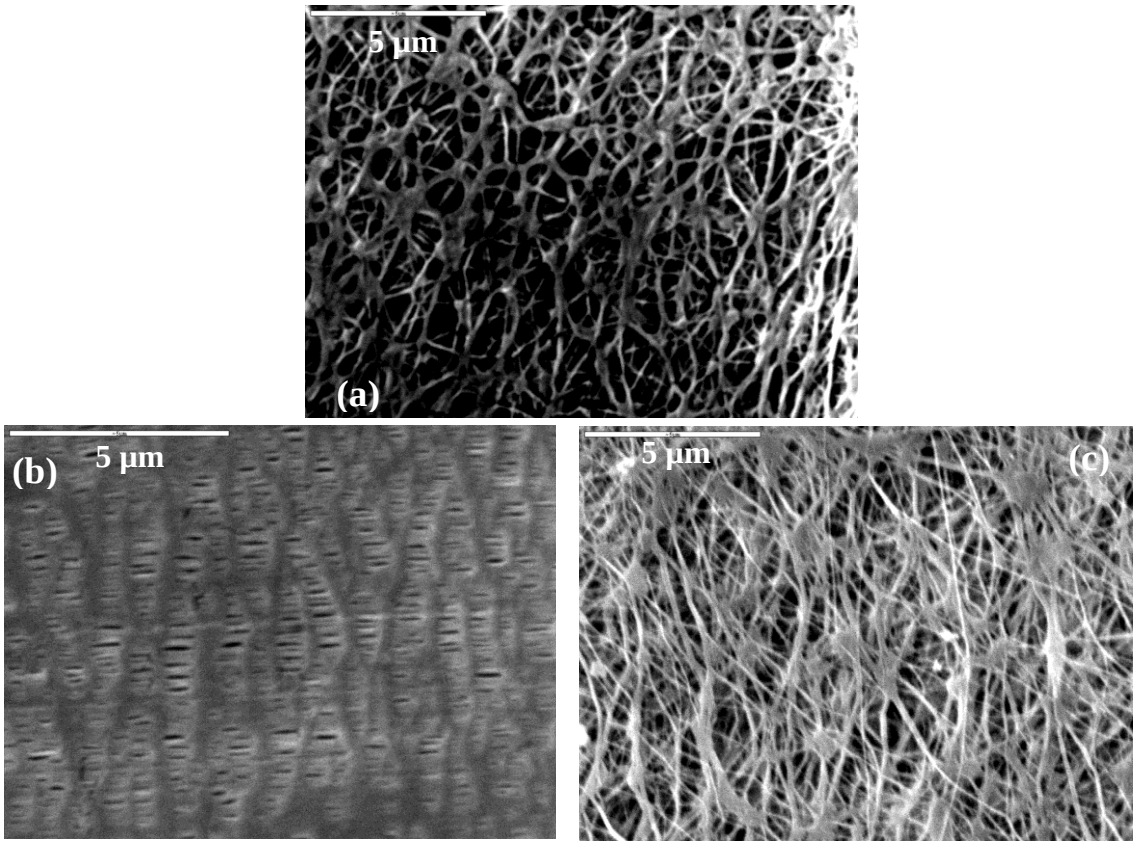


Fig. 5. SEM pictures of the surface of the PTFE1325 (a), PP2500 (b) and PTFE1301 (c) membranes.

In order to understand and maximize the breakthrough pressures for membrane-based solvent extraction, properties depending on liquids (interfacial tension), membrane (maximum pore size) and interactions between liquids and materials (contact angle) had to be taken into account. Moreover, it was shown the breakthrough pressure depends also on the yield of extraction because of the decrease of interfacial tension during extraction.

3.3) Effect of a long contact of lemon essential oil with polymers on their surface properties

Lemon essential oil is a liquid mainly composed of limonene which sometimes modifies polymers in a negative way by lowering their melting point and percent crystallinity [17]. In order to evaluate this phenomenon which could reduce the life time of membranes, we investigated the influence of an immersion of PTFE, PP and PA plates in lemon essential oil on the surface properties (contact angles and surface tension). Changes in surface properties on the long run can lead to modification in interface stabilization.

3.3.1) Effect on contact angles values

The results of the influence of an immersion in lemon essential oil on the surface properties (contact angle) were reported in Table 3 for four different liquids including water, lemon essential oil and solvents containing 66 and 80 % v/v of ethanol. For PTFE and PP, according to the Kruskal-Wallis test, there was no significant difference (at the level 0.05) in contact angles before and after contact (17 days) with lemon essential oil. For PA, no significant difference was noticed for water and lemon essential oil. For hydro alcoholic solvents, a complete wetting ($\theta = 0°$) was observed after immersion in lemon essential oil underlining that this material was no longer suitable for interface stabilization in membrane contactors because both lemon essential oil and solvents became wetting fluids after 17 days of immersion in lemon essential oil.

3.3.2) Effect on the surface tension of PTFE, PP and PA plates

In order to characterize the surface properties of the membrane materials, we performed contact angle measurements with 3 standard liquids (diiodomethane, ethylene glycol and water) and calculated the surface tension using the Good and van Oss approach [19] before and after immersion in lemon essential oil. Table 8 presents the values of surface tension for PTFE, PP and PA. The surface tensions obtained in this study were in good agreement with values reported in the literature. The surface tension γ_S of PTFE and PP was 18.3 and 24.4 mJ.m^{-2}, respectively, these materials showed a low surface tension contrary to PA (44.2 mJ.m^{-2}). PTFE and PP were very hydrophobic surfaces because both γ_S^+ and γ_S^- were close to 0 and the polar component γ_S^{AB} was considered as negligible. PA plate was a partially hydrophilic surface because γ_S^{AB} was no longer negligible. However, PA was not a completely

hydrophilic surface due to the γ_S^- component below 28.35 mJ.m^{-2}. The more apolar character of PTFE and PP compared to PA was also shown by their respective free energy of hydration ΔG_{SW} in Table 8. The relative contribution of the apolar $\left(\Delta G_{SW}^{LW}\right)$ and polar $\left(\Delta G_{SW}^{AB}\right)$ interactions of ΔG_{SW} was indicated in Fig. 6.

Table 8
Surface energy parameters (mJ.m^{-2}) at 20 °C of PTFE, PP and PA plates before and after contact lemon essential oil for 17 days.

		γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-	Free energy of hydration ΔG_{SW}
PTFE	Before contact	18.3 ± 3.9 19.6[a]	17.8 ± 4.1 19.6 [a]	0.5 ± 0.3 0 [a]	0.2 ± 0.3 0 [a]	0.3 ± 0.2 0 [a]	- 49.4
	After contact	13.0 ± 2.0	11.3 ± 2.4	1.7 ± 0.4	0.6 ± 0.2	1.3 ± 0.2	- 50.8
PP	Before contact	24.4 ± 1.8 25.7 [a]	23.5 ± 1.6 25.7 [a]	0.9 ± 0.2 0 [a]	0.2 ± 0.1 0 [a]	1.2 ± 0.4 0 [a]	- 60.6
	After contact	17.9 ± 2.5	16.7 ± 3.1	1.2 ± 0.7	0.5 ± 0.4	1.0 ± 0.3	- 55.0
PA	Before contact	44.2 ± 0.3 42.8 [a]	41.6 ± 0.6 38.6 [a]	2.6 ± 0.4 4.2 [a]	0.4 ± 0.1 0.4 [a]	4.3 ± 0.4 11.3 [a]	- 87.6
	After contact	45.3 ± 1.8	41.6 ± 2.1	3.7 ± 0.3	0.7 ± 0.1	4.7 ± 0.1	- 90.6

[a] Values from Lee *et al.* [33]
γ_S: Superficial tension, γ_S^{LW}: Lifshitz-van der Waals component, γ_S^{AB}: acido-basic component; γ_S^+: electron acceptor parameter (acidic component) , γ_S^-: electron donor parameter (basic component); $\left(\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \times \gamma_S^-}\right)$; $\Delta G_{SW} = \Delta G_{SW}^{LW} + \Delta G_{SW}^{AB}$ using Eqs. (5) and (6).

Surface tension and its components remained almost unchanged for PA after immersion whereas differences were observed for PTFE and PP. Their surface tension decreased by approximately 25 % what was mainly explained by the decrease of the Lifshitz-van der Waals component γ_S^{LW}. For the polar component of surface tension γ_S^{AB}, this parameter increased for PTFE (increase of electron donor γ_S^+ and electron acceptor γ_S^- parameters) and remained almost the same for PP (increase of γ_S^+ component). Consequently, different behaviors after an immersion in lemon essential oil were obtained for PP and PTFE. Results showed that a decrease of PTFE hydrophobicity after immersion in lemon essential oil occurred. However, this decrease was very slight and PTFE material remained very hydrophobic (more than PP) after 17 days of immersion.

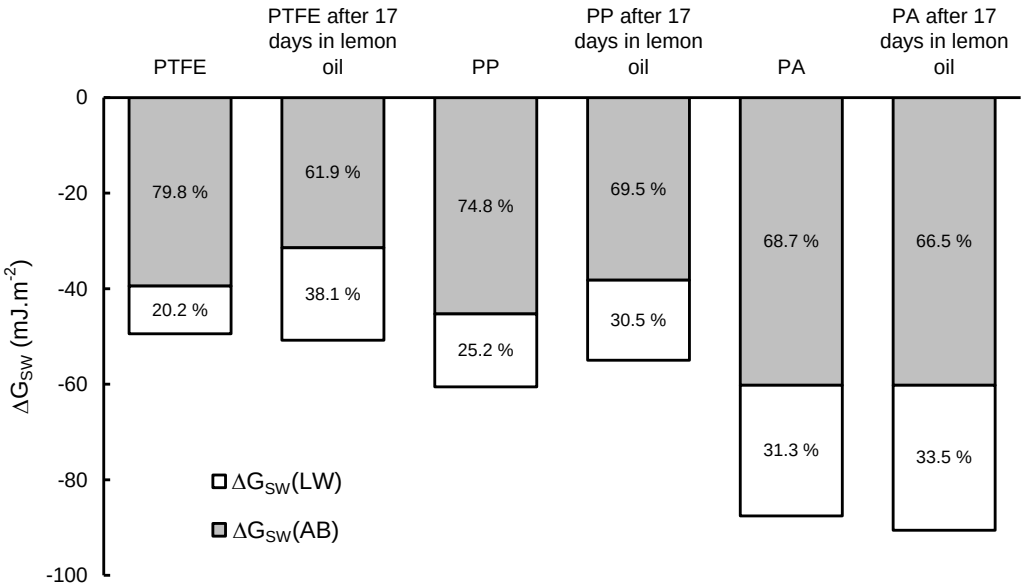


Fig. 6. LW (Lifshitz-van der Waals) and AB (Lewis acid-base) contributions to the free energy of hydration ΔG_{SW} of PTFE, PP and PA polymers before and after 17 days in contact with lemon essential oil.

The free energy of hydration ΔG_{SW} was also used to evaluate the modification of the relative hydrophobic or hydrophilic character of the polymers after immersion in lemon essential oil. Compared to the polymers before immersion, there were only very slight changes in ΔG_{SW} after contact with lemon essential (Fig. 6) meaning that the hydrophobic character of PTFE and PP materials was maintained and that no influence on interface stabilization was likely to occur after a prolonged contact of the membrane with lemon essential oil. Even if the immersion did not change much ΔG_{SW}, the relative apolar contribution ΔG_{SW}^{LW} (%) decreased, especially for PTFE. The decrease in ΔG_{SW}^{LW} (%) and γ_S^{LW} could be linked to the adsorption of lemon essential oil molecules onto the surface of polymers. Previous studies showed that some citrus essential oil molecules (i.e. limonene) were likely to adsorb onto adsorption onto polymeric materials [17,28]. Earlier investigators showed that the decrease of γ_S^{LW} values was observed upon adsorption of molecules such as peptides on polymer surfaces [20].

3.4) Selective liquid-liquid extraction of oxygenated terpenes using flat sheet membranes

After the selection step of membrane-solvent combinations and the influence of an immersion step in lemon oil on surface properties of membrane materials, kinetics of citral and limonene during membrane-based solvent extractions were performed in order to determine mass transfer coefficients and compare membrane performances.

The experimental data of citral and limonene concentrations were obtained for similar hydrodynamic conditions for both solvent and lemon essential oil. A wide range of membrane materials were investigated with organic (PP and PTFE) and inorganic (TiO_2 before and after grafting) membranes.

The experiments were run co-currently and the procedure for the determination of the overall experimental mass transfer coefficient K was the same as that done by earlier investigators [29,30]. K_i^{EO} (reference phase: essential oil) for a solute i (i: citral or limonene) can be calculated from concentration measurements by the following equation:

$$\left[\frac{\frac{1}{Q_{EO}}+\frac{1}{Q_{HA}\times P_i}}{\frac{1}{V_{EO}}+\frac{1}{V_{HA}\times P_i}}\right]\times\ln\left[\frac{\frac{C_{HA}^0}{P_i}-C_{EO}^0}{\left(C_{HA}^0\times P_i-C_{EO}^0\right)+\left(1+\frac{V_{EO}}{V_{HA}\times P_i}\right)\times\left(C_{EO}^0-C_{EO}\right)}\right]= \tag{8}$$

$$=t\times\left(1-\exp\left(K_i^{EO}\times A\times\left(\frac{P_i}{Q_{LE}}+\frac{1}{Q_{HA}}\right)\right)\right)$$

The values were Q_{EO} = 8.4 ×10^{-6} - 1.3 ×10^{-5} $m^3.s^{-1}$ (Re_{EO}: 263-390), C_{EO}^0 (citral) = 0.15 mol.L^{-1}, C_{EO}^0 (limonene) = 4.64 mol.L^{-1}, V_{EO} = 1 L for the lemon essential oil. For the hydro alcoholic solvent, we considered Q_{HA} = 5.3 ×10^{-6} - 7.3 ×10^{-6} $m^3.s^{-1}$ (Re_{HA}: 80-119), C_{HA}^0 (citral) = C_{HA}^0 (limonene) = 0 mol.L^{-1}, V_{HA} = 2.5 L. Moreover, P_{citral} values were 2.23 × 10^{-2} and 1.42 × 10^{-1} for the solvents with 40 and 66 % v/v of ethanol, respectively. $P_{limonene}$ values were 4.20 × 10^{-4} and 1.29 × 10^{-2} for the solvents with 40 and 66 % v/v of ethanol, respectively [21].

As shown in Table 9, overall experimental mass transfer coefficients of citral and limonene K^{EO} were higher when considering a solvent containing 66 % v/v of ethanol than a solvent with 40 % v/v of ethanol. A difference of one order of magnitude was observed for

the mass transfer coefficient of citral and two orders of magnitude for limonene. This result could be linked to the partition coefficients values of citral and limonene between the lemon essential oil and the considered solvents which increased when the amount of ethanol in the solvent increased. In all cases, the amount of water in lemon essential oil at the end of extraction which indirectly indicated the quantity of solvent which passed through the membrane always remained inferior to 1 % (except for the PP2500 membrane at 66 % v/v of ethanol). No water was detectable in lemon essential oil before extraction.

Table 9
Comparison of flat sheet membranes for the extraction of citral and limonene using two hydro alcoholic solvents (40 % or 66 % v/v of ethanol): determination of citral and limonene experimental mass transfer coefficients K^{EO} ($m.s^{-1}$) and water content in lemon essential oil after extraction (%), Re_{EO} = 263-390, Re_{HA} = 80-119, $C_{EO,\ citral,\ t0}$ = 0.15 $mol.L^{-1}$, $C_{EO,\ limonene,\ t0}$ = 4.64 $mol.L^{-1}$.

Flat sheet membrane	40 % v/v of ethanol in the solvent		
	$K_{citral} \times 10^7$ ($m.s^{-1}$)	$K_{limonene} \times 10^9$ ($m.s^{-1}$)	Water in lemon essential oil after extraction (%)
PP2500	1.56	2.39	0.21± 0.05
PTFE1301	0.82	4.99	n.d.
PTFE1325	0.93	3.72	-
Spintek TiO_2	2.88	4.82	0.29 ± 0.05
Spintek hydrophobic TiO_2	3.37	1.99	0.67 ± 0.07
	66 % v/v of ethanol in the solvent		
	$K_{citral} \times 10^6$ ($m.s^{-1}$)	$K_{limonene} \times 10^7$ ($m.s^{-1}$)	Water in lemon essential oil after extraction (%)
PP2500	2.66	3.17	3.19 ± 0.36
PTFE1301	1.94	0.94	0.12 ± 0.44
PTFE1325	1.42	1.87	0.52 ± 0.10

n.d., not detectable

The overall mass transfer coefficients for citral and limonene were not much modified by the considered membrane. Consequently, PTFE membrane with pore size of 0.05 µm which provided the highest breakthrough pressures, led to satisfying levels of extraction of oxygenated terpenes from lemon essential oil. Moreover, hydrophobic TiO_2 membrane (pore size 0.1 µm) which showed ΔP_c of 0.5 bar at 40 % v/v of ethanol was also suitable for an application in selective extraction of oxygenated terpenes from lemon essential oil using membrane contactors. Higher breakthrough pressures could be obtained by reducing the pore size of hydrophobic ceramic membranes.

4) Conclusion

Interface stabilization for membrane-based solvent extraction was a challenging issue, especially when the interfacial tension between the solvent and the feed phases was very low and when one of the two liquids contained ethanol up to 80 % v/v.

In order to understand membrane wetting phenomena, mutual interactions between liquids (lemon essential oil, hydro alcoholic solvents) and dense polymer plates (PTFE, PP and PA) were characterized using contact angle measurements and surface tension determination. It was found that low surface tension liquids such as lemon essential oil and aqueous solutions with more than 66 % v/v of ethanol had a strong tendency to wet all kinds of solid surfaces except very hydrophobic polymers. The study of the effect of the immersion (17 days) in lemon essential oil on the surface properties of polymers showed that the strong hydrophobicity of PP and PTFE was maintained. However, a slight decrease of the apolar component γ_S^{LW} was observed and could be linked to adsorption phenomena.

PP and PTFE flat sheet membranes with various structures (pore size and thickness) were evaluated on a flatsheet module in liquid-liquid membrane based extraction and their breakthrough pressures ΔP_c under process conditions were determined for a solvent containing 40 % v/v of ethanol. A TiO_2 ceramic membrane (pore size: 0.1 µm) with a hydrophobic surface modification led to ΔP_c up to 0.5 bar. A PTFE membrane with a pore size of 0.05 µm led to the highest breakthrough pressures (up to 0.95 bar) and answered to the requirements for an easy control of the interface stabilization at industrial scale. Moreover, the influence of the yield of extraction on the breakthrough pressures was studied and a decrease of ΔP_c about 22-23 % was observed which was linked to the decrease of the interfacial tension between fluids. The maximum pore size of the membranes could be calculated with the Young-Laplace equation and the values were in good agreement with those obtained with the bubble point method. A strong influence of the solvent composition was observed on overall mass transfer coefficients K. Citral and limonene coefficients were higher at 66 % v/v of ethanol in the solvent than at 40 %. Mass transfer coefficients until 2.66×10^{-6} m.s^{-1} were obtained for the extraction of the target oxygenated terpene (citral).

The present work gave a valuable insight into the understanding of membrane wetting for low interfacial systems containing ethanol and consequently into interface stabilization in membrane contactors. A selection of suitable membrane materials based on considerations about nature (hydrophobicity) and structure (maximum pore size) was performed. Moreover, the evolution of the breakthrough pressure within extraction time was studied.

Acknowledgements

We wish to thank Firmenich S.A. for their financial support, N. Wolff (INRA Versailles, PESSAC Laboratory, France) for her help in performing SEM measurements and Dr D. Portet (Surfactis, France) for the surface modification of ceramic membranes.

References

[1] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastrel, Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharamaceutical, Food and Biotechnological Applications New York, 2009.
[2] E. Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio, Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities, first ed., Elsevier, Amsterdam, 2006.
[3] A. Gabelman, S.-T. Hwang, Hollow fiber membrane contactors, J. Membr. Sci. 159 (1999) 61-106.
[4] A. Kiani, R.R. Bhave, K.K. Sirkar, Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane, J. Membr. Sci. 20 (1984) 125-145.
[5] C.H. Yun, R. Prasad, A.K. Guha, K.K. Sirkar, Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams, Industrial & Engineering Chemistry Research 32 (1993) 1186-1195.
[6] L. Dahuron, E.L. Cussler, Protein extractions with hollow fibers, AIChE J. 34 (1988) 130-136.
[7] F.X. Pierre, I. Souchon, M. Marin, Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction, J. Membr. Sci. 187 (2001) 239-253.
[8] A. Arce, A. Marchiaro, J.M. Martinez-Ageitos, A. Soto, Citrus essential oil deterpenation by liquid-liquid extraction, Canadian Journal of Chemical Engineering 83 (2005) 366-370.
[9] C. Gostoli, G.C. Sarti, Separation of Liquid-Mixtures by Membrane Distillation, J. Membr. Sci. 41 (1989) 211-224.
[10] B.W. Reed, M.J. Semmens, E.L. Cussler, in: R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.), Membrane Separations Technology, Principles and Applications Elsevier, Amsterdam, 1995, pp. 467-498.
[11] A.C.M. Franken, J.A.M. Nolten, M.H.V. Mulder, D. Bargeman, C.A. Smolders, Wetting criteria for the applicability of membrane distillation, J. Membr. Sci. 33 (1987) 315-328.
[12] J.T.F. Keurentjes, J.G. Harbrecht, D. Brinkman, J.H. Hanemaaijer, M.A. Cohen Stuart, K. van't Riet, Hydrophobicity measurements of microfiltration and ultrafiltration membranes, J. Membr. Sci. 47 (1989) 333-344.
[13] J. Troger, K. Lunkwitz, K. Grundke, W. Burger, Determination of the surface tension of microporous membranes using wetting kinetics measurements, Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 134 (1998) 299-304.
[14] B.-S. Kim, P. Harriott, Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes, J. Colloid Interface Sci. 115 (1987) 1-8.
[15] M.C. Garcia-Payo, M.A. Izquierdo-Gil, C. Fernandez-Pineda, Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions, J. Colloid Interface Sci. 230 (2000) 420-431.
[16] M. Rzechowicz, R.M. Pashley, A membrane method for degassing nonaqueous liquids, J. Colloid Interface Sci. 298 (2006) 321-326.
[17] K. Hirose, B.R. Harte, J.R. Giacin, J. Miltz, C. Stine, Sorption of D-Limonene by Sealant Films and Effect on Mechanical-Properties, Acs Symposium Series 365 (1988) 28-41.

[18] G. Lecollinet, N. Delorme, M. Edely, A. Gibaud, J.F. Bardeau, F. HindreÌ • , F. Boury, D. Portet, Self-Assembled Monolayers of Bisphosphonates: Influence of Side Chain Steric Hindrance, Langmuir 25 (2009) 7828-7835.
[19] R.J. Good, Contact-Angle, Wetting, and Adhesion - a Critical-Review, Journal of Adhesion Science and Technology 6 (1992) 1269-1302.
[20] J.-F. Lapointe, S.F. Gauthier, Y. Pouliot, C. Bouchard, Characterization of interactions between [beta]-lactoglobulin tryptic peptides and a nanofiltration membrane: Impact on the surface membrane properties as determined by contact angle measurements, J. Membr. Sci. 261 (2005) 36-48.
[21] A. Dupuy, V. Athes, J. Schenk, U. Jenelten, I. Souchon, Solvent extraction of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil using a membrane contactor Flavour Fragr. J. Submitted (2009).
[22] J. Owusu-Yaw, R.F. Matthews, P.F. West, Alcohol deterpenation of orange oil, J. Food Sci. 51 (1986) 1180-1182.
[23] R. Prasad, K.K. Sirkar, in: W.S.W. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), Membrane Handbook, Chapman & Hall, New York, 1992, pp. 727-763.
[24] R. Prasad, S. Khare, A. Sengupta, K.K. Sirkar, Novel liquid-in-pore configurations in membrane solvent extraction, AIChE J. 36 (1990) 1592-1596.
[25] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, Physics and Chemistry of Interfaces Weinheim, 2006.
[26] V.Y. Dindore, D.W.F. Brilman, F.H. Geuzebroek, G.F. Versteeg, Membrane-solvent selection for CO2 removal using membrane gas-liquid contactors, Sep. Purif. Technol. 40 (2004) 133-145.
[27] R. Klaassen, A.E. Jansen, The membrane contactor: environmental applications and possibilities, Environmental Progress 20 (2001) 37-43.
[28] J. Letinski, G.W. Halek, Interactions of Citrus Flavor Compounds with Polypropylene Films of Varying Crystallinities, J. Food Sci. 57 (1992) 481-484.
[29] L. Dahuron Ph.D. Thesis, Univ. of Minnesota, 1987.
[30] H.M. Yeh, Y.S. Hsu, Analysis of membrane extraction through rectangular mass exchangers, Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 897-908.
[31] J.V. Herraez, R. Belda, viscous synergy of pure monoalcohols mixtures in water and its relation to concentration, J. Solution Chem. 33 (2004) 117-129.
[32] K.W. Lawson, D.R. Lloyd, Membrane distillation, J. Membr. Sci. 124 (1997) 1-25.
[33] L.H. Lee, Correlation between Lewis acid-base surface interaction components and linear solvation energy relationship solvatochromic alpha and beta parameters, Langmuir 12 (1996) 1681-1687.

Pour les membranes planes ayant présenté des performances intéressantes en terme de stabilisation de l'interface dans la partie III.2.1, des essais complémentaires d'extraction ont été réalisés afin d'étudier l'influence de leurs caractéristiques, telles que l'épaisseur ou encore la nature du matériau, sur les performances d'extraction.

L'objectif de la partie suivante est de proposer des membranes planes alliant stabilisation satisfaisante de l'interface (ΔP_c > 0,5 bar) et transferts de matière élevés pour réaliser l'extraction sélective des terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes par contacteur membranaire.

2.2. Performances d'extraction des membranes planes en fonction de leur épaisseur et de leur nature

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de l'épaisseur des membranes planes en PTFE sur les performances de l'extraction (cinétiques, sélectivité dynamique, coefficients de transfert de matière). Dans un deuxième temps, les transferts de matière obtenus pour des membranes présentant des géométries identiques mais ayant des natures différentes ont été comparés. Ainsi, le PTFE (membrane PTFE1325) a été comparé au PP (membrane PP2500), puis la membrane en TiO_2 a été évaluée avant et après modification de surface hydrophobe.

Tous les essais d'extraction liquide-liquide à membrane ont été réalisés à 25 °C avec 1 L d'huile essentielle de citron et 2,5 L de solvant hydro-alcoolique contenant 40 ou 66 % v/v d'éthanol mis en contact au niveau d'un module plan de 38 cm² de surface d'échange avec recirculation des phases. Aucune perte de charge n'est détectée dans le compartiment supérieur où circule l'huile essentielle et les pertes de charge dans le compartiment inférieur (solvant) restent inférieures à 0,05 bar pour tous les essais.

Compte tenu de la faible surface d'échange de la membrane (38 cm²), la quantité de citral et de limonène extraite au bout de 30 minutes reste inférieure à 2 % de la quantité maximale pouvant être atteinte à l'équilibre thermodynamique. Après deux heures d'extraction, le pourcentage atteint 6 à 7 %.

2.2.1. *Influence de l'épaisseur de membranes en PTFE sur les performances de l'extraction*

L'expression de Kiani *et al.* (1984) du coefficient local de transfert de matière dans les pores de la membrane k_m est la suivante :

$$k_m = \frac{D_i \cdot \varepsilon}{e \cdot \tau} \qquad \text{(I-20)}$$

D'après l'équation ci-dessus, minimiser l'épaisseur e (m) permet de maximiser le coefficient local de transfert de matière k_m ($m.s^{-1}$). De plus, des membranes présentant une porosité ε élevée et une faible tortuosité τ permettent également d'atteindre des valeurs plus élevées de k_m pour un soluté et un liquide donné.

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la membrane, nous avons comparé les résultats obtenus avec deux membranes en PTFE : PTFE1325 et PTFEAX07-198. La membrane PTFEAX07-198 (75 µm d'épaisseur) est un prototype de Donaldson non commercialisé formé de trois couches superposées de membrane PTFE1325 (25 µm d'épaisseur). Les conditions expérimentales des essais sont présentées dans le Tableau III-6. Toutes les extractions ont été réalisées à 25 °C, à co-courant et avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol dans des conditions hydrodynamiques similaires.

Les cinétiques d'extraction du citral et du limonène sont représentées sur la Figure III-8. Lors d'une extraction où l'équilibre thermodynamique est atteint, la variation de concentration du citral ou du limonène dans le solvant en fonction du temps peut être exprimée par une équation du type $C(t) = C^{eq} \cdot (1-e^{-\alpha \cdot t})$ avec α une constante (s^{-1}). Dans le cas particulier des cinétiques d'extraction obtenues avec le module plan de faible surface d'échange, on se situe très loin de l'équilibre thermodynamique au bout de 2 heures. Par conséquent, on fait l'approximation que les cinétiques sont linéaires sur cette durée. Les pentes obtenues par régression linéaire passant par l'origine permettent une comparaison aisée entre les cinétiques.

Dans le cas du citral, la pente (exprimée en $ppm.min^{-1}$) vaut 1,6 pour la membrane PTFE1325 (essai 66PTFE1325_2) alors qu'elle ne dépasse pas 1,2 pour la membrane plus épaisse PTFEAX07-918. Pour du limonène, la pente vaut 5,5 pour la membrane la plus fine alors qu'elle atteint seulement 4,6 pour la membrane PTFEAX07-918.

Tableau III-6 : Conditions expérimentales appliquées pour les essais réalisés avec le module plan et deux membranes en PTFE (1325 et AX07-198) avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Les essais ont été réalisés à co-courant à 25 °C avec le solvant dans le compartiment inférieur et l'huile essentielle dans le compartiment supérieur.

N° de l'essai	**Durée de l'essai** (h)	**Membrane**	**Épaisseur de la membrane** (µm)	**Débit de l'huile essentielle** ($g.min^{-1}$)	**Re (huile)**	**Débit du solvant** ($g.min^{-1}$)	**Re (solvant)**	**$P_{entrée}$ HE** (bar)	**ΔP HE** (bar)	**$P_{entrée}$ HA** (bar)	**ΔP HA** (bar)	**ΔP_{max} trans-membra-naire** (bar)
66PTFE1325_1	0,5	PTFE1325	25	434	335	337	104	0,30	0	0,36	0,03	0,06
66PTFE1325_2	4,2	PTFE1325	25	636	391	418	119	0,30	0	0,33	0,03	0,03
66PTFEAX	4,4	PTFEAX07 -198	75	624	383	460	131	0,30	0	0,33	0,03	0,03

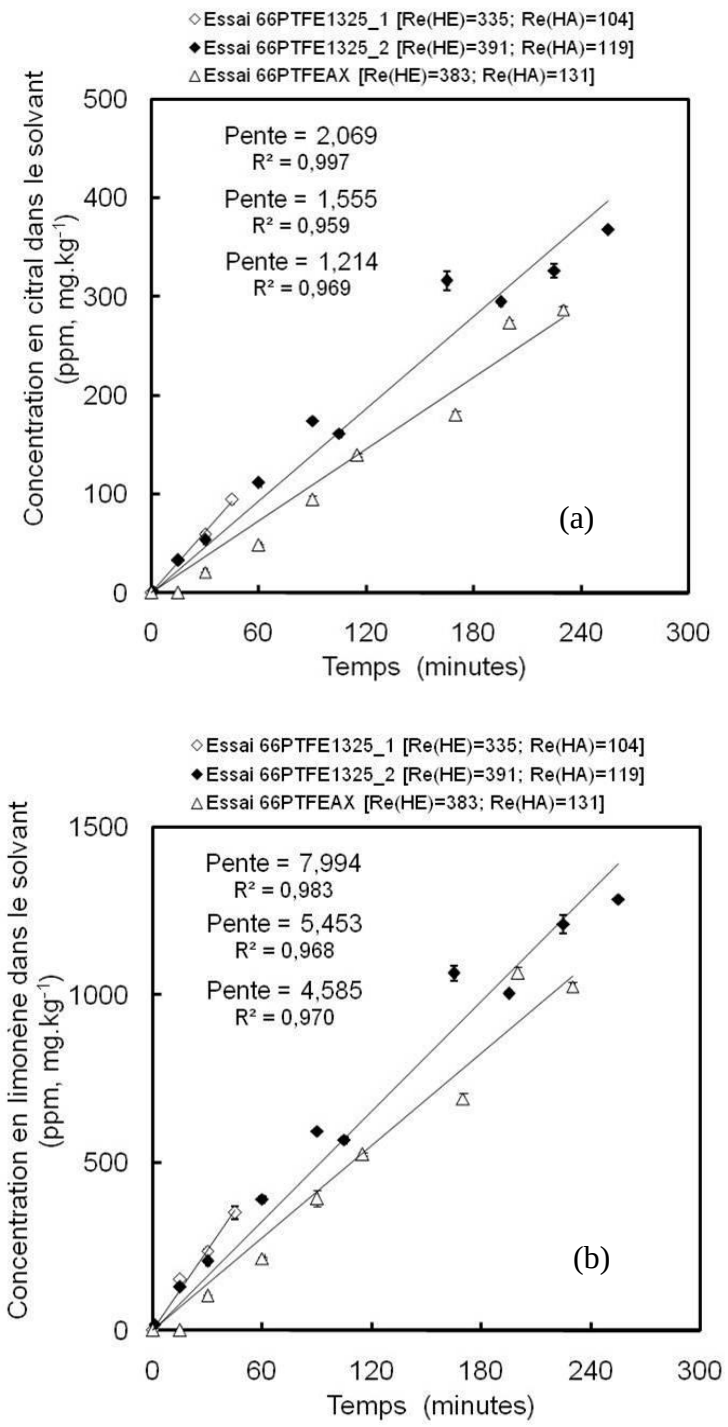


Figure III-8 : Influence de l'épaisseur de la membrane (PTFE1325 par rapport à PTFEAX07-198) sur les cinétiques d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module plan à co-courant à 25 °C pour des conditions hydrodynamiques similaires et un solvant à 66 % v/v d'éthanol. HE fait référence à l'huile essentielle et HA au solvant hydro-alcoolique.

Les coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} du citral et du limonène sont présentés dans le Tableau III-7, la phase de référence étant l'huile essentielle. Si l'on compare les essais 66PTFE1325_2 et 66PTFEAX, une diminution de K_{exp} de 18 % pour le citral et de 9 % pour le limonène est observée quand la membrane la plus épaisse est utilisée.

Ces résultats sont cohérents avec ceux observés à partir des cinétiques d'extraction. On constate que l'augmentation d'un facteur 3 de l'épaisseur de la membrane a un effet limité sur les flux et les coefficients de transfert de matière. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la résistance au transfert ajoutée par la membrane augmente peu entre 25 et 75 µm d'épaisseur par rapport à la résistance des couches limites côté solvant et huile essentielle. En d'autres termes, une membrane de 75 µm d'épaisseur est encore suffisamment fine pour l'application considérée et permet d'atteindre des flux et des coefficients de transfert de matière satisfaisants.

Tableau III-7 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} et sélectivités dynamiques* pour les essais réalisés avec le module plan et deux membranes en PTFE (1325 et AX07-198) avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol. La phase de référence est l'huile essentielle de citron.

N° de l'essai	**K_{exp} citral** ($m.s^{-1}$)	**K_{exp} limonène** ($m.s^{-1}$)	**Sélectivité dynamique**
66PTFE1325_1	$2,12 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-7}$	7,3 ± 0,8
66PTFE1325_2	$1,42 \times 10^{-6}$	$1,87 \times 10^{-7}$	8,4 ± 0,5
66PTFEAX	$1,16 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-7}$	7,4 ± 0,8

*La sélectivité dynamique est déterminée en utilisant la même formule que celle de la sélectivité statique sauf que les concentrations utilisées sont celles mesurées au cours de l'extraction et non à l'équilibre thermodynamique.

La sélectivité « dynamique » calculée hors équilibre thermodynamique pendant l'extraction est reportée dans le Tableau III-7. Elle est calculée de la même manière que la sélectivité statique (équation (I-7)) mais avec des concentrations en solutés mesurées au cours de l'extraction et non à l'équilibre thermodynamique. Les valeurs sont comprises entre 7,3 et 8,4 pour les deux membranes mettant en évidence que l'épaisseur de la membrane n'a pas d'influence sur la sélectivité dynamique. Elle est légèrement inférieure à la sélectivité statique qui vaut 10,7 pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Cette différence est due aux coefficients de partage « dynamiques » du limonène qui sont 24 à 43 % plus élevés en cours d'extraction qu'à l'équilibre thermodynamique, comparativement aux valeurs obtenues avec le citral. Le flux de limonène plus élevé que l'on observe pourrait être dû à une force motrice initiale plus importante pour le limonène (271,1 $g.L^{-1}$) que pour le citral (10,6 $g.L^{-1}$).

Avec la membrane PTFE1325, la pression critique mesurée en début d'extraction vaut 0,98 ± 0,04 bar pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol et 0,55 ± 0,07 bar pour un solvant à 66 % (Tableau 5, partie III.2.1). Dans le cas de la membrane plus épaisse PTFEAX07-198, la pression critique mesurée pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol est supérieure à 0,8 bar et vaut 0,7 bar pour un solvant à 66 %. On observe que les pressions critiques sont plus élevées pour

la membrane plus épaisse alors que l'épaisseur n'intervient pas dans l'équation de Young-Laplace. Une des hypothèses permettant d'expliquer ce phénomène est la diminution du rayon maximum des pores entraînée par la superposition des trois couches de membrane. Cette hypothèse peut être confirmée visuellement grâce aux clichés comparatifs en microscopie électronique à balayage des deux membranes (Figure III-9).

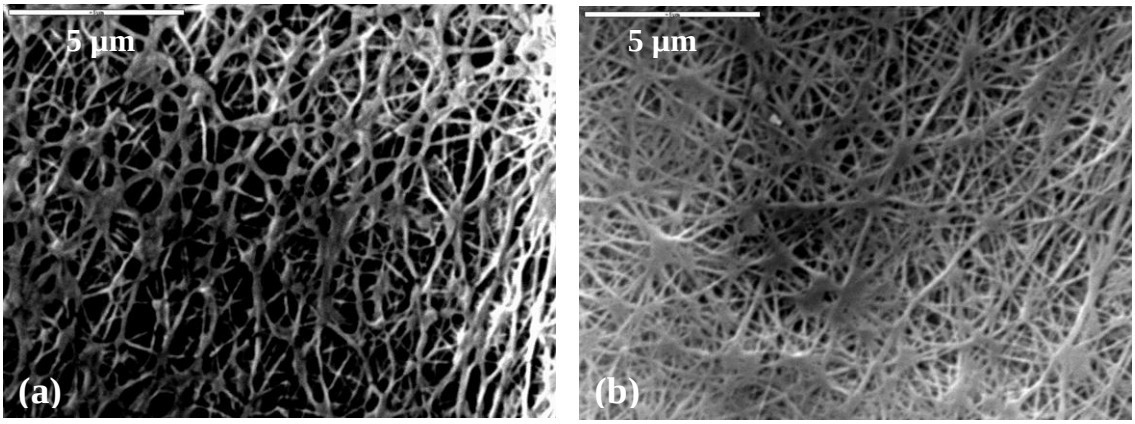


Figure III-9 : Photographiques obtenues en microscopie électronique à balayage de la surface de membranes planes PTFE1325 (a) et PTFEAX07-198 (b).

L'augmentation de l'épaisseur d'une membrane plane en PTFE de 25 à 75 µm entraîne diminution de 25 % du flux de citral et de 16 % du flux de limonène. Cependant, la membrane la plus épaisse permet d'atteindre des pressions critiques plus élevées (+ 0,15 bar à 66 % v/v d'éthanol dans le solvant).

2.2.2. Comparaison des performances de membranes planes en PTFE et en PP

Afin d'étudier l'influence de la nature du matériau sur les transferts de matière, des membranes commerciales avec des structures les plus proches possible ont été choisies. Les membranes PTFE1325 et PP2500 présentent la même épaisseur (25 µm), un diamètre de pores moyen très proche (50 nm pour PTFE1325 et 64 nm pour PP2500) et une porosité élevée (> 80 % pour PTFE1325 et 55 % pour PP2500).

Les conditions expérimentales des essais sont regroupées dans le Tableau III-8. Ils ont été réalisés dans des conditions hydrodynamiques similaires, à co-courant et pour deux teneurs en éthanol dans le solvant, 40 et 66 % v/v.

Tableau III-8 : Conditions expérimentales appliquées pour les essais réalisés avec le module plan et les membranes PP2500 et PTFE1325 pour deux teneurs en éthanol dans le solvant (40 et 66 % v/v). Les essais ont été réalisés à co-courant à 25 °C dans la configuration suivante : solvant dans le compartiment inférieur et huile essentielle dans le compartiment supérieur.

N° de l'essai	**Durée de l'essai** (h)	**Membrane**	**Teneur en éthanol dans le solvant** (% v/v)	**Débit de l'huile essentielle** ($g.min^{-1}$)	**Re (huile)**	**Débit du solvant** ($g.min^{-1}$)	**Re (solvant)**	**$P_{entrée}$ HE** (bar)	**ΔP HE** (bar)	**$P_{entrée}$ HA** (bar)	**ΔP HA** (bar)	**ΔP_{max} trans-membra-naire** (bar)
66PP1	0,75	PP2500	66	427	330	321	99	0,30	0	0,35	0,03	0,05
40PP1	2	PP2500	40	428	331	327	91	0,30	0	0,35	0,03	0,05
66PTFE1325_1	0,5	PTFE1325	66	434	335	337	104	0,30	0	0,36	0,03	0,06
40PTFE1325_1	2	PTFE1325	40	405	313	376	104	0,25	0	0,37	0,05	0,12

La Figure III-10 représente les cinétiques d'extraction du citral et du limonène dans la phase solvant. Elle met en évidence que, pour un solvant donné, les cinétiques du citral et du limonène sont quasiment superposées quelle que soit la membrane utilisée. L'écart le plus important est relevé dans le cas du citral (solvant à 66 % v/v d'éthanol), le flux obtenu avec la membrane en PP étant inférieur de 12 % à celui obtenu avec la membrane en PTFE. Dans le cas des cinétiques d'extraction du limonène dans le solvant à 40 % v/v d'éthanol, il est difficile de déterminer la cinétique, en raison des très faibles concentrations détectées.

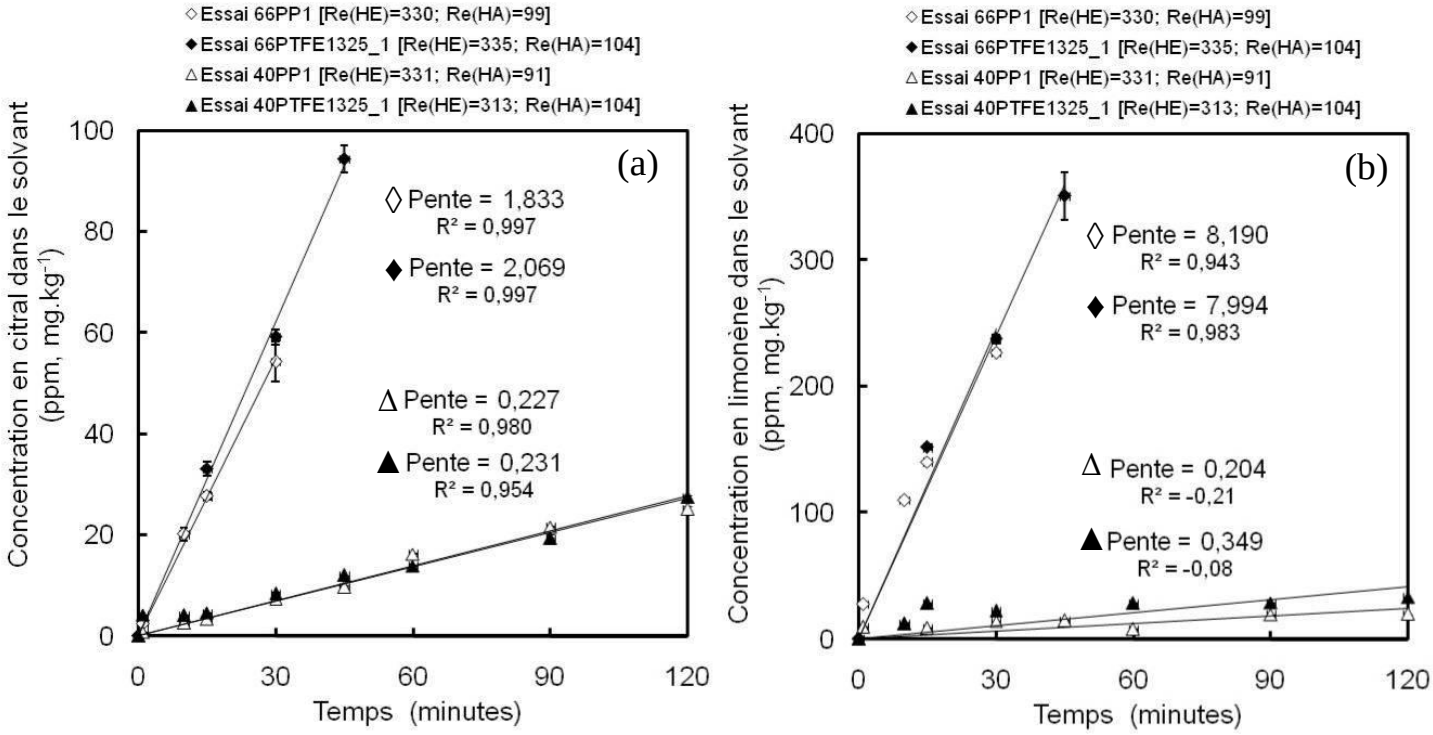


Figure III-10 : Influence de la teneur en éthanol du solvant (40 et 66 % v/v) et de la nature de la membrane (PP2500 et PTFE1325) sur les cinétiques d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module plan à co-courant à 25°C pour des conditions hydrodynamiques similaires.

La sélectivité dynamique (Tableau III-9) est très proche pour les membranes en PTFE (7,3) et PP (5,2) dans le cas d'un solvant à 66 % v/v d'éthanol. On remarque de nouveau que la sélectivité dynamique est inférieure à la sélectivité statique. Comme précédemment, on peut expliquer cet écart par un flux de limonène plus important en raison d'une force motrice initiale plus élevée. Cependant, il est difficile de se prononcer sur le faible écart observé entre la membrane en PTFE et celle en PP. Dans le cas de l'utilisation d'un solvant à 40 % v/v d'éthanol, la sélectivité dynamique n'a pas été calculée en raison des difficultés de quantification du limonène lors de l'établissement des cinétiques.

Les valeurs obtenues pour les coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} (Tableau III-9) sont cohérentes avec les conclusions obtenues lors de l'analyse des cinétiques d'extraction. Un écart de 18 % et 2 % entre les deux membranes est observé pour le citral à 66 et 40 % v/v d'éthanol dans le solvant, respectivement. Un écart inférieur à 5 % est obtenu dans le cas du limonène (solvant à 66 % v/v d'éthanol). C'est la membrane en PTFE qui présente systématiquement des K_{exp} légèrement plus élevés. Ce résultat peut notamment être relié à la porosité plus élevée de cette membrane, mais ces différences observées sur les coefficients de transfert de matière ne sont pas très marquées.

Tableau III-9 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} et sélectivités dynamiques pour les essais réalisés avec le module plan et les membranes PP2500 et PTFE1325 pour deux teneurs en éthanol dans le solvant (40 et 66 % v/v). La phase de référence est l'huile essentielle de citron.

N° de l'essai	**K_{exp} citral** ($m.s^{-1}$)	**K_{exp} limonène** ($m.s^{-1}$)	**Sélectivité dynamique**
66PP1	$1,74 \times 10^{-6}$	$3,04 \times 10^{-7}$	5,2 ± 1,9
40PP1	$2,47 \times 10^{-7}$	$3,95 \times 10^{-9}$	-
66PTFE1325_1	$2,12 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-7}$	7,3 ± 0,8
40PTFE1325_1	$2,51 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-8}$	-

Au vu des résultats, la nature de la membrane ne semble pas avoir d'influence très importante sur les transferts de matière. L'hypothèse selon laquelle les différences de structure (porosité) entre ces ceux membranes seraient à l'origine des effets observés notamment dans le cas du citral à 66 % v/v d'éthanol est difficile à confirmer, d'autant que les effets sont peu marqués. Nous mettons surtout ici en évidence que l'utilisation d'un matériau plus hydrophobe (PTFE), donc permettant une meilleure stabilisation de l'interface, n'entraîne pas de modification importante des performances d'extraction. Cela valide l'hypothèse selon laquelle la membrane a uniquement un rôle de support d'interface.

2.2.3. Influence du greffage hydrophobe d'une membrane en TiO_2 sur les performances d'extraction

Les conditions opératoires appliquées ainsi que les cinétiques d'extraction du citral et du limonène dans le cas d'une membrane plane en TiO_2 avant (hydrophile) et après modification de surface (hydrophobe) ont été placées en Annexe 1. Les données de la littérature nous permettent de dire que la modification de surface réalisée modifie peu la

structure de la membrane. En effet, la couche liée de façon covalente à la surface en TiO_2 ne dépasse pas 3 nm d'épaisseur (Lecollinet *et al.* (2009)). Cela entraîne donc une diminution de la taille moyenne des pores de 100 nm à 94 nm. En revanche, la membrane ayant une épaisseur de 200 µm, celle-ci n'est quasiment pas affectée par la réalisation du greffage. Le solvant hydro-alcoolique utilisé contient 40 % v/v d'éthanol et les essais sont réalisés à co-courant dans des conditions hydrodynamiques similaires. Les essais comparatifs avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol n'ont pas pu être mis en œuvre en raison de la quantité très limitée d'échantillon de membrane en céramique disponible lors de l'étude.

D'après les cinétiques d'extraction du citral et du limonène, on peut conclure que la modification de surface de la membrane n'entraîne pas de modification importante de la cinétique d'extraction du citral (moins de 6 % d'écart). Les coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} du citral, passant de $2,88 \times 10^{-7}$ m.s^{-1} avant greffage à $3,37 \times 10^{-7}$ m.s^{-1} après greffage, soit un écart de 15 %, confirment ce résultat. La comparaison des essais $40TiO_2$_1 et $40TiO_2H$ permet de montrer une augmentation de la sélectivité dynamique de l'extraction après greffage de 58,9 à 199,6. La sélectivité statique vaut 56,2, elle est proche de celle obtenue avec la membrane non greffée. La sélectivité dynamique très élevée obtenue dans le cas de la membrane greffée est due à une extraction plus faible du limonène pour l'essai $40TiO_2H$ (pente de la cinétique divisée par deux). L'explication de ce gain de sélectivité dynamique après greffage de la membrane reste difficilement explicable dans le cadre de notre étude mais représente un intérêt par rapport à la composition de l'extrait obtenu.

La modification de surface de la membrane en TiO_2 n'entraîne pas de modification importante des transferts du citral. Dans le cas du limonène, le flux est diminué par deux après greffage mais ce résultat reste difficilement explicable.

Malgré l'épaisseur plus élevée de la membrane en céramique (200 µm) par rapport aux membranes en PTFE et PP (75 µm maximum), les flux et les coefficients de transfert du citral sont légèrement plus élevés avec le matériau inorganique. Ce résultat, obtenu pour des conditions hydrodynamiques similaires, pourrait être expliqué par une porosité de la membrane rigide en TiO_2 qui serait supérieure à celle des membranes en PTFE et PP qui ont tendance à se déformer et à gonfler lorsqu'elles sont imprégnées d'huile essentielle. Ce phénomène entraînerait une diminution de la porosité, par conséquent de k_m et donc des performances de l'extraction dans le cas des membranes polymériques.

Cette partie a permis de mettre en évidence que les membranes en PTFE et en céramique hydrophobe, sélectionnées dans un premier temps parce qu'elles permettent d'atteindre ΔP_c > 0,5 bar, conduisent à des performances de transfert proches (pour un solvant donné) malgré leurs différences de nature, d'épaisseur et de porosité.

2.3. Discussion générale des résultats sur le choix de la membrane pour maximiser ΔP_c et les transferts de matière

Par la mise en place de systèmes expérimentaux simples et originaux, cette deuxième partie a permis d'identifier les paramètres de structure et de nature des membranes conduisant à des pressions critiques supérieures à 0,5 bar sans diminuer les coefficients de transfert de matière par rapport aux modules Liqui-Cel®.

La première étape de ce travail a été consacrée à l'étude de l'influence de la nature des membranes sur la stabilisation de l'interface indépendamment de leur structure. L'utilisation de plaques denses hydrophiles (Nylon) et hydrophobes (PP, PTFE) ont permis de s'affranchir de l'influence des pores sur les valeurs d'angles de contact dans l'air de divers liquides (huile essentielle, solvants hydro-alcooliques, liquides de référence). Nous avons mis en évidence que l'affinité des matériaux hydrophiles est très élevée à la fois pour l'huile essentielle et tous les solvants hydro-alcooliques ($\theta < 47°$). De manière générale et en raison de leur tension de surface plus basse, les matériaux hydrophobes sont beaucoup moins mouillés, ce qui démontre leur intérêt pour augmenter la pression critique dans les contacteurs membranaires. On observe que les angles obtenus avec le PTFE sont en moyenne supérieurs de 10° à ceux obtenus avec le PP, mettant en évidence un gain possible en terme de pression critique.

Pour être plus proche de la configuration à l'intérieur d'un contacteur membranaire, les angles de contact ont également été mesurés en système triple (c'est-à-dire l'angle formé entre une goutte posée sur une surface immergée dans un deuxième liquide). Ils mettent notamment en évidence la très faible affinité des solvants hydro-alcooliques pour le PTFE, et dans une moindre mesure le PP, quand les matériaux sont immergés dans l'huile essentielle de citron. Ces mesures présentent l'avantage de donner des résultats plus tranchés que les mesures dans l'air qui mettaient en évidence une affinité assez proche de l'huile essentielle et des solvants hydro-alcooliques pour le PTFE. De plus, les valeurs obtenues en système triple peuvent être utilisées pour calculer ΔP_c (équation de Young-Laplace). Cependant, en raison des limites dues à ce modèle de structure des pores très simplifié, cette démarche ne permet pas de prédire avec précision la valeur de ΔP_c. En revanche, elle offre la possibilité de sélectionner et

de classer les membranes en fonction de leur nature grâce à un test rapide, simple à mettre en œuvre et utilisant les liquides de l'étude.

La première étape ayant démontré le potentiel des matériaux très hydrophobes, seules des membranes de cette nature ont été évaluées par la suite sur un module d'extraction plan. Les pressions critiques ont été mesurées pour des solvants contenant 40 et 66 % v/v d'éthanol avec des membranes de différentes natures (organique/minérale/minérale greffée) et de différentes structures (taille des pores, épaisseur, porosité). Parmi les membranes testées, celles qui ont permis d'atteindre des pressions critiques supérieures ou égales à 0,5 bar sont les membranes PTFE1325 et PTFEAX07-198 dont le diamètre maximum des pores est inférieur à 160 nm, ainsi que la membrane en TiO_2 hydrophobe pour laquelle la modification de surface permet de multiplier ΔP_c par 2. Il a également été mis en évidence que la pression critique ne reste pas constante au cours de l'extraction mais qu'elle diminue d'environ 20 % en lien avec la diminution de la tension interfaciale entre les fluides. L'effet de la tension interfaciale entre les fluides a pu être mis en évidence sur les membranes planes. Ce phénomène n'avait pas pu être observé sur les modules Liqui-Cel® en raison de la présence de pores de taille très élevée et de pertes de charges importantes ne permettant pas d'appliquer des différences de pression transmembranaires inférieures à 0,07 bar sur toute la longueur du module.

Une fois la condition impérative de stabilisation de l'interface remplie, les performances d'extraction des membranes ont été évaluées sur la base des cinétiques, des sélectivités dynamiques et des coefficients de transfert de matière expérimentaux. Les essais réalisés sur des membranes de structures similaires mais de nature différente montrent que la nature ou le degré d'hydrophobicité n'a pas d'influence sur les transferts du citral, validant l'hypothèse selon laquelle la membrane a uniquement un rôle de support d'interface. La structure de la membrane a une influence sur les transferts de matière et l'augmentation de son épaisseur d'un facteur 3 entraîne une diminution des transferts pouvant atteindre 20 % (comparaison entre les membranes PTFE1325 et PTFEAX07-198).

Ces essais permettent l'établissement d'un cahier des charges concernant les critères que les membranes doivent respecter pour présenter des pressions critiques supérieures à 0,5 bar et des performances d'extraction maximales :

- Utilisation de membranes avec une distribution étroite de la taille des pores et ne présentant pas de pores de diamètre supérieur à 160 nm,

- Hydrophobicité maximale du matériau membranaire (PTFE, céramique rendue hydrophobe après un traitement de surface),

- Epaisseur minimale afin de minimiser la résistance additionnelle au transfert apportée par la membrane (< 75 µm pour les membranes en PTFE, < 200 µm pour les membranes en céramique),

- Porosité maximale toujours dans l'objectif de maximiser les transferts (> 40 % afin d'obtenir des performances comparables à celles des modules Liqui-Cel®).

Si le module plan a permis une sélection raisonnée des matériaux membranaires afin de permettre une stabilisation robuste de l'interface et des performances d'extraction élevées, il possède une surface spécifique très faible (5 $m^2.m^{-3}$). C'est la raison pour laquelle nous allons nous intéresser aux performances d'extraction obtenues avec des membranes commerciales répondant le plus possible aux critères définis ci-dessus mais dont la géométrie de type fibres creuses permet d'augmenter considérablement la surface spécifique des modules et donc la compacité des systèmes.

3. Evaluation de nouveaux contacteurs membranaires pour l'extraction sélective des terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes

Les résultats obtenus dans la partie précédente ont permis d'établir un cahier des charges afin de sélectionner les membranes les plus adaptées en terme de stabilisation de l'interface et de performances de transfert de matière pour l'application choisie.

Cette partie a pour objectif d'étudier des modules de fibres creuses commerciaux (ou réalisés à partir de fibres commerciales) pour extraire des terpènes oxygénés d'huile essentielle de citron.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des fibres creuses utilisées. Plusieurs techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage, la porosimétrie au mercure et les angles de contact ont été envisagées afin de caractériser la structure (épaisseur, diamètre maximum des pores, porosité) et la nature des membranes, grandeurs indispensables à la compréhension de la stabilisation de l'interface et des transferts de matière.

Dans un deuxième temps, les performances de ces contacteurs ont été évaluées à l'échelle du pilote aussi bien concernant la stabilisation de l'interface que les transferts de matière.

Le premier module envisagé a été réalisé par la société Ederna à partir de fibres creuses en PTFE (fournies par Markel). Il est composé de 20 fibres, a une surface d'échange totale de 104 cm² dans le cas d'une interface située sur la surface externe des fibres et possède une surface spécifique de 49 $m^2.m^{-3}$ (calculée en considérant la surface totale de membrane).

Le deuxième module étudié est commercialisé par la société CEPAration BV acquise par Hyflux en 2009. Il est composé de 38 fibres en alumine Al_2O_3. Sur ce module, nous avons fait réaliser un traitement de surface hydrophobe par la société Surfactis. La surface totale externe de membrane atteint 883 cm² pour une surface spécifique de 188 $m^2.m^{-3}$.

L'ensemble des caractéristiques de ces modules peut être retrouvé dans le Tableau II-7. La structure de la molécule utilisée pour la modification de surface est représentée sur la Figure II-2.

3.1. Caractérisation de la structure des fibres et détermination de leurs propriétés de surface

Différentes méthodes de caractérisation permettant d'accéder à la morphologie (faces et section), la porosité, la distribution de la taille des pores des fibres ainsi qu'aux propriétés de surface des matériaux ont été employées. Les fibres creuses en PTFE et en céramique avant et après modification hydrophobe ont été caractérisées.

3.1.1. Utilisation de la microscopie électronique à balayage pour observer la morphologie des membranes

La Figure III-11 présente différents clichés obtenus en microscopie électronique à balayage des fibres creuses en PTFE (section, surfaces interne et externe). Ces clichés ont permis de déterminer le diamètre externe (1,1 mm) et interne (0,4 mm) des fibres ainsi que l'épaisseur de la membrane (350 µm). La membrane présente relativement peu de pores et semble ainsi avoir une faible porosité. Des ouvertures très allongées d'environ 300 nm de largeur sont visibles sur la face externe des fibres. Le cliché de la face intérieure ne permet pas de donner une taille approximative des pores étant donné le faible grossissement.

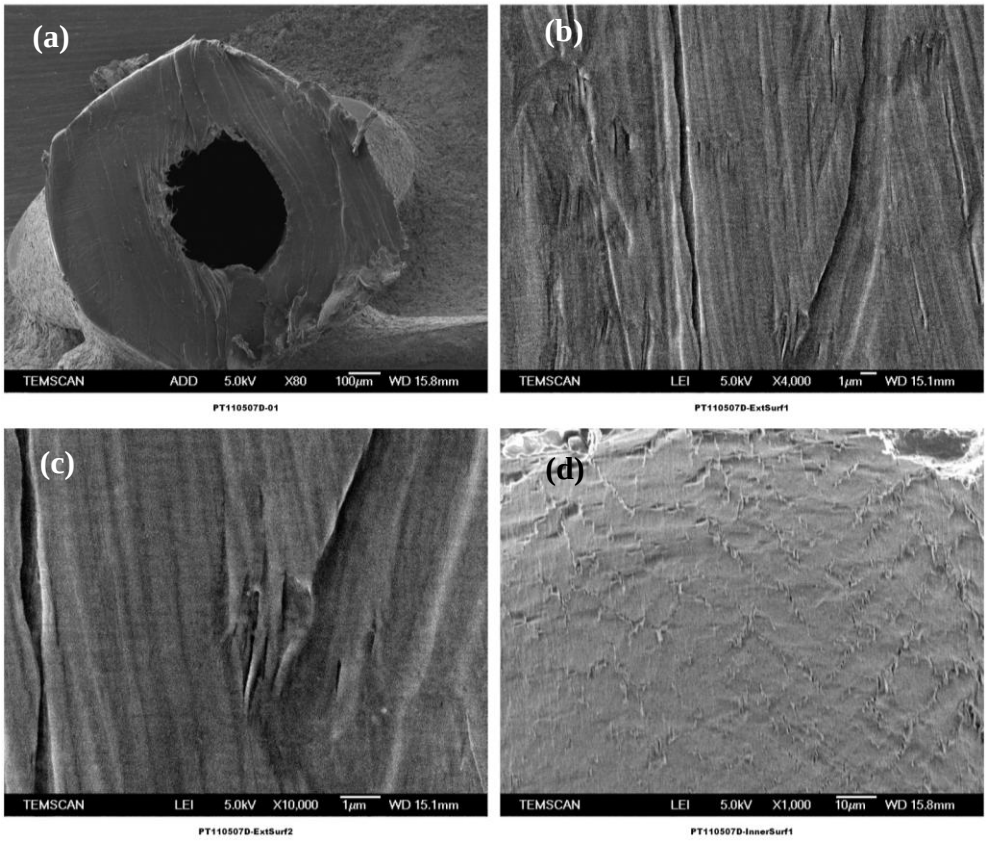


Figure III-11 : Clichés de fibres creuses en PTFE (Markel) par microscopie électronique à balayage. (a) cliché de la section d'une fibre, (b) et (c) clichés de la surface externe et (d) de la surface interne (Gascons, 2008).

La Figure III-12 permet d'observer la structure des fibres creuses en alumine après traitement hydrophobe. L'observation de la section et des faces internes et externes indique que ces fibres sont constituées d'un support surmonté d'une top-layer située sur la face interne des fibres. D'après les clichés, l'épaisseur de la top-layer est d'environ 80 µm, par conséquent, celle du support est de 420 µm. Lorsque l'on compare la morphologie des pores de la top-layer avant et après greffage, la porosité ouverte et la taille des pores semblent avoir diminué. La détermination de ces paramètres par porosimétrie au mercure permettra d'apporter une réponse quantitative non accessible par l'observation visuelle d'un échantillon de quelques µm² de membrane.

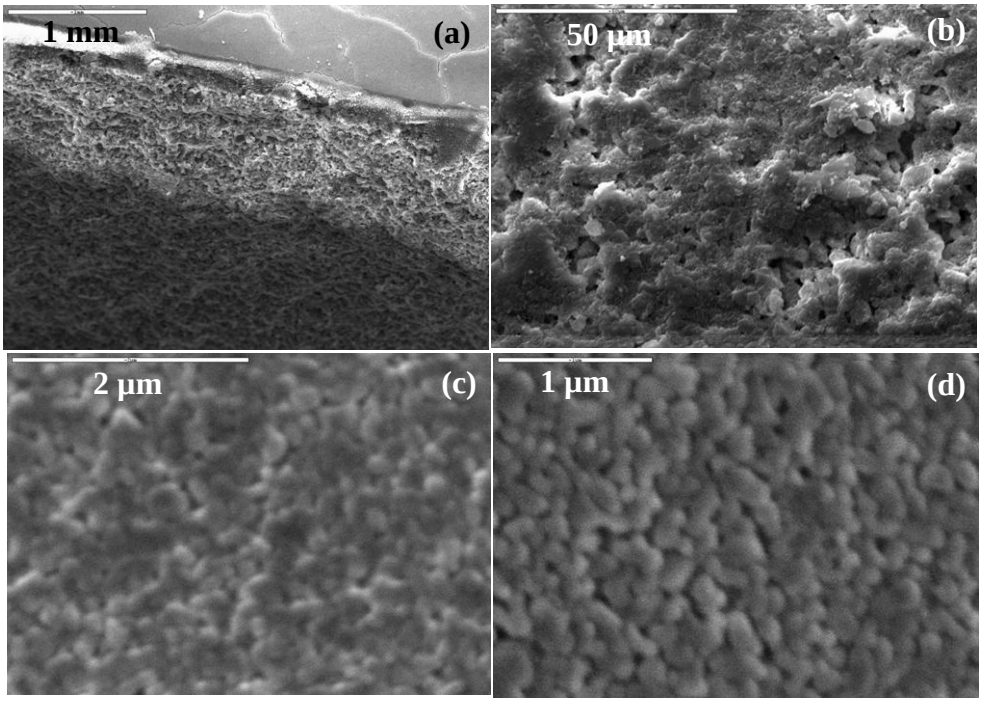


Figure III-12 : Caractérisation des fibres creuses en alumine (Hyflux) après traitement hydrophobe par MEB (INRA Versailles, Laboratoire PESSAC). (a) est une section avec la top-layer (face interne) visible sur la partie supérieure de la photo. (b) est la face externe. (c) la surface interne et (d) la face interne avant traitement hydrophobe.

3.1.2. Utilisation de la porosimétrie au mercure pour déterminer la porosité et la distribution de la taille des pores

La porosimétrie au mercure est une technique très performante pour déterminer la porosité et la distribution de la taille des pores des membranes minérales. En revanche, cette technique n'est pas adaptée aux membranes polymériques très déformables en raison des fortes pressions appliquées lors de la réalisation de la mesure. Cependant, compte tenu de la solidité et de la faible porosité de la membrane en PTFE, nous avons décidé d'utiliser cette technique pour la caractérisation de sa structure poreuse.

La Figure III-13 représente l'intrusion cumulée du mercure en fonction de la taille des pores pour les fibres en PTFE ainsi que le logarithme de la dérivée de la courbe précédente en fonction de la taille des pores. Un profil similaire est obtenu pour la deuxième courbe entre les deux laboratoires ayant réalisé la mesure (Micromèritics et Institut Européen des Membranes). Le diamètre maximal des pores est de 1 µm, le diamètre moyen vaut 0,1 µm et la porosité correspondant au remplissage du lumen de la fibre est également visible sur la gauche du graphique (b) et correspond bien aux valeurs obtenues en microscopie pour le diamètre interne des fibres, à savoir 300 µm environ. Cette mesure permet également d'accéder à la porosité globale de la membrane qui vaut 19,2 %. Cette membrane ne respecte pas complètement le cahier des charges établi, notamment en terme de diamètre maximum des pores, d'épaisseur et de porosité, mais c'est la seule fibre creuse commerciale en PTFE disponible au moment de notre étude qui permette de s'approcher le plus des caractéristiques recherchées.

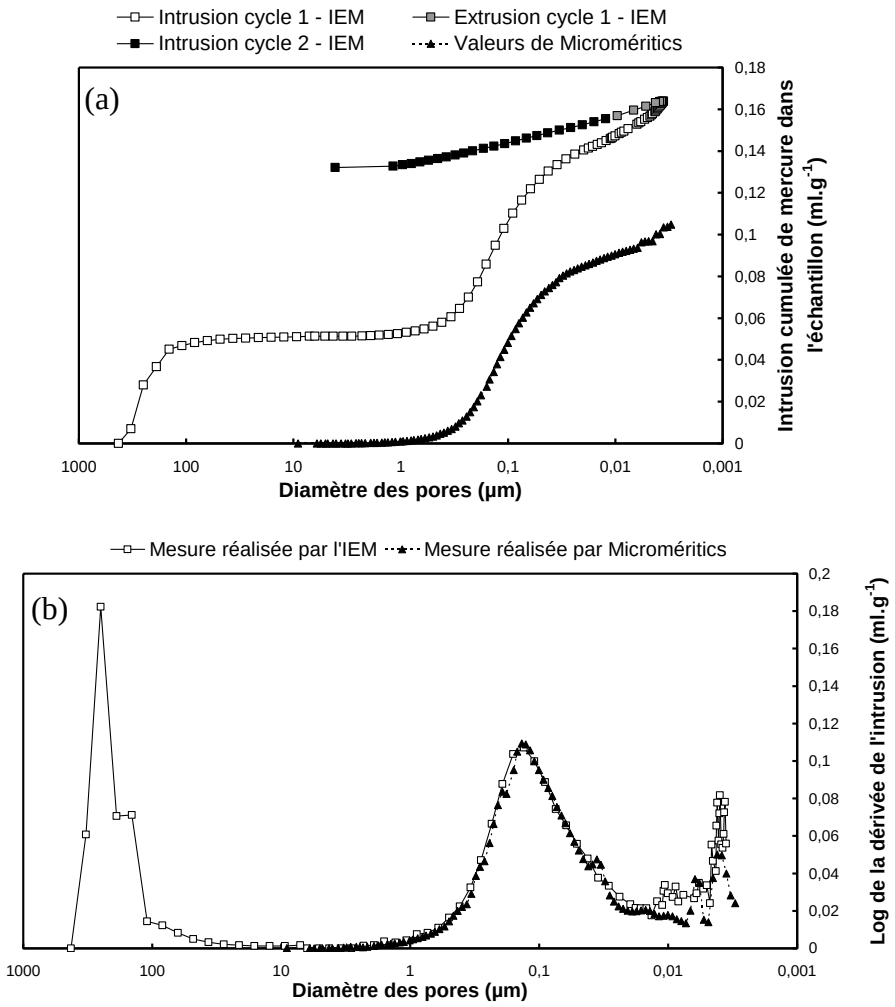


Figure III-13 : Caractérisation des fibres creuses en PTFE (Markel) par porosimétrie au mercure. (a) représente l'intrusion cumulée du mercure en fonction de la taille des pores, (b) est le logarithme de la dérivée de la courbe (a) en fonction de la taille des pores.

Dans le cas des fibres en alumine, la Figure III-14 permet de comparer les profils obtenus avant et après modification de surface hydrophobe. Dans les deux cas, on observe trois pics qui reflètent la structure asymétrique de cette membrane. Les pores dont la taille est comprise entre 0,1 et 1 µm correspondent au support alors que les pores de plus faible diamètre sont à attribuer à la top-layer. La mesure met en évidence la distribution bimodale de la taille des pores du support (maxima à 200 et 850 nm de diamètre). Après greffage, le diamètre moyen de la top-layer est de 50 nm et le diamètre maximal proche de 65 nm. Le traitement de surface modifie peu la taille des pores qui était de 55 nm environ avant greffage. Cette mesure permet de déterminer l'épaisseur de la couche greffée qui vaut 2,5 nm environ. Cette valeur est en accord avec la littérature pour le même type de traitement de surface (Lecollinet *et al.* (2009)). Les tailles de pores mesurées par porosimétrie au mercure sont légèrement supérieures aux valeurs annoncées par le fournisseur (40 nm). Le volume de mercure introduit par gramme de fibre est de 0,1111 $mL.g^{-1}$ avant greffage et de 0,1032 $mL.g^{-1}$ après greffage. Le traitement de surface n'entraîne donc pas une modification importante de la porosité globale (support et top-layer) des fibres en alumine (30,7 % avant greffage et 28,4 % après greffage). Par rapport au cahier des charges établi, cette membrane possède une épaisseur trop élevée et une porosité trop faible. En revanche, les pores de la top-layer dont la taille est inférieure à 65 nm correspondent bien à la structure de membrane recherchée.

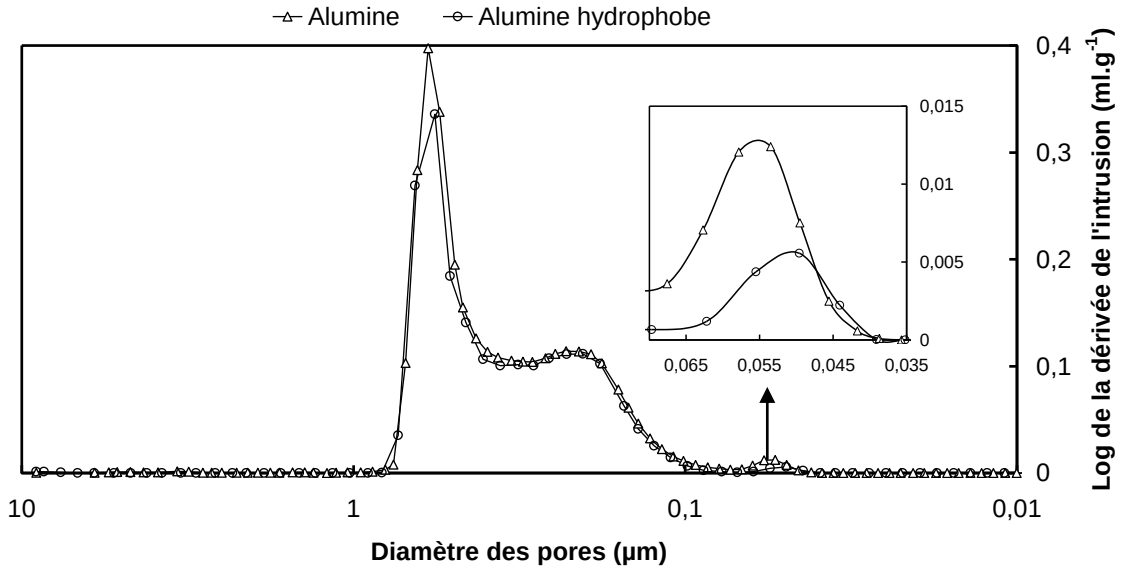


Figure III-14 : Caractérisation des fibres creuses en alumine (Hyflux) avant et après modification de surface hydrophobe (Surfactis) par porosimétrie au mercure (Micromeritics).

Il est important de souligner que la porosimétrie au mercure, qui détruit l'échantillon analysé, possède des limites quant à la détermination du diamètre maximum des pores à

l'échelle d'un module entier. En effet, la valeur obtenue n'est valable que pour l'échantillon de membrane testé. Sa surface représente moins de 1 % de celle d'un module entier. Par conséquent, il est possible que certains défauts du module ne soient pas détectés par la mesure.

3.1.3. Utilisation des angles de contact pour caractériser la surface des membranes en céramique et la résistance chimique du greffage

Afin de déterminer l'affinité de l'alumine modifiée ou non pour les liquides de l'étude, une plaque en alumine greffée et non greffée de 25 cm² a été utilisée pour déterminer les angles de contact de différents liquides (eau, huile essentielle de citron et solvants contenant entre 20 et 80 % v/v d'éthanol) dans l'air à 25 °C. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-10. Le matériau modifié présente un angle de contact à l'eau supérieur à celui obtenu avec le PTFE (122,5° au lieu de 113,2°). Le greffage hydrophobe permet d'obtenir des angles de contact supérieurs à 90° pour des solvants contenant jusqu'à 66 % v/v d'éthanol. La Figure III-15 illustre l'augmentation très importante de l'hydrophobicité du matériau après traitement. Par conséquent, le matériau obtenu correspond bien au cahier des charges fixé en terme de stabilisation de l'interface.

Tableau III-10 : Valeurs d'angles de contact mesurées sur des plaques d'alumine Al_2O_3 (Goodfellow) avant et après traitement de surface hydrophobe (Surfactis) pour différents liquides à 25 °C.

Liquide	Alumine avant traitement (hydrophile) (°)	Alumine après traitement (hydrophobe) (°)
Eau Milli-Q	47,1 ± 2,3	122,5 ± 6,8
Solution aqueuse à 20 % v/v d'éthanol	43,7 ± 0,9	110,2 ± 4,3
Solution aqueuse à 40 % v/v d'éthanol	40,0 ± 6,9	99,7 ± 4,2
Solution aqueuse à 66 % v/v d'éthanol	Mouillage total	90,9 ± 3,3
Solution aqueuse à 80 % v/v d'éthanol	Mouillage total	87,5 ± 2,9
Huile essentielle de citron	Mouillage total	85,3 ± 3,2

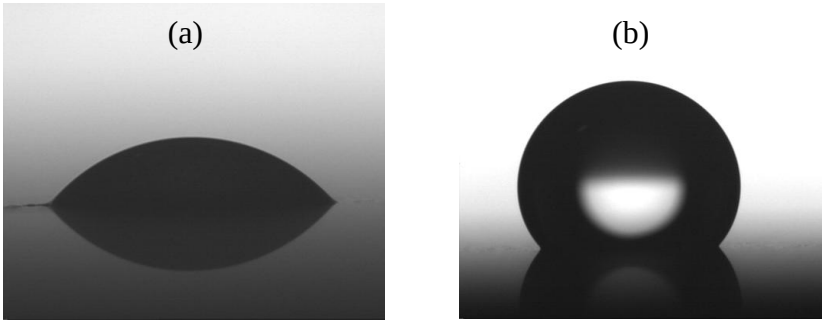


Figure III-15 : Gouttes d'eau de quelques microlitres déposées sur une plaque d'alumine sans modification de surface (a) et sur une plaque d'alumine après modification de surface hydrophobe (b).

La résistance chimique du greffage a été évaluée par immersion de plaques en acier inoxydable (316L) greffées et non greffées de 1 cm² dans de l'huile essentielle de citron pure. L'acier inoxydable avant traitement présente un angle de contact à l'eau de 86,8° (Tableau III-11) en assez bon accord avec les résultats de la littérature qui indiquent des valeurs de 77° ± 3 (Rouppert *et al.* (2003)). Les résultats obtenus montrent qu'aucune diminution significative de l'hydrophobicité n'est observée après 3 jours d'immersion, en revanche, une immersion de 2,5 mois entraîne la disparition du caractère hydrophobe du matériau puisqu'un angle de contact à l'eau de 56,7° est obtenu. On observe également une modification de l'hydrophobicité de l'inox non traité après 2,5 mois d'immersion pour lequel l'angle de contact vaut 56,1°. Par conséquent, un contact prolongé avec l'huile essentielle de citron modifie les propriétés de surface de l'inox greffé mais aussi de l'inox non greffé.

Tableau III-11 : Angles de contact (°) mesurés sur des plaques en inox avec et sans modification de surface hydrophobe et évaluation de la modification de l'hydrophobicité après immersion des matériaux dans de l'huile essentielle de citron à 25 °C.

		Plaques inox	**Plaques inox avec modification de surface**
Solution aqueuse à 40 % v/v d'éthanol	*	48,5 ± 3,6	66,8 ± 2,6
Solution aqueuse à 66 % v/v d'éthanol	*	36,7 ± 6,1	58,7 ± 1,7
Huile essentielle de citron	*	6,5 ± 1,1	43,3 ± 2,4
Eau Milli-Q	*	86,8 ± 1,5	101,5 ± 3,6
	Après 72 h d'immersion	77,1 ± 3,0	95,7 ± 4,8
	Après 2,5 mois d'immersion	56,1 ± 4,7	56,5 ± 8,6

*Aucune immersion dans l'huile essentielle de citron n'a été réalisée avant d'effectuer ces mesures.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de ce phénomène, il aurait été possible d'analyser les échantillons en spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (*Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) avec un montage en réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflexion*) afin de détecter les bandes caractéristiques des groupements chimiques présents à la surface de l'échantillon. D'autres techniques sont également envisageables telles que la spectrométrie de photoélectrons X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) utilisée en particulier pour l'analyse des couches d'oxydes à la surface des métaux ou encore la spectroscopie d'ions secondaires (*Ion Scattering Spectroscopy*) qui permet d'analyser la première couche d'atomes à la surface du métal. En faisant l'hypothèse que la résistance chimique d'un greffage effectué sur l'alumine serait la même que dans le cas de l'acier inoxydable, il semble nécessaire de travailler sur la résistance chimique du greffage.

Des travaux sont actuellement en cours chez Surfactis qui ont mis en évidence qu'une étape de chauffage à 200 °C pendant 15 h permet d'augmenter la résistance chimique du greffage grâce à une déshydratation plus poussée de la couche greffée. En effet, une liaison Al-O-P plus forte est obtenue après déshydratation des liaisons Al-OH et HO-P.

Les fibres creuses commerciales en PTFE et alumine hydrophobe ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, porosimétrie au mercure et mesures d'angles de contact. Les résultats obtenus mettent en évidence que les matériaux utilisés présentent les propriétés de surface (hydrophobicité) requises pour permettre une stabilisation robuste de l'interface liquide-liquide pour l'application considérée. Le diamètre maximal des pores est de 65 nm pour les fibres en alumine hydrophobe (top-layer), en accord avec le cahier des charges. En revanche, cette valeur s'élève à 1 µm pour les fibres en PTFE, pouvant conduire à des pressions critiques beaucoup plus faibles.

De plus, les fibres creuses en PTFE et en alumine hydrophobe ont une épaisseur élevée (entre 350 et 500 µm) et une faible porosité (19,2 à 28,4 %) qui sont susceptibles de réduire les performances d'extraction.

3.2. Evaluation des performances de modules de fibres creuses en PTFE et en alumine hydrophobe

3.2.1. Stabilisation de l'interface avec les nouveaux modules de fibres creuses

Afin d'évaluer les performances de ces nouveaux modules, nous avons choisi de réaliser les essais à co-courant, ce qui permet d'appliquer des pressions transmembranaires plus faibles et constantes le long du module par rapport à la configuration contre-courant car le gradient de pression (pertes de charge) dans les fibres et la calandre évolue dans la même direction.

3.2.1.1. Pressions critiques expérimentales et calculées avec les fibres creuses en PTFE

Pour le module en PTFE, des essais d'extraction liquide-liquide ont été réalisés avec des solvants contenant entre 40 et 80 % v/v d'éthanol (Tableau III-12).

Tableau III-12 : Conditions expérimentales appliquées pour l'ensemble des essais réalisés avec le module de fibres creuses en PTFE (Markel, Ederna). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C dans la configuration suivante : solvant dans la calandre et huile essentielle dans les fibres, circulation à co-courant.

N° de l'essai	**Durée de l'essai** (h)	**Teneur en éthanol dans le solvant** (% v/v)	**Débit dans les fibres** ($g.min^{-1}$)	**Re (fibres)**	**Débit dans la calandre** ($g.min^{-1}$)	**Re (calandre)**	$P_{entrée}$ **HE** (bar)	**ΔP HE** (bar)	$P_{entrée}$ **HA** (bar)	**ΔP HA** (bar)	ΔP_c (bar)
40FP1	2	40	128	325	867	357	0,20	0,20	0,24	0,14	> 0,66
40FP2	2,5	40	238	605	1290	531	0,47	0,47	0,50	0,32	> 0,66
40FP3	2,5	40	333	846	1638	674	0,65	0,65	0,70	0,30	> 0,66
66FP1	2,5	66	43	109	160	73	0,20	0,06	0,24	0,02	> 0,66
66FP2	2,5	66	90	229	298	136	0,65	0,14	0,70	0,07	> 0,66
66FP3	2,5	66	100	254	867	395	0,20	0,20	0,24	0,10	> 0,66
66FP4	2,5	66	294	747	1518	691	0,65	0,65	0,70	0,32	> 0,66
80FP1	2,5	80	106	269	828	452	0,20	0,20	0,24	0,12	0,58
80FP2	2,5	80	294	747	1608	877	0,65	0,65	0,70	0,32	0,58

Les pertes de charge sont assez élevées à l'intérieur des fibres et atteignent au maximum 0,65 bar. Côté calandre, les pertes de charge ne dépassent pas 0,32 bar. En raison de l'évolution différentielle des pertes de charge selon les compartiments, il arrive que la différence de pression transmembranaire soit supérieure en sortie du module par rapport à l'entrée. Comme la surpression est toujours maintenue côté solvant (phase non mouillante), ce résultat ne constitue pas une limite au procédé. La stabilisation de l'interface a été réalisée et maintenue pendant toute la durée des extractions (limpidité des phases alimentation et solvant). Les pressions critiques mesurées sont au-dessus de 0,66 bar pour les solvants à 40 et 66 % v/v d'éthanol et égales à 0,58 bar pour le solvant à 80 % v/v d'éthanol. Ces résultats mettent en évidence une stabilisation de l'interface particulièrement robuste (ΔP_c > 0,5 bar) avec le module de fibres creuses en PTFE alors que les résultats obtenus en porosimétrie au mercure semblaient indiquer le contraire.

Le calcul de la pression critique avec l'équation de Young-Laplace (I-28) a été réalisé en considérant le diamètre maximum des pores déterminé par porosimétrie au mercure (1 µm), un solvant avec 80 % v/v d'éthanol, un angle de contact de 173,9° (mesure expérimentale réalisée en système triple) et un paramètre de forme de pores β égal à 1. La valeur calculée est 20 fois inférieure à la valeur expérimentale. Cet écart peut être dû à la valeur de rayon maximal des pores utilisée pour le calcul. Le fait que la porosimétrie au mercure prenne en compte les pores non ouverts, alors qu'ils ne participent pas lors de la stabilisation de l'interface en cours d'extraction, peut peut-être expliquer une différence par rapport à la valeur réelle de rayon maximal de pores efficaces. Un bon ajustement entre le résultat expérimental et le résultat calculé est obtenu pour un diamètre maximal des pores d_{max} = 46 nm. Cependant, cette valeur est très inférieure à la valeur moyenne du diamètre des pores déterminé par porosimétrie au mercure qui vaut 100 nm environ. Une des hypothèses pouvant expliquer l'écart entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées serait la déformation ou le gonflement du matériau en contact avec l'huile essentielle entraînant une réduction de la taille des pores et par conséquent une augmentation de la pression critique mesurée. Ces résultats illustrent la nécessité de déterminer expérimentalement ΔP_c pour ce type de membranes. Dans le cas de ce module, les incertitudes liées à la détermination du diamètre maximal des pores et à la validité de l'équation de Young-Laplace pour la membrane envisagée conduisent à des valeurs sous-estimées des pressions critiques calculées.

3.2.1.2. Pressions critiques expérimentales et calculées avec les fibres creuses en alumine hydrophobe

Pour le module en alumine hydrophobe, les conditions expérimentales appliquées pour les différents essais réalisés sont regroupées dans le Tableau III-13. Les pertes de charge observées sont faibles : 0,11 bar maximum dans les fibres et 0,30 bar maximum dans la calandre. La stabilisation de l'interface n'est pas réalisée pour l'ensemble des essais et le mélange des phases par passage de liquide à travers la membrane et formation d'émulsion est observé pour certains essais (40FA1, 40FA3…). Néanmoins l'apparition de cette émulsion est généralement observée au démarrage de l'extraction, puis se stabilise, permettant ainsi de poursuivre l'essai.

La configuration « huile essentielle dans les fibres » permet de maximiser la surface d'échange car l'interface liquide-liquide est située au niveau du diamètre externe des fibres, l'huile essentielle étant la phase mouillante. Dans ce cas, la pression critique est égale à 0,6 bar pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol, 0,4 bar pour un solvant à 66 % et enfin inférieure à 0,2 bar pour un solvant à 80 %. Les pressions critiques sont beaucoup plus élevées que dans le cas des modules Liqui-Cel® en polypropylène pour lesquelles $\Delta P_c < 0,2$ bar, mais la stabilisation de l'interface est moins facile à réaliser que dans le cas du module de fibres creuses en PTFE.

La configuration « huile essentielle dans la calandre » a été mise en œuvre pour l'essai 66FA6 avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Dans ce cas, l'interface entre les deux liquides est située au niveau du diamètre interne des fibres, l'huile remplissant les pores de la membrane. Cette configuration entraîne une diminution de la surface d'échange (663 contre 883 cm²) mais a été étudiée dans l'objectif d'augmenter la valeur de pression critique puisque la top-layer (diamètre maximal des pores de 65 nm) est située sur la face interne des fibres d'après les observations en microscopie électronique à balayage. La pression critique obtenue pour l'essai 66FA6 est égale à 0,2 bar et cette valeur est inférieure à celle obtenue dans la configuration plaçant l'interface au niveau des pores de diamètre plus élevé (0,4 bar). Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer ce résultat :

- Une diminution de l'hydrophobicité de la surface due à une résistance insuffisante de la modification hydrophobe, l'essai en configuration inversée 66FA6 ayant été l'un des derniers réalisés.
- Un défaut de structure au niveau de la top-layer (présence d'un ou plusieurs pores de diamètre élevé) entraînant une faible valeur de ΔP_c.

Tableau III-13 : Conditions expérimentales appliquées pour l'ensemble des essais réalisés avec le module de fibres creuses en alumine hydrophobe (Hyflux, Surfactis). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C à co-courant.

N° de l'essai	**Durée de l'essai** (h)	**Teneur en éthanol dans le solvant** (% v/v)	**Position de l'alimen-tation**	**Débit dans les fibres** ($g.min^{-1}$)	**Re (fibres)**	**Débit dans la calandre** ($g.min^{-1}$)	**Re (calandre)**	**$P_{entrée}$ HE** (bar)	**ΔP HE** (bar)	**$P_{entrée}$ HA** (bar)	**ΔP HA** (bar)	**$ΔP_c$** (bar)
40FA1	3	40	Fibres	378	67	343	20	0,12	0	0,2	0,08	-
40FA2	4	40	Fibres	835	149	1083	65	0,35	0,06	0,55	0,24	0,6
40FA3	4	40	Calandre	974	77	374	50	0,12	0,04	0,35	0,2	-
66FA1	6	66	Fibres	746	133	1166	72	0,68	0	0,9	0,4	-
66FA2	6	66	Fibres	749	134	1335	83	0,78	0,02	0,9	0,4	-
66FA3	1	66	Fibres	843	150	603	37	0,55	0,02	0,7	0,08	-
66FA4	4,5	66	Fibres	848	151	1188	74	0,55	0,11	0,70	0,30	-
66FA5	4,25	66	Fibres	980	175	892	55	0,30	0,06	0,45	0,19	0,4
66FA6	1,5	66	Calandre	978	81	384	51	0,12	0,04	0,35	0,17	0,2
80FA1	4,5	80	Fibres	603	108	837	58	0,30	0,08	0,40	0,13	-
80FA2	4,5	80	Fibres	696	124	273	19	0,2	0,07	0,3	0,03	<0,2

La même démarche que celle utilisée pour le module en PTFE a été employée pour calculer la pression critique à l'aide de la relation de Young-Laplace. Pour une interface localisée à l'extérieur des fibres (côté support), ΔP_c calculée est 4 à 12 fois inférieure à la valeur expérimentale en fonction des solvants utilisés. Un diamètre maximal des pores de 270 nm (au lieu des 850 nm mesurés en porosimétrie au mercure) permet d'obtenir un bon ajustement entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Dans le cas d'une interface localisée à l'intérieur des fibres (top layer), c'est la valeur calculée qui est 4 fois supérieure à la valeur expérimentale. Afin d'obtenir un bon ajustement entre les valeurs, on peut soit envisager un ou plusieurs pores plus larges (540 nm de diamètre au lieu de 65 nm obtenus en porosimétrie) ou utiliser un facteur correctif de forme des pores, $\beta = 0{,}25$. Ces résultats mettent en évidence une fois de plus que, si l'équation de Young-Laplace donne une tendance générale pour les valeurs de pression critique, la détermination expérimentale reste très importante.

Cette première partie met en évidence que les nouveaux modules sélectionnés pour l'application permettent d'obtenir une stabilisation de l'interface liquide-liquide plus robuste qu'avec les modules Liqui-Cel® en polypropylène. En effet, le module en PTFE permet d'obtenir des pressions critiques supérieures à 0,5 bar pour des solvants contenant jusqu'à 80 % v/v d'éthanol. Avec le module en alumine hydrophobe, les valeurs de ΔP_c sont un peu moins élevées et atteignent 0,4 bar pour un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol.

3.2.2. Les performances d'extraction du module de fibres creuses en PTFE

Dans cette partie, les rendements d'extraction du citral et du limonène, les cinétiques d'extraction et les sélectivités dynamiques sont été calculés et commentés. L'influence de différents paramètres expérimentaux (teneur en éthanol dans le solvant et conditions hydrodynamiques) sur les transferts de matière dans le contacteur en PTFE est étudiée. Les conditions opératoires des essais réalisés sont présentées dans le Tableau III-12.

3.2.2.1. Détermination et analyse des rendements d'extraction

En raison de la faible surface d'échange du module (104 cm²) et des propriétés de la membrane (épaisse et peu poreuse), on se situe toujours très loin de l'équilibre thermodynamique après 2 heures d'extraction. Par exemple, avec un solvant à 40 % v/v

d'éthanol, on atteint entre 0,66 et 0,70 % de l'équilibre thermodynamique dans le cas du citral. Concernant les solvants avec 66 % et 80 % v/v d'éthanol, on se situe dans les gammes 0,24-0,60 % et 0,06-0,26 %, respectivement. En raison des très faibles rendements d'extraction, deux « extractions successives » ont été réalisées (voir partie II.3.3.2, p 135 du Matériel et Méthodes).

3.2.2.2. Influence des conditions hydrodynamiques sur les cinétiques d'extraction (module PTFE)

Théoriquement, l'augmentation du régime hydrodynamique a pour conséquence une diminution de l'épaisseur des couches limites, et par conséquent, une diminution de la résistance locale au transfert côté solvant et côté alimentation. Une cinétique d'extraction plus rapide devrait donc être observée pour des débits appliqués plus élevés.

Dans le cas du solvant à 66 % v/v d'éthanol, les essais 66FP1, 66FP2 et 66FP4 pour lesquels le ratio $Re_{fibres}/Re_{calandre}$ est compris entre 1,1 et 1,7 montrent une augmentation des cinétiques d'extraction du citral et du limonène avec l'augmentation des débits dans les compartiments (Figure III-16). Dans le cas du citral, 0,0639 $ppm.min^{-1}$ sont extraits pour l'essai avec les plus faibles débits (66FP1) alors que 0,0908 $ppm.min^{-1}$ sont extraits en utilisant les débits maximaux (66FP4). Les conditions hydrodynamiques qui permettent d'obtenir la pente la plus élevée sont celles de l'essai 66FP3 pour lequel le débit côté calandre (solvant) est augmenté par rapport à l'essai 66FP2. Dans ce cas, le ratio $Re_{fibres}/Re_{calandre}$ vaut 0,6. Par conséquent, à débit constant dans les fibres, l'augmentation du débit dans la calandre permet d'améliorer la cinétique d'extraction. Cependant, comment expliquer la pente plus faible de l'essai 66FP4 (débits maximaux) par rapport à l'essai 66FP3 ? Une des hypothèses pourrait être la diminution des temps de séjour dans le cas de l'essai 66FP4 avec les débits maximaux, phénomène entrant en compétition avec la diminution de l'épaisseur des couches limites.

Les cinétiques d'extraction des essais réalisés avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol et à 80 % v/v d'éthanol sont présentées en annexe 2. Pour le solvant le moins concentré en éthanol, aucun effet des conditions hydrodynamiques testées ($325 < Re_{fibres} < 846$, $357 < Re_{calandre} < 674$ et $0,9 < Re_{fibres}/Re_{calandre} < 1,3$) n'est observé sur les cinétiques du citral et du limonène. Dans le cas des essais réalisés avec un solvant à 80 % v/v d'éthanol ($269 < Re_{fibres} < 747$, $394 < Re_{calandre} < 769$ et $0,7 < Re_{fibres}/Re_{calandre} < 1$), on observe que la vitesse d'extraction du citral augmente d'un facteur 2 environ quand les débits des phases

d'alimentation et solvant augmentent. Une évolution similaire, bien que légèrement moins marquée, est observée dans le cas du limonène.

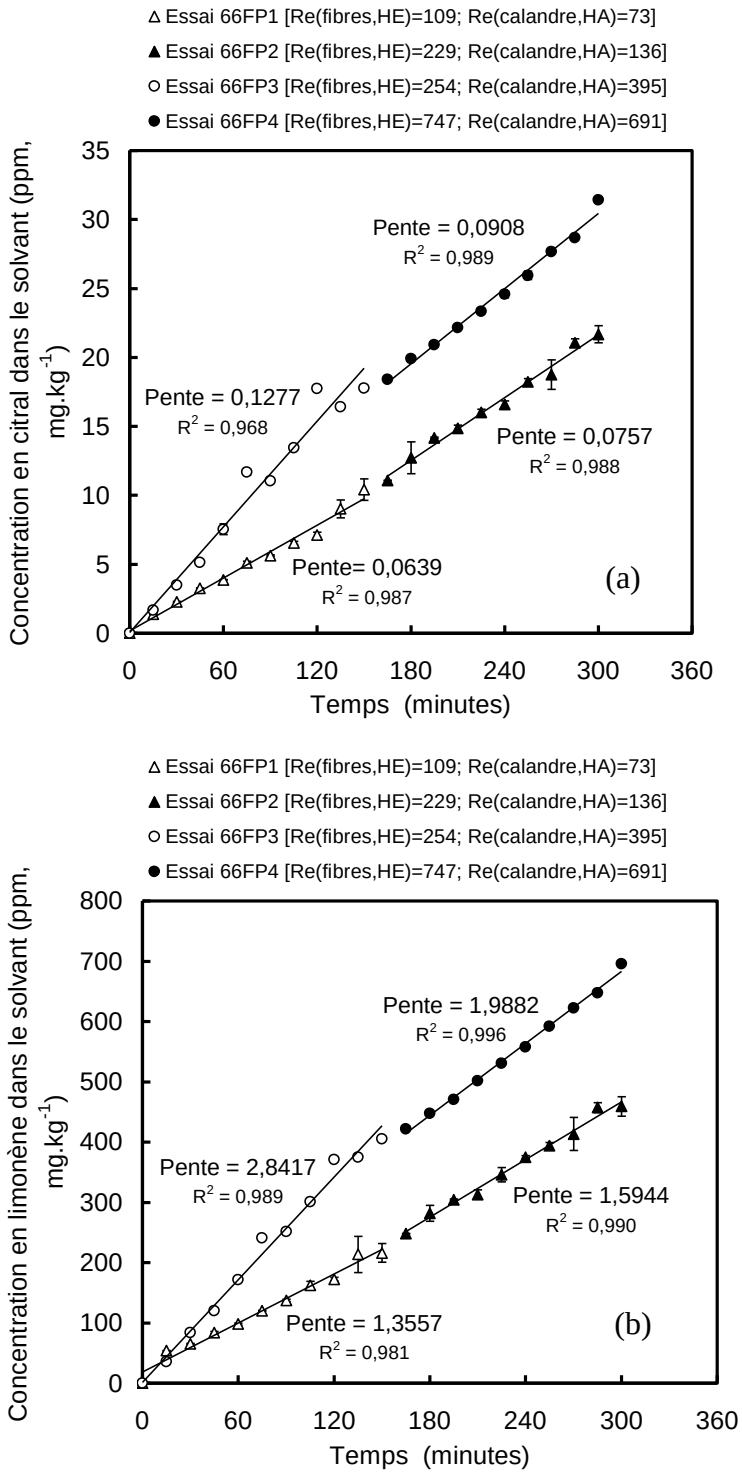


Figure III-16 : Influence des conditions hydrodynamiques de l'huile essentielle de citron et du solvant hydro alcoolique à 66 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en PTFE à co-courant à 25 °C.

3.2.2.3. Comparaison des résultats en fonction de la teneur en éthanol du solvant

D'une manière générale, on observe que la sélectivité dynamique, calculée hors équilibre thermodynamique, dépend de la teneur en éthanol du solvant d'extraction (Tableau III-14). Comprise entre 2,77 et 2,87 pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol, elle se situe dans les gammes 1,20-1,36 et 1,01-1,17 pour les solvants avec 66 et 80 % v/v d'éthanol, respectivement. Ces sélectivités sont particulièrement faibles comparés aux sélectivités statiques et aux sélectivités dynamiques obtenues avec les membranes planes. Ce phénomène pourrait s'expliquer en partie par la structure très dense de la membrane et les phénomènes probables de sorption/diffusion à l'intérieur du PTFE entraînant un transfert plus important du limonène, composé plus hydrophobe que le citral. Ces résultats de sélectivité dynamique constituent un frein important pour l'utilisation de ce type de fibres creuses à grande échelle. En effet, l'extrait obtenu en utilisant ce module a un profil peu intéressant en raison de la grande proportion de terpènes non oxygénés qu'il contient.

Tableau III-14 : Valeurs de sélectivité dynamique ainsi que des coefficients de transfert de matière expérimentaux pour le citral et le limonène concernant les essais d'extraction liquide-liquide réalisés avec le module de fibres creuses en PTFE à 25 °C à co-courant.

N° de l'essai	**Re (fibres)**	**Re (calandre)**	**Sélectivité dynamique**	**K_{exp} citral** ($m.s^{-1}$)	**K_{exp} limonène** ($m.s^{-1}$)
40FP1	325	357	2,87 ± 0,10	$5,95 \times 10^{-9}$	$2,35 \times 10^{-9}$
40FP2	605	531	2,83 ± 0,21	$6,01 \times 10^{-9}$	$2,36 \times 10^{-9}$
40FP3	846	674	2,77 ± 0,23	$6,12 \times 10^{-9}$	$2,55 \times 10^{-9}$
66FP1	109	73	1,20 ± 0,11	$1,04 \times 10^{-8}$	$9,41 \times 10^{-9}$
66FP2	229	136	1,36 ± 0,04	$1,15 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-8}$
66FP3	254	395	1,32 ± 0,07	$1,92 \times 10^{-8}$	$1,60 \times 10^{-8}$
66FP4	747	691	1,33 ± 0,09	$1,16 \times 10^{-8}$	$9,26 \times 10^{-9}$
80FP1	269	452	1,01 ± 0,14	$8,34 \times 10^{-9}$	$8,54 \times 10^{-9}$
80FP2	747	877	1,17 ± 0,05	$1,91 \times 10^{-8}$	$1,40 \times 10^{-8}$

On observe que les coefficients expérimentaux de transfert de matière (Tableau III-14) sont jusqu'à 100 fois plus faibles (à solvant et à soluté identiques) que ceux obtenus avec les modules Liqui-Cel® ou le module plan. Ils sont compris entre $5,95 \times 10^{-9}$ et $1,92 \times 10^{-8}$ $m.s^{-1}$ dans le cas du citral et entre $2,35 \times 10^{-9}$ et $1,60 \times 10^{-8}$ $m.s^{-1}$ dans le cas du limonène. Ces résultats sont dus aux propriétés de la membrane utilisée qui est à la fois très épaisse et peu poreuse.

Si le module de fibres creuses en PTFE permet d'atteindre les pressions critiques les plus élevées depuis le début de l'étude (ΔP_c = 0,58 bar à 80 % v/v d'éthanol), les quantités de citral et de limonène extraites sont très basses (< 2,8 ppm.min^{-1}) en raison d'une faible surface d'échange et des caractéristiques de la membrane peu favorables (350 µm d'épaisseur et 19,2 % de porosité). Le gain obtenu par le choix des conditions hydrodynamiques reste limité par la faiblesse générale des transferts. De plus, la sélectivité dynamique des extractions, toujours inférieure à 3 même pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol, ne permet pas de retenir ce type de fibres pour une application future.

3.2.3. Les performances d'extraction du module de fibres creuses en alumine hydrophobe

Une approche similaire à celle utilisée avec le module en PTFE a été mise en œuvre afin d'évaluer les performances du module en alumine hydrophobe.

3.2.3.1. Détermination et analyse des rendements d'extraction

En raison de la faible surface d'échange du module (883 cm²) et des propriétés de la membrane (épaisseur de 500 µm), on se situe toujours loin de l'équilibre thermodynamique après 2 heures d'extraction. Par exemple, en utilisant un solvant à 40 % v/v d'éthanol, on atteint entre 3,0 et 6,9 % de l'équilibre thermodynamique dans le cas du citral. Concernant les solvants avec 66 % et 80 % v/v d'éthanol, on se trouve dans la gamme 1,0-3,3 % et 3,4-4,8 %, respectivement.

3.2.3.2. Influence des conditions hydrodynamiques sur les cinétiques d'extraction (module en alumine hydrophobe)

Les conditions expérimentales envisagées pour les différents essais sont présentées dans le Tableau III-13.

Concernant les essais réalisés avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol, la Figure III-17 montre que dans le cas du citral, les conditions hydrodynamiques ont assez peu d'influence sur les cinétiques d'extraction (pentes entre 0,69 et 0,99 ppm.min^{-1} pour les essais 66FA1 à 4). Ceci peut être expliqué par le fait que les gammes de nombre de Reynolds envisagées côté fibres (133-151) et côté calandre (37-83) sont proches. Les valeurs obtenues pour le limonène dans le cas de l'essai 66FA3 sont particulièrement élevées et semblent être le marqueur d'une mauvaise stabilisation de l'interface. Cet essai ne sera pas considéré dans la suite de l'étude.

L'essai 66FA5 est l'essai pour lequel les pentes du citral et du limonène sont les plus faibles. Ceci peut être lié au faible nombre de Reynolds appliqué côté calandre (55) pour cet essai par rapport aux essais 66FA1, 2 et 4 (72 < Re < 83).

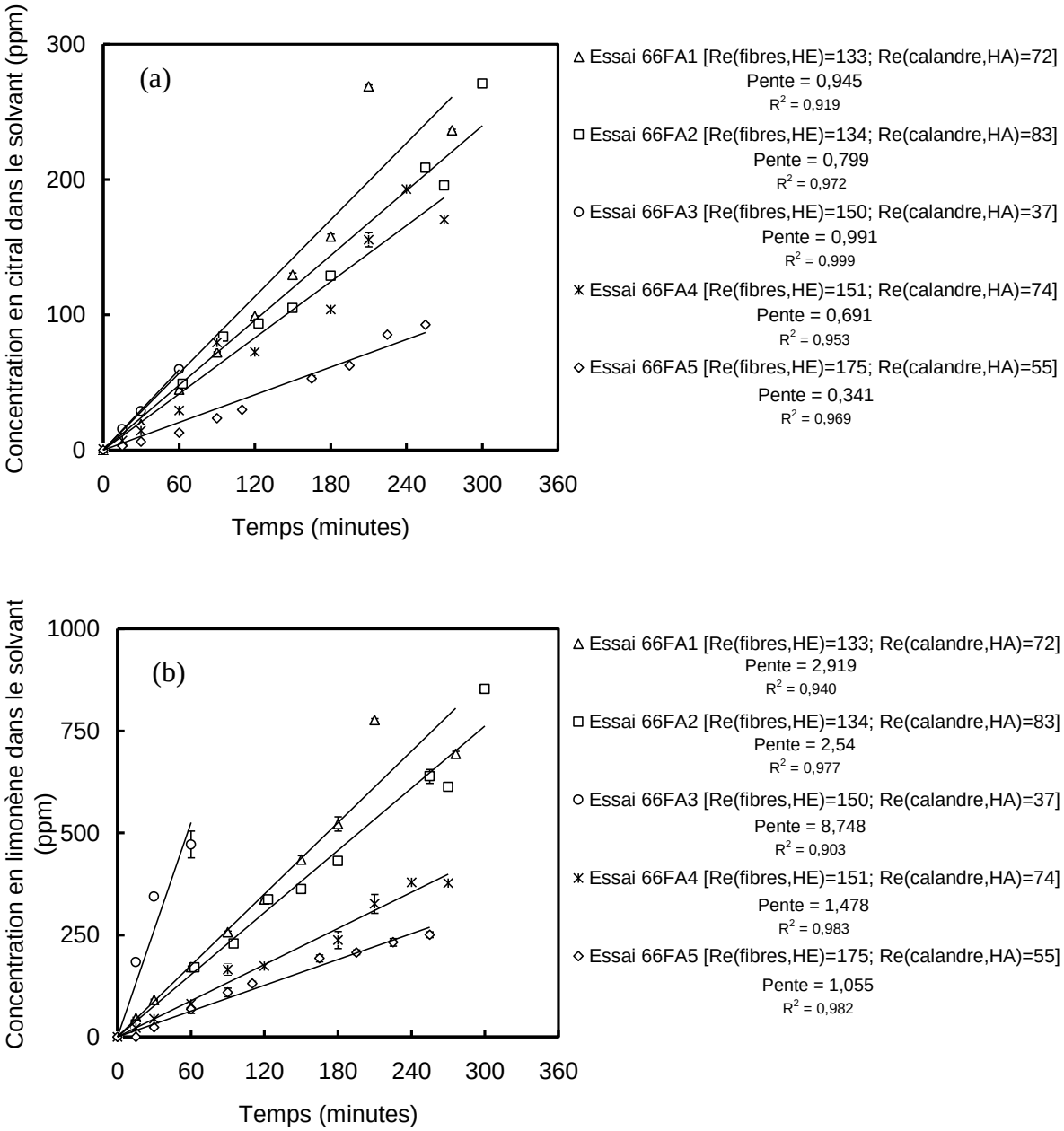


Figure III-17 : Influence des conditions hydrodynamiques du solvant hydro alcoolique à 66 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en céramique hydrophobe à co-courant à 25 °C.

Les cinétiques des essais réalisés avec des solvants à 40 et 80 % v/v d'éthanol ont été reportées en annexe 3.

Les cinétiques des essais réalisés avec le solvant à 40 % v/v d'éthanol ($67 < Re_{fibres} < 149$, $20 < Re_{calandre} < 65$ et $2,3 < Re_{fibres}/Re_{calandre} < 3,4$ pour les essais 40FA1 et 40FA2) montrent des profils très proches jusqu'à 90 minutes, puis l'extraction du citral est

plus rapide qu'à débits élevés (0,328 ppm.min^{-1}) qu'à faibles débits (0,144 ppm.min^{-1}). La même tendance est observée pour le limonène. L'essai 40FA3 a été réalisé en inversant les compartiments de circulation des fluides, permet de multiplier par un facteur 4 $Re_{solvant}$ (on passe de 20 à 77) alors que $Re_{alimentation}$ reste du même ordre (67 à 50). On observe que les cinétiques d'extraction sont environ 2 fois plus élevées dans la configuration inversée pour le citral et le limonène alors qu'elle implique une diminution de l'aire interfaciale de 25 % (l'interface se situe au niveau du diamètre interne des fibres). Une réduction de l'épaisseur de la couche limite côté solvant est la principale hypothèse permettant d'expliquer ce résultat.

Pour les essais réalisés avec un solvant contenant 80 % v/v d'éthanol ($108 < Re_{fibres} < 124$, $19 < Re_{calandre} < 58$ et $1,9 < Re_{fibres}/Re_{calandre} < 6,5$), si les profils restent proches jusqu'à 90 minutes, l'extraction du citral est ensuite plus rapide (1,61 ppm.min^{-1} au lieu de 1,37 ppm.min^{-1}) quand le débit est plus important dans la calandre (côté solvant). Un comportement inverse est observé avec le limonène mais reste difficilement explicable sauf par l'éventualité d'une stabilisation moins performante de l'interface entre les deux liquides.

3.2.3.3. Comparaison des résultats en fonction de la teneur en éthanol du solvant

On observe que les sélectivités dynamiques représentées dans le Tableau III-15 sont comprises entre 17,9 et 27,4 pour le solvant avec 40 % v/v d'éthanol. Elles se situent dans les gammes 8,2-12,5 et 4,0-5,7 pour les solvants avec 66 et 80 % v/v d'éthanol, respectivement. Les plus élevées sont atteintes pour le solvant à 40 % v/v d'éthanol, en accord avec les données de partage mesurées à l'équilibre. Les sélectivités dynamiques sont proches des sélectivités statiques qui s'élèvent à 10,7 et 6,9 pour des solvants à 66 et 80 % v/v d'éthanol (Tableau III-15). A 40 % v/v d'éthanol, un facteur 2 sépare les sélectivités dynamiques et statiques (56,2), mais cette observation reste encore mal comprise. D'une manière générale, les performances de ce module en terme de composition de l'extrait sont satisfaisantes par rapport à l'application visée.

De même qu'avec le module de fibres creuses en PTFE, on observe que les coefficients expérimentaux de transfert de matière (Tableau III-15) peuvent être 100 fois inférieures aux valeurs obtenues avec les modules Liqui-Cel® ou le module plan en considérant le même composé et le même solvant. Ils sont compris entre $2,50 \times 10^{-9}$ et $2,56 \times 10^{-8}$ m.s^{-1} dans le cas du citral et entre $1,57 \times 10^{-10}$ et $7,14 \times 10^{-9}$ m.s^{-1} dans le cas du limonène. Ces résultats sont dus aux propriétés de la membrane utilisée qui a une épaisseur très élevée (500 µm) et une porosité relativement faible (28,4 %).

Tableau III-15 : Sélectivité dynamique, coefficients de transfert de matière expérimentaux et modélisés du citral et du limonène pour l'ensemble des essais réalisés avec le module de fibres creuses en alumine hydrophobe (Hyflux, Surfactis). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C à co-courant avec l'alimentation circulant dans les fibres.

N° de l'essai	**Re (fibres)**	**Re (calandre)**	**Sélectivité dynamique**	**K_{exp} citral** ($m.s^{-1}$)	**K_{exp} limonène** ($m.s^{-1}$)
40FA1	67,4	20,4	17,9 ± 4,4	$2,50 \times 10^{-9}$	$1,57 \times 10^{-10}$
40FA2	148,9	64,5	27,4 ± 2,8	$6,99 \times 10^{-9}$	$3,03 \times 10^{-10}$
66FA1	133,0	72,1	8,4 ± 1,5	$1,44 \times 10^{-8}$	$1,93 \times 10^{-9}$
66FA2	133,6	82,6	8,9 ± 1,4	$1,57 \times 10^{-8}$	$1,67 \times 10^{-9}$
66FA4	151,2	73,5	12,5 ± 2,1	$9,05 \times 10^{-9}$	$9,19 \times 10^{-10}$
66FA5	174,7	55,2	8,2 ± 2,0	$4,49 \times 10^{-9}$	$7,62 \times 10^{-10}$
80FA1	107,5	57,6	5,7 ± 2,1	$2,56 \times 10^{-8}$	$4,22 \times 10^{-9}$
80FA2	124,1	18,8	4,0 ± 1,4	$2,48 \times 10^{-8}$	$7,14 \times 10^{-9}$

Le module de fibres creuses en alumine modifiée par greffage hydrophobe conduit à des pressions critiques supérieures à 0,4 bar si un solvant contenant moins de 66 % v/v d'éthanol est utilisé. En raison de la structure de la membrane (500 µm d'épaisseur et 28,4 % de porosité), les flux et coefficients de transfert du citral et du limonène sont très bas mais la composition de l'extrait (sélectivité) est satisfaisante, en particulier pour les solvants à 66 et 80 % v/v d'éthanol.

3.2.4. Bilan sur les performances des contacteurs en PTFE et alumine hydrophobe

Ces deux nouveaux modules de fibres creuses ont permis d'atteindre des pressions critiques répondant à l'objectif fixé en terme de stabilisation de l'interface ($\Delta P_c > 0,5$ bar) pour envisager une application industrielle de l'extraction de terpènes oxygénés à partir d'huiles essentielles d'agrumes. Dans le cas du module en PTFE, des solvants contenant plus de 80 % v/v d'éthanol peuvent être envisagés. Pour le module en alumine hydrophobe, il faut utiliser des solvants dont la teneur en éthanol reste inférieure à 66 % v/v. Ces nouveaux contacteurs membranaires représentent une avancée majeure dans l'augmentation de la pression critique pour les systèmes à basse tension interfaciale, par rapport aux modules Liqui-Cel® en polypropylène. De plus, cette étude a mis en évidence que les données de caractérisation par porosimétrie au mercure et angle de contact ne permettent pas de prédire

de manière satisfaisante les pressions critiques avec l'équation de Young-Laplace. La détermination expérimentale reste indispensable.

Pour les deux modules de fibres creuses étudiés, la faible surface d'échange et la structure des membranes (épaisses et peu poreuses) conduisent à des flux de citral et de limonène particulièrement faibles. Malgré une membrane plus épaisse (500 µm contre 350 µm), le module en alumine hydrophobe permet d'obtenir des coefficients de transfert de matière plus élevés de 20 % en moyenne sur l'ensemble des essais par rapport à ceux obtenus avec le module en PTFE dans le cas du citral. Ce phénomène peut être notamment expliqué par la porosité plus importante de la membrane en Al_2O_3 hydrophobe (28,4 % contre 19,2 %). De plus, il permet d'atteindre des sélectivités dynamiques satisfaisantes, ce qui n'est pas le cas pour le module en PTFE.

Par conséquent, pour une future application industrielle, c'est le module en alumine hydrophobe qui serait sélectionné car il offre le meilleur compromis entre la stabilisation de l'interface et les performances d'extraction. Utiliser des fibres avec un diamètre maximal des pores de la top-layer plus faible que celui envisagé permettrait d'augmenter ΔP_c et donc d'améliorer encore la stabilisation de l'interface.

4. Comparaison des performances des différents contacteurs envisagés

L'objectif de cette partie est de comparer les différents contacteurs qui ont été utilisés au cours de ce travail (modules de fibres creuses, large éventail de membranes planes) afin de faire le bilan de leurs atouts et de leurs limites pour la stabilisation de l'interface et les transferts de terpènes oxygénés et non oxygénés d'huile essentielle de citron. Différents critères, indépendants de la surface d'échange, ont été sélectionnés. De plus, l'approche des résistances en série a été utilisée pour modéliser les transferts de matière dans les modules. Sous réserve d'un bon ajustement entre valeurs expérimentales (K_{exp}) et valeurs modélisées (K_{calc}), cette méthode permet d'identifier la résistance au transfert ajoutée par la membrane par rapport à la résistance totale. Connaître cette valeur présente un intérêt non seulement pour comparer les modules entre eux mais également pour déterminer les situations pour lesquelles la membrane n'est pas l'étape limitante au transfert.

4.1. Comparaison des pressions critiques et des transferts sur la base des données expérimentales

4.1.1. Sélection des critères de comparaison des modules

Comme les modules envisagés présentent des surfaces d'échange très différentes, comprises entre 38 cm² pour le module plan et 1,4 m² pour les modules Liqui-Cel® 2,5 x 8, nous avons uniquement retenu des critères de comparaison permettant de s'affranchir de la surface de membrane mise en jeu.

Ainsi, les géométries des modules ont été comparées en utilisant leur surface spécifique, c'est-à-dire le rapport entre la surface de membrane (totale ou effective) et le volume du module.

Pour comparer les niveaux de stabilisation de l'interface atteints, les valeurs de pressions critiques expérimentales ont été employées.

Les performances d'extraction ont été analysées grâce aux coefficients de transfert expérimentaux K_{exp} du citral et du limonène, à la sélectivité dynamique et à l'aide d'un nouveau critère qui est la densité de flux, défini comme la quantité de citral (ou de limonène) ayant transféré dans le solvant par heure et par unité de surface de membrane.

La densité de flux d'un composé i φ_i (*mass flux*) ($g.s^{-1}.m^{-2}$) entre l'huile essentielle et le solvant d'extraction a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\varphi_i = \frac{\dot{m}_i}{A} = K_i \times FM_i \qquad \text{(III-1)}$$

Avec $\dot{m}$ le flux de transfert de matière (*mass flow rate*) ($g.s^{-1}$), K le coefficient global de transfert de matière ($m.s^{-1}$), A la surface totale de membrane (m^2) et FM la force motrice ($g.m^{-3}$). Le coefficient de transfert de matière utilisé est K_{exp} avec la phase huile essentielle en tant que phase de référence. La force motrice utilisée pour le calcul a été déterminée grâce à l'expression suivante :

$$FM_i = C_i^{HE}(t_0) - \frac{\left(C_i^{HA}\right)_{eq}}{P_i} \qquad \text{(III-2)}$$

Avec $C_i^{HE}(t_0)$ la concentration initiale en composé i dans l'huile essentielle ($g.m^{-3}$), $(C_i^{HA})_{eq}$ la concentration en composé i dans la phase hydro-alcoolique à l'équilibre ($g.m^{-3}$) et P_i le coefficient de partage de i entre les deux phases.

La comparaison des performances entre les modules a été effectuée avec des essais réalisés dans des conditions hydrodynamiques les plus proches possible, c'est-à-dire dans une gamme restreinte de nombres de Reynolds. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-16 pour les extractions réalisées avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol et dans le Tableau III-17 pour les extractions réalisées avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol.

4.1.2. Comparaison des performances pour un solvant contenant 40 % v/v d'éthanol

Lorsqu'un solvant à 40 % v/v d'éthanol est utilisé, les contacteurs qui permettent la stabilisation de l'interface liquide-liquide la plus robuste, c'est à dire ΔP_c supérieure ou égale à 0,5 bar, sont le module plan muni de la membrane PTFE1325 ou TiO_2 modifié par greffage hydrophobe ainsi que les deux modules de fibres creuses en PTFE et Al_2O_3 hydrophobe. Ces matériaux ont la particularité d'être très hydrophobes et de présenter des distributions de taille de pores assez étroites. Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence que le rayon maximum des pores r_{max} vaut 160 nm pour la membrane PTFE1325 et 65 nm pour la top-layer des fibres creuses en alumine hydrophobe. Le module Liqui-Cel® X30 conduit à des pressions critiques particulièrement basses, inférieures à 0,07 bar. C'est à cause de la présence de quelques pores particulièrement larges (jusqu'à 4 µm) que les valeurs de ΔP_c sont aussi faibles, rendant inenvisageable l'application de ce contacteur à l'échelle industrielle.

Tableau III-16 : Comparaison des pressions critiques, coefficients de transfert de matière, résistances des membranes au transfert, densités de flux et sélectivités dynamiques entre les différents modules et membranes envisagées dans l'étude dans le cas d'un solvant contenant 40 % v/v d'éthanol pour des essais réalisés à 25 °C en configuration co-courant. L'huile essentielle circule dans les fibres (ou le compartiment supérieur) et le solvant circule dans la calandre (ou le compartiment inférieur).

Module utilisé	**N° de l'essai**	**Re(HE)/ Re(HA)**	**ΔP_c*** (bar)	**Surface spécifique** ($m^2.m^{-3}$)**	**K_{exp} citral** ($m.s^{-1}$)	**K_{exp} limonène** ($m.s^{-1}$)	**Densité de flux du citral** ($g.h^{-1}.m^{-2}$)	**Densité de flux du limonène** ($g.h^{-1}.m^{-2}$)	**Sélectivité dynamique**
Liqui-Cel® X30	5 (publication n°1)	8,19/1	< 0,07	1167 *467*	$6,36 \times 10^{-8}$	$4,10 \times 10^{-9}$	1,38	2,57	20,4 ± 6,8***
Plan (PP2500)	40PP1	331/91	0,35	5 *2,8*	$2,47 \times 10^{-7}$	$3,95 \times 10^{-9}$	5,37	2,47	22,9 ± 19,0
Plan (PTFE1325)	40PTFE1325_1	313/104	0,98 ± 0,04	5 *4*	$2,51 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-8}$	5,46	8,46	15,4 ± 10,9
Plan (TiO_2)	40TiO2_1	389/89	0,25 ± 0,07	5 *2*	$2,88 \times 10^{-7}$	$4,82 \times 10^{-9}$	6,26	3,02	58,9 ± 5,8
Plan (TiO_2 hydrophobe)	40TiO2H	380/100	0,50 ± 0,14	5 *2*	$3,37 \times 10^{-7}$	$1,99 \times 10^{-9}$	7,33	1,25	199,6 ± 39,7
Fibres creuses PTFE	40FP1	325/357	> 0,66	49 *9,3*	$5,95 \times 10^{-9}$	$2,35 \times 10^{-9}$	0,13	1,47	2,87 ± 0,10
Fibres creuses Al_2O_3 hydrophobe	40FA2	148,9/65	0,6	188 *52,6*	$6,99 \times 10^{-9}$	$3,03 \times 10^{-10}$	0,15	0,19	27,4 ± 2,8

* En début d'extraction.
** Rapport (surface externe totale de membrane / volume total du contacteur) pour la première expression et (*surface externe effective pour le transfert de matière / volume total du contacteur*) pour la deuxième expression qui tient compte de la porosité de la membrane.
*** Déterminée durant les 10 premières minutes de l'extraction.

En revanche, les modules les plus adaptés pour la stabilisation de l'interface ne sont pas ceux qui conduisent aux meilleures performances d'extraction du citral. L'utilisation du module Liqui-Cel® et des membranes planes d'une manière générale permet d'atteindre les coefficients de transfert expérimentaux du citral K_{exp} les plus élevés, compris entre $6,36 \times 10^{-8}$ m.s^{-1} et $3,3 \times 10^{-7}$ m.s^{-1}. Ces valeurs sont environ 50 fois supérieures à celles obtenues avec les fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobe qui ont la particularité d'être à la fois très épaisses et peu poreuses, ce qui diminue leurs performances. Une évolution similaire est observée lorsque le composé considéré est le limonène. Les valeurs de K_{exp} du limonène sont beaucoup plus faibles (facteur compris entre 2 et 100 selon les modules) en raison de coefficients de partage inférieurs à ceux du citral. Cependant, la tendance reste la même qu'avec le limonène, c'est-à-dire des coefficients plus élevés dans le cas des modules Liqui-Cel® et plan par rapport au module en alumine hydrophobe. On peut remarquer que les fibres creuses en PTFE présentent un comportement particulier avec des valeurs particulièrement élevées de K_{exp} pour le limonène. Cela se traduit également par les valeurs de sélectivité dynamique. Avec le module de fibres creuses en PTFE, elle est au minimum 5 fois inférieure à celle de tous les autres contacteurs. Par conséquent, comme la sélectivité de l'extraction en faveur des terpènes oxygénés est un des critères majeurs concernant la composition de l'extrait, le module en PTFE n'offre pas de potentiel intéressant dans ce sens.

Enfin, la densité de flux est une grandeur facile à appréhender pour comparer les performances des contacteurs. En accord avec les conclusions établies pour les coefficients de transfert de matière, les valeurs les plus élevées sont obtenues avec les membranes planes (5,37 à 7,33 g.h^{-1}.m^{-2} pour le citral et 1,25 à 8,46 g.h^{-1}.m^{-2} pour le limonène). Dans le cas du module Liqui-Cel®, les performances sont légèrement plus faibles et les valeurs s'élèvent à 1,38 et 2,57 g.h^{-1}.m^{-2} pour le citral et le limonène, respectivement. Il est également clairement mis en évidence que les modules de fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobe, qui conduisent à des densités de flux au moins 10 fois plus faibles dans le cas du citral, ont des performances beaucoup plus faibles pour le transfert. D'une manière plus concrète, cela signifie que des surfaces de membrane beaucoup plus importantes seront nécessaires pour atteindre un rendement d'extraction donné ce qui représente une limite à la fois en terme d'investissement mais également d'encombrement de l'équipement.

4.1.3. Comparaison des performances pour un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol

Le Tableau III-17 présente la comparaison des performances entre les modules dans le cas où un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol est utilisé. D'une manière générale, on observe que les valeurs de pression critique sont plus faibles que les valeurs obtenues avec le solvant à 40 % v/v d'éthanol en raison de la diminution de la tension interfaciale quand la teneur en éthanol du solvant augmente. Concernant les performances de transfert, elles sont plus élevées pour K_{exp} et les densités de flux mais plus faibles pour la sélectivité, en accord avec l'évolution des partages quand la teneur en éthanol du solvant augmente.

Les modules qui permettent d'atteindre des pressions critiques supérieures à 0,5 bar sont les membranes planes en PTFE avec un diamètre moyen des pores de 50 nm ainsi que le module de fibres creuses en PTFE. Pour le module de fibres creuses en alumine hydrophobe, ΔP_c est légèrement inférieure à 0,5 bar (0,4 bar), ce qui a pour conséquence une marge opérationnelle réduite au niveau industriel pour la gestion des pressions critiques sans pour autant compromettre totalement une future application.

De même qu'avec le solvant à 40 % v/v d'éthanol, les modules avec des membranes épaisses et peu poreuses (fibres creuses de PTFE et d'alumine hydrophobe) conduisent à des K_{exp} du citral largement inférieurs (facteur 100 environ). Les densités de flux de citral sont comprises entre 44,31 et 80,97 $g.h^{-1}.m^{-2}$ pour les membranes planes et le module Liqui-Cel® X50 ce qui est environ 10 fois supérieur aux valeurs obtenues avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol. Dans le cas du limonène, les valeurs sont comprises entre 167 et 312 $g.h^{-1}.m^{-2}$ ce qui est environ 100 fois plus élevé qu'avec le solvant à 40 % v/v d'éthanol. Les densités de flux obtenues avec le module Liqui-Cel® sont du même ordre de grandeur qu'avec les membranes planes pour le citral et le limonène. C'est le matériau le plus fin (25 µm) et le plus poreux (80 %), c'est-à-dire la membrane plane en PTFE de référence PTFE1325, qui permet d'atteindre les densités de flux les plus élevées. Celles obtenues avec les modules de fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobes restent très faibles, à la fois pour le citral (0,44 à 0,60 $g.h^{-1}.m^{-2}$) et pour le limonène (1,63 à 9,76 $g.h^{-1}.m^{-2}$). De plus, la sélectivité dynamique obtenue avec le module de fibres creuses en PTFE, au moins 3 fois inférieure à celles des autres contacteurs, limite son intérêt.

Tableau III-17 : Comparaison des pressions critiques, coefficients de transfert de matière, résistances des membranes au transfert, densités de flux et sélectivités dynamiques entre les différents modules et membranes envisagées dans l'étude dans le cas d'un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol pour des essais réalisés à 25 °C en configuration co-courant. L'huile essentielle circule dans les fibres (ou le compartiment supérieur) et le solvant circule dans la calandre (ou le compartiment inférieur).

Module utilisé	**N° de l'essai**	**Re(HE)/ Re(HA)**	**ΔP_c*** (bar)	**Surface spécifique** ($m^2.m^{-3}$)**	**K_{exp} citral** ($m.s^{-1}$)	**K_{exp} limonène** ($m.s^{-1}$)	**Densité de flux du citral** ($g.h^{-1}.m^{-2}$)	**Densité de flux du limonène** ($g.h^{-1}.m^{-2}$)	**Sélectivité dynamique**
Liqui-Cel® X50	X50PP2	7,3/1,1	< 0,2	1167 *467*	$1,34 \times 10^{-6}$	$3,05 \times 10^{-7}$	51,18	297,63	10,0 ± 4,2***
Plan (PP2500)	66PP1	330/99	0,3	5 *2,8*	$1,74 \times 10^{-6}$	$3,04 \times 10^{-7}$	66,46	296,66	5,2 ± 1,9
Plan (PTFE1325)	66PTFE1325_1	335/104	0,55 ± 0,07	5 *4*	$2,12 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-7}$	80,97	312,27	7,3 ± 0,8
Plan (PTFEAX07-198)	66PTFEAX	383/131	0,7	5 *4*	$1,16 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-7}$	44,31	166,87	7,4 ± 0,8
Fibres creuses PTFE	66FP2	229/136	> 0,66	49 *9,3*	$1,15 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-8}$	0,44	9,76	1,36 ± 0,04
Fibres creuses Al_2O_3 hydrophobe	66FA2	134/83	0,4	188 *52,6*	$1,57 \times 10^{-8}$	$1,67 \times 10^{-9}$	0,60	1,63	8,9 ± 1,4

* En début d'extraction.
** Rapport (surface externe totale de membrane / volume total du contacteur) pour la première expression et (*surface externe effective pour le transfert de matière / volume total du contacteur*) pour la deuxième expression qui tient compte de la porosité de la membrane.
*** Déterminée durant les 10 premières minutes de l'extraction.

Enfin, la comparaison des performances de stabilisation de l'interface et des transferts doit être complétée par la comparaison de la compacité entre les différents contacteurs. Elle a été calculée de deux manières différentes, soit en considérant la surface totale de membrane, soit en considérant uniquement la surface d'échange entre les deux fluides au niveau de la membrane ce qui implique de tenir compte de la porosité. Les Tableaux III-16 et III-17 montrent que la surface spécifique est maximale dans le cas des modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 (1 667 $m^2.m^{-3}$) et minimale pour le module plan (5 $m^2.m^{-3}$). Les modules de fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobe ayant des valeurs intermédiaires (49-188 $m^2.m^{-3}$). Les valeurs de surfaces spécifiques calculées en ne considérant que la surface d'échange réelle entre les fluides s'échelonnent entre 2 et 467 $m^2.m^{-3}$ en fonction des contacteurs. La surface spécifique d'un contacteur peut être un critère de choix très important pour une application industrielle où des modules très compacts, c'est-à-dire avec une surface spécifique élevée, sont préférentiellement utilisés.

Par conséquent, il semblerait que le choix d'un module dépende de son échelle d'application. En effet, même si la membrane plane PTFE1325 présente à la fois des bonnes performances de stabilisation de l'interface liquide-liquide et d'extraction du citral, sa faible surface spécifique limite son intérêt pour une application industrielle. Cependant, à l'heure actuelle, augmenter la surface spécifique en passant par une géométrie fibres creuses diminue les performances d'extraction car les membranes disponibles sont beaucoup plus épaisses et moins poreuses que les membranes planes, ou ne permet pas une stabilisation suffisante de l'interface (module Liqui-Cel®).

Une solution envisageable pourrait être l'utilisation des membranes planes les plus performantes avec des modules plans présentant des surfaces spécifiques plus élevées. Il pourrait être envisagé d'empiler ces différents modules afin d'augmenter encore la compacité du système.

Nous avons mis en évidence que les paramètres de structure (épaisseur et porosité) ont une influence sur les transferts de matière, des membranes épaisses et peu poreuses conduisant à des performances plus faibles. Grâce au modèle des résistances en série, il est possible d'identifier la part de résistance au transfert ajoutée par la membrane par rapport à la résistance totale. C'est cette démarche qui a été utilisée dans la partie suivante afin d'affiner la comparaison entre les performances d'extraction des différents modules.

4.2. Détermination de la résistance au transfert de matière ajoutée par la membrane

L'objectif de cette partie est de déterminer, grâce à l'approche du modèle des résistances en série, le poids de chaque résistance locale au transfert de matière, c'est-à-dire au niveau de la couche limite côté solvant, à l'intérieur des pores de la membrane et au niveau de la couche limite côté alimentation. Après validation du modèle par les données expérimentales, il permet d'évaluer la résistance additionnelle au transfert dont la membrane est responsable et de la comparer à la résistance totale. Après quelques rappels théoriques sur le modèle des résistances en série, les résultats sont présentés pour les différents modules envisagés au cours de cette étude : modules Liqui-Cel® X30 et X50, module plan, modules de fibres creuses en PTFE et alumine après greffage hydrophobe.

4.2.1. Rappels théoriques sur la modélisation des transferts de matière dans un contacteur membranaire

4.2.1.1. Le modèle des résistances en série

Le modèle des résistances en série a été utilisé pour estimer le coefficient global de transfert K_{calc} du citral et du limonène à partir des coefficients de transfert locaux k. L'aspect cinétique du transfert de matière peut être décomposé en trois étapes de diffusion successives (couche limite côté alimentation, à l'intérieur des pores de la membrane et couche limite côté solvant). Une description plus complète du modèle et des hypothèses sur lesquelles il repose est présentée dans la synthèse bibliographique (partie I.2.2.2, p 72) ou a également été publiée par Prasad *et al.* (1992).

En considérant l'huile essentielle comme phase de référence et que les pores de la membrane sont remplis par ce liquide (phase mouillante), la formule permettant d'accéder au coefficient de transfert de matière global modélisé K_{calc} ($m.s^{-1}$) pour un composé i et dans le cas d'une membrane plane, est la suivante :

$$\frac{1}{K_{calc}} = \frac{1}{k_{HE}} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{HA} \cdot P_i} \qquad \text{(III-3)}$$

Avec k_{HE} et k_{HA} les coefficients locaux de transfert d'un composé i au niveau de la couche limite coté huile essentielle et côté solvant respectivement ($m.s^{-1}$), k_m le coefficient de transfert au niveau de la membrane ($m.s^{-1}$) et P_i le coefficient de partage du composé i entre l'alimentation et le solvant.

Dans le cas d'un module de fibres creuses avec circulation de l'huile essentielle dans les fibres, l'expression (III-3) devient :

$$\frac{1}{K_{calc} \cdot d_{out}} = \frac{1}{k_{HE} \cdot d_{int}} + \frac{1}{k_m \cdot d_{ml}} + \frac{1}{k_{HE} \cdot P_i \cdot d_{out}} \quad \text{(III-4)}$$

Avec d_{out}, d_{int} les diamètres externe et interne des fibres (m) et d_{ml} le diamètre logarithmique de d_{out} et d_{int} des fibres (m).

4.2.1.2. Détermination des coefficients de transfert de matière locaux

Coefficient local de transfert de matière de la membrane k_m

La relation de Kiani *et al.* (1984) a été utilisée pour $k_{membrane}$, elle a pour expression :

$$k_m = \frac{D_i \cdot \varepsilon}{e \cdot \tau} \quad \text{(I-20)}$$

Avec D_i le coefficient de diffusion du composé i ($m^2.s^{-1}$), ε la porosité de la membrane, e son épaisseur (m) et τ sa tortuosité. Les coefficients de diffusion D_i du citral et du limonène ont été calculés en utilisant la méthode de Wilke *et al.* (1987). Les coefficients obtenus pour les différents liquides considérés sont regroupés dans le Tableau III-18.

Tableau III-18 : Détermination des coefficients de diffusion du citral et du limonène dans l'huile essentielle de citron et dans différentes solutions hydro-alcooliques à 25 °C par la méthode de Wilke *et al.* (1987).

	Coefficient de diffusion du citral ($m^2.s^{-1}$)	**Coefficient de diffusion du limonène** ($m^2.s^{-1}$)
Huile essentielle de citron	$9,64 \times 10^{-10}$	$1,06 \times 10^{-9}$
Solution aqueuse à 20 % v/v d'éthanol	$3,36 \times 10^{-10}$	$3,68 \times 10^{-10}$
Solution aqueuse à 40 % v/v d'éthanol	$2,71 \times 10^{-10}$	$2,97 \times 10^{-10}$
Solution aqueuse à 66 % v/v d'éthanol	$3,00 \times 10^{-10}$	$3,29 \times 10^{-10}$
Solution aqueuse à 80 % v/v d'éthanol	$3,45 \times 10^{-10}$	$3,78 \times 10^{-10}$

Coefficients locaux k_{fibres} et $k_{calandre}$ pour les module de fibres creuses

- Pour accéder à k_{fibres}, c'est la relation de Lévêque qui est utilisée quand le nombre de Graetz Gz est supérieur à 6 (Pierre *et al.* (2002)), ce qui a été majoritairement le cas dans notre étude :

$$Sh = 1,62 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L} \right)^{1/3} = 1,62 \cdot Gz^{1/3} = 1,62 \cdot \left(\frac{d^2 \cdot v_{int}}{L \cdot D_i} \right)^{1/3} \quad \text{(I-19)}$$

Avec Sh le nombre de Sherwood, Re le nombre de Reynolds, Sc le nombre de Schmidt, d le diamètre interne des fibres (m), L la longueur totale des fibres (m), v_{int} la vitesse du fluide à l'intérieur des fibres ($m.s^{-1}$) et D_i le coefficient de diffusion du composé i dans le liquide considéré ($m^2.s^{-1}$).

Lorsque le nombre de Graetz était inférieur à 6, afin d'éviter les surestimations généralement observées lors de l'emploi de la relation de Lévêque, nous avons utilisé l'expression suivante (Pierre *et al.* (2002)) :

$$Sh = 0{,}5 \cdot Gz \qquad \text{(III-5)}$$

Afin d'accéder à kcalandre, nous avons sélectionné les corrélations les mieux adaptées à partir des données de la littérature. Les expressions choisies ont été élaborées pour des modules de géométrie proche de celle des modules de l'étude et dont le domaine de validité, notamment par rapport aux conditions hydrodynamiques a été respecté dans la mesure du possible. Les corrélations sont de la forme :

$$Sh = \alpha \cdot Re^{\beta} \cdot Sc^{0,33} \qquad \text{(III-6)}$$

Avec α et β des constantes.

Les corrélations employées pour les modules Liqui-Cel® et les modules de fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobe ont été reportées dans le Tableau III-19 avec les expressions utilisées pour déterminer les diamètres hydrauliques, vitesses, nombre de Reynolds et taux de remplissage des modules. Le détail des calculs réalisés se trouve en annexe 4 pour les modules de fibres creuses à courants parallèles (PTFE et alumine hydrophobe) et dans la publication de Schöner *et al.* (1998) pour les modules Liqui-Cel®.

Coefficients locaux $k_{solvant}$ et $k_{alimentation}$ pour le module plan

Le module plan étant formé de deux compartiments identiques superposés, la même corrélation a été utilisée pour déterminer le coefficient de transfert de matière côté solvant et côté alimentation. Une corrélation de la littérature proposée pour un module similaire à celui de l'étude a été employée (Yeh *et al.* (1999b)). L'expression de cette corrélation, valable uniquement en régime laminaire, est la suivante :

$$k = 0{,}816 \cdot \left(\frac{6 \cdot Q \cdot D_i^2}{w \cdot L \cdot h^2} \right)^{0,33} \qquad \text{(III-7)}$$

Avec k le coefficient local de transfert de matière pour le compartiment considéré ($m.s^{-1}$), Q le débit de liquide dans le compartiment ($m^3.s^{-1}$), D_i le coefficient de diffusion de la molécule i ($m^2.s^{-1}$), w la largeur du compartiment (m), L sa longueur (m) et h sa hauteur (m).

Tableau III-19 : Bilan des corrélations utilisées côté calandre pour les modules de fibres creuses Liqui-Cel® X30 et X50 et les modules en PTFE et alumine modifiée par traitement hydrophobe ; et expressions utilisées pour le calcul du diamètre utilisé, de la vitesse

Modules	**Liqui-Cel® X30 et X50**	**PTFE et alumine hydrophobe**
Type de circulation	Courants croisés	Courants parallèles
Corrélation utilisée	$Sh = 1{,}76 \cdot \varepsilon \cdot Re^{0,82} \cdot Sc^{0,33}$ Validité : 0,03 < Re < 2 Schöner *et al.*, 1998	$Sh = 5{,}85 \cdot (1-\Phi) \cdot Re^{0,6} \cdot Sc^{0,33} \cdot \frac{d_h}{l_{eff}}$ Validité : Re < 500 Prasad *et al.*, 1988
Diamètre hydraulique d_h (m)	$d_h = \frac{d_{b\,out}^2 - d_{b\,int}^2 - n \cdot d_{out}^2}{n \cdot d_{out}}$	$d_h = \frac{d_{int,calandre}^2 - n \cdot d_{out}^2}{n \cdot d_{out}}$
Vitesse ($m.s^{-1}$)	$\bar{v} = \frac{2 \cdot Q}{\pi \cdot l_{eff}} \times \frac{\ln\left(d_{b\,out}/d_{b\,int}\right)}{d_{b\,out} - d_{b\,int}}$ (vitesse superficielle)	$v = \frac{Q}{\frac{\pi \cdot d_{int,\,calandre}^2}{4} - \frac{n \cdot \pi \cdot d_{out}^2}{4}}$ (vitesse effective)
Nombre de Reynolds Re	$Re = \frac{\rho \cdot \bar{v} \cdot d_h}{\mu \cdot \varepsilon_{th}} = \frac{2 \cdot Q \cdot \rho}{\pi \cdot \eta} \cdot \frac{(d_{b\,out} + d_{b\,int}) \cdot \ln\left(d_{b\,out}/d_{b\,int}\right)}{l_{eff} \cdot n \cdot d_{out}}$	$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_h}{\mu} = \frac{4 \cdot \rho \cdot Q}{\pi \cdot \mu \cdot n \cdot d_{out}}$
Taux de remplissage du module Φ	-	$\Phi = \frac{n \cdot d_{out}^2}{d_{int,calandre}^2}$

Sur la base de ces définitions, nous avons utilisé le modèle des résistances en série pour tous les modules (fibres creuses et plan) envisagés depuis le début de l'étude. Une fois validé, il va permettre de déterminer la résistance au transfert ajoutée par la membrane dans chaque cas.

4.2.2. Utilisation du modèle des résistances en série dans le cas des modules Liqui-Cel® X30 et X50

Les essais réalisés dans la partie III-1 (p 34) ont servi de base à l'utilisation du modèle des résistances en série. Nous avons utilisé une valeur de tortuosité τ communément admise dans la littérature pour ces membranes, c'est-à-dire une valeur de 2,5 correspondant à l'inverse de la porosité des fibres X30 et X50 (Iversen *et al.* (1997)).

D'après le Tableau III-20, un bon ajustement est obtenu entre les valeurs expérimentales (K_{exp}) et le modèle (K_{calc}) dans le cas des essais X30PP2 et X50PP1 pour le

citral et le limonène (solvant à 66 % v/v d'éthanol). Un ajustement satisfaisant est obtenu uniquement dans le cas du citral pour l'essai X50PP2. L'écart entre les valeurs expérimentales et modélisées reste toujours inférieur à 33 %.

Tableau III-20 : Coefficients de transfert de matière globaux K (référence : huile essentielle) expérimentaux et modélisés avec le modèle des résistances en série (corrélation de Schöner *et al.* (1998) pour la calandre) pour les essais réalisés avec deux modules Liqui-Cel® 2,5 x 8 (fibres X30 et X50) avec 66 % v/v d'éthanol dans le solvant à 25 °C. Les essais ont été réalisés avec le solvant circulant dans la calandre et l'huile essentielle dans les fibres.

N° de l'essai	**Configu -ration***	**Re (huile)**	**Re (solvant)**	**K_{exp}** (m.s^{-1})		**K_{calc}** (m.s^{-1})	
				Citral	Limonène	Citral	Limonène
X30PP2	CT	8,2	1,0	1,08 x 10^{-6}	1,40 x 10^{-7}	1,07 x 10^{-6}	1,33 x 10^{-7}
X50PP1	CT	7,8	1,0	9,69 x 10^{-7}	1,73 x 10^{-7}	9,71 x 10^{-7}	1,30 x 10^{-7}
X50PP2	CO	7,3	1,1	1,34 x 10^{-6}	3,05 x 10^{-7}	1,02 x 10^{-6}	1,41 x 10^{-7}

* CO = circulation des fluides à co-courant et CT = circulation des fluides à contre-courant

La Figure III-18 représente les contributions relatives des couches limites et de la membrane à la résistance au transfert du citral et du limonène pour les essais pour lesquels un ajustement satisfaisant entre valeurs expérimentales et valeurs calculées a été obtenu. La résistance la plus importante au transfert de matière est toujours localisée au niveau de la couche limite côté solvant (> 60 %). On observe qu'une diminution des coefficients de partage, comme c'est le cas entre le citral et le limonène, entraîne une augmentation de la résistance côté solvant (> 95 %). La résistance additionnelle de la membrane est relativement faible et n'est jamais l'étape limitante. Lorsqu'une membrane X50 (plus épaisse) est utilisée au lieu de la membrane X30, la résistance relative de la membrane augmente de 6,1 % dans le cas du citral, pour des conditions hydrodynamiques similaires. Dans le cas du limonène, la résistance de la membrane est très faible et reste autour de 3 à 4 % quelle que soit la membrane utilisée.

Dans le cas des modules de fibres creuses Liqui-Cel® X30 et X50 utilisés avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol, la résistance additionnelle de la membrane n'est jamais limitante et reste inférieure à 31 % de la résistance totale.

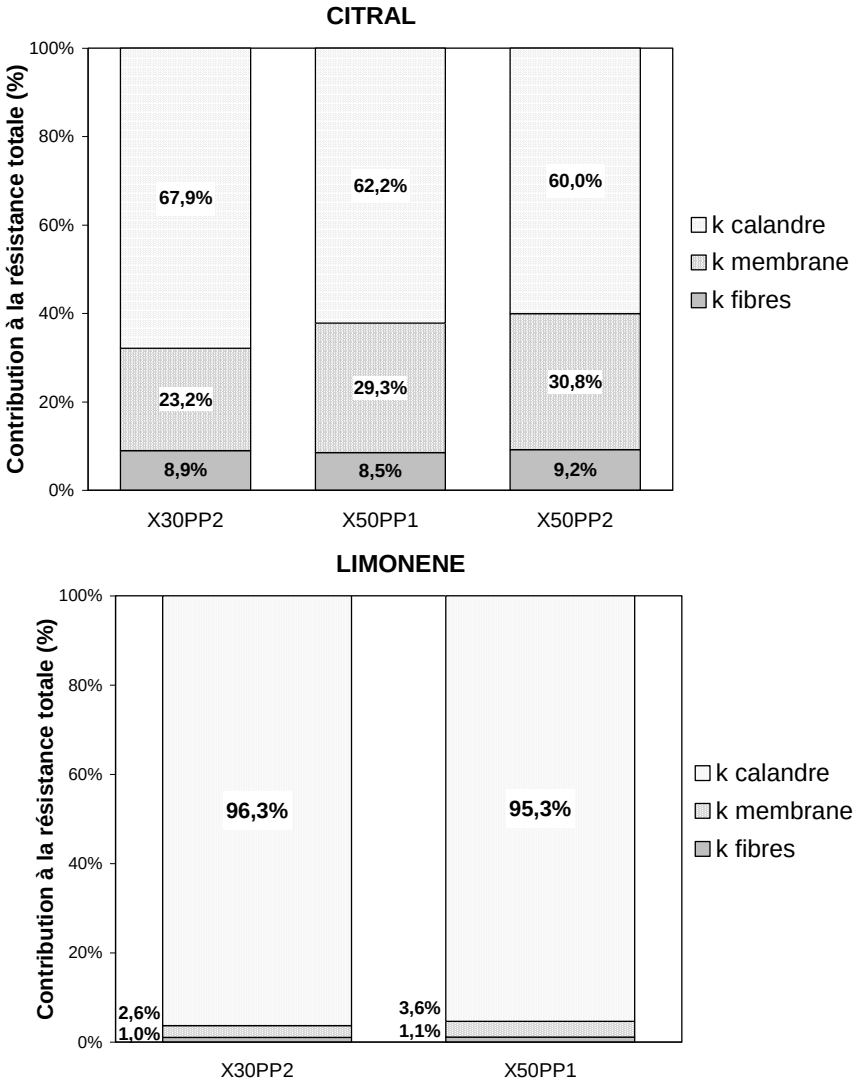


Figure III-18 : Contribution relative des différentes résistances locales au transfert de matière dans le cas du citral (essais X30PP2, X50PP1 et X50PP2) et du limonène (essais X30PP2 et X50PP1) pour des extractions réalisées à 25 °C avec un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol. Ces contributions ont été calculées par le modèle des résistances en série.

4.2.3. Résultats du modèle pour les membranes planes

4.2.3.1. Essais réalisés avec des solvants contenant 66 % v/v d'éthanol

Les résultats obtenus pour les membranes planes PP2500, PTFE1325 et PTFEAX07-198 dans le cas d'un solvant avec 66 % v/v d'éthanol sont présentés dans le Tableau III-21. En première approche, nous avons considéré que la tortuosité τ des membranes était égale à l'inverse de leur porosité selon l'expression de Iversen *et al.* (1997). On observe que le modèle des résistances en série conduit à des coefficients de transfert de matière modélisés K_{calc} entre 7,38 à 8,32 x 10^{-7} m.s^{-1} pour le citral, inférieurs à ceux obtenus expérimentalement K_{exp} (1,16 à 2,12 x 10^{-6} m.s^{-1}). Cette sous-estimation existe également

pour le limonène. Même en utilisant la valeur minimale de tortuosité $\tau = 1$, il n'est pas possible de réduire suffisamment la résistance totale au transfert obtenue avec le modèle afin d'obtenir un bon ajustement avec les valeurs expérimentales. Par conséquent, cet écart ne peut s'expliquer que par le choix de la corrélation qui ne semble pas très adaptée à notre système d'étude. Les résultats de la modélisation doivent donc être interprétés avec précaution puisque les résistances au transfert des couches limites côté solvant et alimentation sont surestimées et celle de la membrane, par conséquent, sous-estimée.

Tableau III-21 : Coefficients de transfert expérimentaux K_{exp} et modélisés K_{calc} (modèle des résistances en série) du citral et du limonène, résistances relatives R au transfert pour des essais avec différentes membranes planes (PP2500, PTFE1325 et PTFEAX07-198) avec un solvant à 66 % v/v d'éthanol. La phase de référence est l'huile essentielle de citron.

Citral					
N° de l'essai	K_{exp} ($m.s^{-1}$)	K_{calc} ($m.s^{-1}$)	$R_{alimentation}$ (%)	$R_{membrane}$ (%)	$R_{solvant}$ (%)
66PP1	$1,74 \times 10^{-6}$	$7,38 \times 10^{-7}$	6,2	6,3	87,5
66PTFE1325_1	$2,12 \times 10^{-6}$	$7,74 \times 10^{-7}$	6,4	3,1	90,4
66PTFE1325_2	$1,42 \times 10^{-6}$	$8,32 \times 10^{-7}$	6,1	3,4	90,5
66PTFEAX	$1,16 \times 10^{-6}$	$8,01 \times 10^{-7}$	5,9	9,7	84,4

Limonène					
N° de l'essai	K_{exp} ($m.s^{-1}$)	K_{calc} ($m.s^{-1}$)	$R_{alimentation}$ (%)	$R_{membrane}$ (%)	$R_{solvant}$ (%)
66PP1	$3,04 \times 10^{-7}$	$7,43 \times 10^{-8}$	0,57	0,57	98,86
66PTFE1325_1	$3,20 \times 10^{-7}$	$7,43 \times 10^{-8}$	0,27	0,58	99,14
66PTFE1325_2	$1,87 \times 10^{-7}$	$7,98 \times 10^{-8}$	0,29	0,55	99,15
66PTFEAX	$1,71 \times 10^{-7}$	$8,18 \times 10^{-8}$	0,91	0,57	98,52

Paramètres utilisés pour estimer k_m (PP2500) : porosité $\varepsilon = 0,55$, tortuosité $\tau = 1,8$ ($\tau = 1/\varepsilon$)
k_m (PTFE1325, PP1325, PTFEAX07-198) : porosité $\varepsilon = 0,8$, tortuosité $\tau = 1,25$ ($\tau = 1/\varepsilon$).

Le point fort de ce modèle est néanmoins de prédire un facteur 10 d'écart entre K_{citral} et $K_{limonène}$, ce qui est en accord avec les résultats de K_{exp}. Les valeurs des contributions des différents compartiments à la résistance totale au transfert ont néanmoins été reportées dans le Tableau III-21. Le modèle indique que la résistance principale au transfert est située dans la couche limite côté solvant qui représente 84,4 à 90,5 % de la résistance totale dans le cas du citral. La membrane ne semble jamais être l'étape limitante avec seulement 3,1 à 9,7 % de

contribution à la résistance totale au transfert. On observe également que $R_{membrane}$ la plus élevée (9,7 %) est obtenue pour la membrane PTFEAX07-198, la plus épaisse (75 µm au lieu de 25 µm). Dans le cas du limonène, la résistance au transfert dans la couche limite côté solvant est également la résistance majeure (> 98,5 %) et la résistance au transfert dans la membrane reste toujours inférieure à 0,6 %.

Même si les membranes planes ne semblent jamais représenter l'étape limitante du transfert, il reste délicat d'établir des conclusions fiables car l'écart entre les valeurs du modèle et les valeurs expérimentales est important et le plus souvent supérieur à 2.

4.2.3.2. Essais réalisés avec des solvants contenant 40 % v/v d'éthanol

Les résultats de la modélisation des transferts de matière par le modèle des résistances en série, dans le cas de membranes planes testées avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol, sont présentés en annexe 5. De même qu'avec le solvant à 66 % v/v d'éthanol, les valeurs du modèle sont inférieures aux valeurs expérimentales pour les essais à 40 % v/v d'éthanol pour toutes les membranes. Le modèle sous-estime les coefficients de transfert de matière jusqu'à 3,4 fois dans le cas du citral. Les résultats doivent donc être interprétés avec prudence. D'après le modèle, la résistance au transfert due à la membrane en TiO_2 hydrophobe représente environ 12 % de la résistance totale pour le citral, valeur 13 à 24 fois plus élevée que dans le cas des membranes PP2500 et PTFE1325. Si ce résultat est cohérent avec l'épaisseur plus élevée de la membrane en céramique, il n'est pas en accord avec les observations expérimentales.

Dans le cas du limonène, la résistance au transfert se situe majoritairement du côté solvant (> 99,7 %) en raison du coefficient de partage très faible de cette molécule entre l'huile essentielle et le solvant utilisé.

Le modèle des résistances en série, lorsqu'il est appliqué au cas des membranes planes, permet de prédire les tendances d'évolution de K lorsque la teneur en éthanol du solvant diminue (passage de 66 à 40 % v/v) ou lorsqu'un soluté ayant un coefficient de partage plus élevé pour un solvant donné est utilisé (comparaison citral/limonène). En revanche, il n'est pas possible d'obtenir des résultats en accord avec les données expérimentales concernant l'influence des matériaux utilisés sur les valeurs de K.

Par conséquent, même si les coefficients de transfert de matière expérimentaux sont du même ordre de grandeur avec les membranes planes et les modules Liqui-Cel, ce

qui semblerait indiquer que la membrane plane n'est pas l'étape limitante du transfert, il n'est pas possible de déterminer la part précise de cette résistance avec la corrélation utilisée.

4.2.4. Résultats du modèle pour les modules de fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobe

Les coefficients de transfert de matière globaux K_{calc} et la contribution R des couches limites et de la membrane à la résistance totale au transfert du citral et du limonène sont regroupés dans le Tableau III-22 pour le module en PTFE et le Tableau III-23 pour le module en alumine hydrophobe.

Le meilleur ajustement entre les valeurs expérimentales est obtenu en utilisant une tortuosité de 17 pour la membrane en PTFE et 10,4 pour la membrane en alumine hydrophobe, obtenue grâce à l'équation (Iversen *et al.* (1997)) :

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \qquad \text{(I-22)}$$

Dans le cas de la membrane en PTFE, l'ajustement au modèle n'est pas satisfaisant pour l'ensemble des essais. En particulier dans le cas du citral, les valeurs calculées 1,7 à 3 fois supérieures aux valeurs expérimentales (sauf pour les essais 66FP3 et 80FP2). Cela signifie que le modèle sous-estime la résistance globale au transfert. L'augmentation du paramètre tortuosité aurait pu être un moyen d'obtenir un meilleur ajustement. Cependant, des valeurs supérieures à 10 sont déjà très élevées et il ne nous a pas semblé réaliste de les augmenter davantage.

Nous avons considéré uniquement les essais 66FP3 et 80FP2 pour établir les conclusions ci-dessous. Parmi l'ensemble des essais envisagés, ce sont ceux qui permettent d'avoir l'écart le plus faible entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites. Pour l'essai 66FP2, la valeur obtenue pour K_{calc} est égale à celle K_{exp} si l'on considère une tortuosité de la membrane de 17. Pour l'essai 80FP2, un très bon ajustement est obtenu et l'écart entre les deux valeurs est inférieur à 3 %. Avec un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol, la résistance au transfert due à la membrane représente 96,8 % de la résistance totale pour le citral et 71,5 % pour le limonène. Quand le solvant contient 80 % v/v d'éthanol, la résistance au transfert du solvant diminue et par conséquent, la part dont la membrane est responsable augmente et atteint 99,5 et 97,3 % de la résistance totale pour le citral et le limonène, respectivement.

Tableau III-22 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et modélisés pour le citral et le limonène concernant les essais d'extraction liquide-liquide réalisés avec le module de fibres creuses en PTFE à 25 °C à co-courant.

Les valeurs des contributions des différentes résistances (en %) sont celles obtenues avec la deuxième expression de K_{calc}.

N° de l'essai	Re (fibres)	Re (calandre)	Citral					Limonène				
			K_{exp} ($m.s^{-1}$)	K_{calc}* ($m.s^{-1}$)	$R_{alimentation}$ (%)	$R_{membrane}$ (%)	$R_{solvant}$ (%)	K_{exp} ($m.s^{-1}$)	K_{calc}* ($m.s^{-1}$)	$R_{alimentation}$ (%)	$R_{membrane}$ (%)	$R_{solvant}$ (%)
40FP1	325	357	$5,95 \times 10^{-9}$	$4,47 \times 10^{-8}$ $1,73 \times 10^{-8}$	0,1	88,4	11,5	**$2,35 \times 10^{-9}$**	$2,70 \times 10^{-9}$ **$2,48 \times 10^{-9}$**	**0,02**	**11,54**	**88,44**
40FP2	605	531	$6,01 \times 10^{-9}$	$4,78 \times 10^{-8}$ $1,77 \times 10^{-8}$	0,1	90,6	9,3	**$2,36 \times 10^{-9}$**	$3,39 \times 10^{-9}$ **$3,05 \times 10^{-9}$**	**0,02**	**14,21**	**85,77**
40FP3	846	674	$6,12 \times 10^{-9}$	$4,94 \times 10^{-8}$ $1,79 \times 10^{-8}$	0,1	91,8	8,1	**$2,55 \times 10^{-9}$**	$3,88 \times 10^{-9}$ **$3,45 \times 10^{-9}$**	**0,01**	**16,05**	**83,94**
66FP1	**109**	**73**	**$1,04 \times 10^{-8}$**	$5,53 \times 10^{-8}$ **$1,86 \times 10^{-8}$**	**0,2**	**95,4**	**4,4**	**$9,41 \times 10^{-9}$**	$2,43 \times 10^{-8}$ **$1,36 \times 10^{-8}$**	**0,14**	**63,39**	**36,47**
66FP2	**229**	**136**	**$1,15 \times 10^{-8}$**	$5,76 \times 10^{-8}$ **$1,89 \times 10^{-8}$**	**0,1**	**96,8**	**3,1**	**$1,01 \times 10^{-8}$**	$3,05 \times 10^{-8}$ **$1,54 \times 10^{-8}$**	**0,12**	**71,54**	**28,34**
66FP3	**254**	**395**	**$1,92 \times 10^{-8}$**	$6,03 \times 10^{-8}$ **$1,92 \times 10^{-8}$**	**0,1**	**98,2**	**1,6**	**$1,60 \times 10^{-8}$**	$4,16 \times 10^{-8}$ **$1,78 \times 10^{-8}$**	**0,13**	**82,62**	**17,25**
66FP4	**747**	**691**	**$1,16 \times 10^{-8}$**	$6,13 \times 10^{-8}$ **$1,93 \times 10^{-8}$**	**0,1**	**98,7**	**1,2**	**$9,26 \times 10^{-9}$**	$4,71 \times 10^{-8}$ **$1,87 \times 10^{-8}$**	**0,1**	**86,93**	**12,97**
80FP1	269	452	$8,34 \times 10^{-9}$	$6,25 \times 10^{-8}$ $1,94 \times 10^{-8}$	0,1	99,3	0,6	$8,54 \times 10^{-9}$	$6,19 \times 10^{-8}$ $2,06 \times 10^{-8}$	0,15	96,06	3,79
80FP2	**747**	**877**	**$1,91 \times 10^{-8}$**	$6,29 \times 10^{-8}$ **$1,94 \times 10^{-8}$**	**0,1**	**99,5**	**0,4**	**$1,40 \times 10^{-8}$**	$6,44 \times 10^{-8}$ **$2,09 \times 10^{-8}$**	**0,11**	**97,31**	**2,58**

* Paramètres utilisés pour estimer k_m pour la première expression de K_{calc} : porosité $\varepsilon = 0,192$, tortuosité $\tau = 5,2$ ($\tau = 1/\varepsilon$)

pour la deuxième expression de K_{calc} : porosité $\varepsilon = 0,192$, tortuosité $\tau = 17$ ($\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon}$)

Tableau III-23 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux et modélisés du citral et du limonène pour l'ensemble des essais réalisés avec le module de fibres creuses en alumine hydrophobe (Hyflux, Surfactis). Tous les essais ont été réalisés à 25 °C à co-courant avec l'alimentation circulant dans les fibres.

Les valeurs des contributions des différentes résistances (en %) sont celles obtenues avec la deuxième expression de K_{calc}.

N° de l'essai	Re (fibres)	Re (calan-dre)	Citral					Limonène				
			K_{exp} ($m.s^{-1}$)	K_{calc}* ($m.s^{-1}$)	$R_{alimen-tation}$ (%)	$R_{membra-ne}$ (%)	$R_{solvant}$ (%)	K_{exp} ($m.s^{-1}$)	K_{calc}* ($m.s^{-1}$)	$R_{alimen-tation}$ (%)	$R_{membra-ne}$ (%)	$R_{solvant}$ (%)
40FA1	67,4	20,4	$2,50 \times 10^{-9}$	$7,81 \times 10^{-9}$ $7,02 \times 10^{-9}$	0,2	15,3	84,5	**$1,57 \times 10^{-10}$**	$1,54 \times 10^{-10}$ **$1,54 \times 10^{-10}$**	**0,00**	**0,31**	**99,69**
40FA2	**148,9**	**64,5**	**$6,99 \times 10^{-9}$**	$1,47 \times 10^{-8}$ **$1,21 \times 10^{-8}$**	**0,2**	**26,4**	**73,3**	**$3,03 \times 10^{-10}$**	$3,07 \times 10^{-10}$ **$3,06 \times 10^{-10}$**	**0,01**	**0,61**	**99,39**
66FA1	133,0	72,1	$1,44 \times 10^{-8}$	$6,67 \times 10^{-8}$ $3,40 \times 10^{-8}$	0,6	74,2	25,2	$1,93 \times 10^{-9}$	$1,09 \times 10^{-8}$ $9,56 \times 10^{-9}$	0,18	18,94	80,88
66FA2	133,6	82,6	$1,57 \times 10^{-8}$	$6,94 \times 10^{-8}$ $3,47 \times 10^{-8}$	0,6	75,6	23,7	$1,67 \times 10^{-9}$	$1,18 \times 10^{-8}$ $1,02 \times 10^{-8}$	0,19	20,21	79,60
66FA4	151,2	73,5	$9,05 \times 10^{-9}$	$6,71 \times 10^{-8}$ $3,41 \times 10^{-8}$	0,6	74,4	25,0	$9,19 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-8}$ $9,64 \times 10^{-9}$	0,17	19,11	80,72
66FA5	174,7	55,2	$4,49 \times 10^{-9}$	$6,15 \times 10^{-9}$ $3,26 \times 10^{-8}$	0,5	71,1	28,4	$7,62 \times 10^{-10}$	$9,41 \times 10^{-9}$ $8,38 \times 10^{-9}$	0,14	16,60	83,26
80FA1	**107,5**	**57,6**	**$2,56 \times 10^{-8}$**	**$9,50 \times 10^{-8}$** **$4,01 \times 10^{-8}$**	**0,8**	**87,4**	**11,8**	**$4,22 \times 10^{-9}$**	**$3,86 \times 10^{-8}$** **$2,56 \times 10^{-8}$**	**0,52**	**50,81**	**48,67**
80FA2	**124,1**	**18,8**	**$2,48 \times 10^{-8}$**	**$7,50 \times 10^{-8}$** **$3,61 \times 10^{-8}$**	**0,7**	**78,6**	**20,7**	**$7,14 \times 10^{-9}$**	**$2,27 \times 10^{-8}$** **$1,75 \times 10^{-8}$**	**0,34**	**34,65**	**65,01**

* Paramètres utilisés pour estimer k_m pour la première expression de K_{calc} : porosité $\varepsilon = 0,192$, tortuosité $\tau = 5,2$ ($\tau = 1/\varepsilon$)

pour la deuxième expression de K_{calc} : porosité $\varepsilon = 0,192$, tortuosité $\tau = 17$ ($\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon}$)

Le Tableau III-22 met également en évidence que la résistance au transfert due à la membrane peut être, pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol (ou moins concentré), plus élevée concernant le transfert du citral (98,2 %) et que celui du limonène (82,6 %). Cela est encore plus marqué pour le solvant à 40 % v/v d'éthanol où la résistance additionnelle de la membrane n'est plus que de 12 à 16 % dans le cas du limonène. Cela pourrait être une piste de compréhension de la sélectivité très faible obtenue avec ce module, la membrane agissant comme un frein au transfert plus important dans le cas du citral que du limonène.

Avec le module de fibres creuses en PTFE, la résistance additionnelle de la membrane au transfert de matière est majoritaire et permet d'expliquer les coefficients de transfert expérimentaux très faibles obtenus. La part de cette résistance augmente quand la teneur en éthanol du solvant diminue.

Concernant le module en céramique hydrophobe, seuls les essais 40FA2, 80FA1 et 80FA2 permettent d'obtenir un bon ajustement entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites en utilisant une valeur de tortuosité de 10,4 (Tableau III-23). Aucun essai avec un solvant contenant 66 % v/v d'éthanol ne peut être raisonnablement considéré, les valeurs prédites étant plus de deux fois supérieures aux valeurs expérimentales. De manière similaire à l'étude du module en PTFE, nous avons choisi de ne pas augmenter davantage la tortuosité et d'analyser uniquement les résultats donnant des ajustements satisfaisants. On observe que la résistance additionnelle due à la membrane est plus faible que dans le cas de la membrane en PTFE. En effet, même si la membrane en alumine hydrophobe est légèrement plus épaisse (500 µm au lieu de 350 µm), elle reste néanmoins plus poreuse (et par conséquent de plus faible tortuosité avec l'équation de détermination de la porosité utilisée) que la membrane en PTFE. A 40 % v/v d'éthanol, la résistance de la membrane représente 15,3 à 26,4 % de la résistance totale pour le citral et 0,31 à 0,61 % pour le limonène. A 80 % v/v d'éthanol, la résistance de la membrane devient majoritaire dans le cas du citral (78,6 %) alors qu'elle reste relativement faible pour le limonène (34,7 %).

Pour conclure, le modèle des résistances en série a été utilisé pour identifier les contributions des différentes couches limites et de la membrane à la résistance totale au transfert. Même si l'utilisation de corrélations de la littérature ne permet pas de prédire de manière satisfaisante K_{calc} dans tous les cas, nous avons pu démontrer que :

- La part de résistance au transfert due à la membrane augmente quand la teneur en éthanol du solvant augmente. Ce phénomène est observé pour toutes les membranes testées avec plusieurs solvants.

- Les fibres creuses en polypropylène ne conduisent jamais à des résistances additionnelles supérieures à 31 % de la résistance totale (pour des solvants contenant 66 % v/v d'éthanol ou moins).

- Aucune conclusion n'a pu être établie pour le module plan mais il semblerait que la résistance des membranes reste relativement faible.

- D'une manière générale, la résistance de la membrane est beaucoup plus élevée et souvent majoritaire dans le cas des modules de fibres creuses en PTFE et en alumine hydrophobe, ce qui confirme l'hypothèse qui avait été faite au regard des coefficients de transfert de matière expérimentaux particulièrement faibles. La résistance additionnelle de la membrane en PTFE est supérieure à celle de la membrane en alumine hydrophobe.

La modélisation des transferts de matière est une approche particulièrement intéressante pour l'aspect cinétique des transferts, dans la mesure où les corrélations utilisées sont adaptées au système d'étude. Bien qu'il ait été utilisé uniquement pour déterminer la résistance additionnelle apportée par la membrane, le modèle des résistances en série offre des possibilités plus larges et peut également être utilisé pour dimensionner des équipements pour une application donnée et comparer les performances des contacteurs membranaires aux procédés d'extraction liquide-liquide conventionnels.

Conclusion et perspectives

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les huiles essentielles d'agrumes représentent une source abondante de terpènes oxygénés à faible coût pour l'industrie de l'aromatique et de la parfumerie notamment. Actuellement, ces composés sont généralement récupérés des huiles essentielles d'agrumes par extraction liquide-liquide en utilisant comme solvant des mélanges d'eau et d'éthanol (jusqu'à 80 % v/v). Un des problèmes rencontrés dans la conduite de ce procédé, est la formation d'émulsions stables, qui est due à la présence de surfactants (acides gras, protéines ou certains constituants cellulaires) présents dans ces produits naturels. Une alternative aux techniques dispersives est l'extraction par contacteur membranaire. Le principe de cette technologie repose sur un contact, entre le fluide à traiter et le solvant d'extraction, au niveau des pores d'une membrane évitant tout mélange entre les phases. Il n'y a ainsi pas de possibilité de formation d'émulsion. Comme aucune étape de séparation des phases n'est alors nécessaire, un gain de temps considérable peut potentiellement être réalisé par l'utilisation d'une membrane pour stabiliser l'interface entre les fluides en contact. Par ailleurs, cette technologie offre un choix élargi de solvants, puisque la différence de densité entre les deux phases n'est plus une contrainte contrairement aux technologies conventionnelles d'extraction liquide-liquide.

La spécificité du système huile essentielle/solvant pour l'extraction des terpènes oxygénés réside en la faible tension interfaciale entre les liquides et la présence d'éthanol dans le solvant. Pour cette application, la stabilisation de l'interface se révèle être extrêmement pointue pouvant limiter l'utilisation des contacteurs membranaires en l'état actuel à l'échelle du laboratoire. Pour envisager une application industrielle des contacteurs, il est impératif que la différence de pression entre les liquides qui permet de maintenir la phase mouillant la membrane à l'embouchure des pores, soit d'au moins 0,5 bar ; ou en d'autres termes que la pression critique ΔP_c soit supérieure à 0,5 bar (ΔP_c étant la pression au-dessus de laquelle l'interface est déplacée, entraînant le passage de la phase non-mouillante à travers la membrane).

Afin d'augmenter cette pression critique ΔP_c, deux approches ont été envisagées : travailler d'une part sur le choix du solvant pour augmenter la tension interfaciale entre les fluides, et d'autre part sur la sélection de la membrane en lien avec :

- Sa structure : il s'agit ici de minimiser le diamètre des pores les plus gros ;

- Sa nature : diminuer l'affinité entre la membrane et le liquide non mouillant (le solvant), affinité qui dépend à la fois des propriétés de surface du matériau et de la composition du liquide.

Tout d'abord, il a été envisagé d'augmenter la tension interfaciale entre l'huile essentielle d'agrumes et le solvant d'extraction par la diminution de la teneur en éthanol des solutions hydro-alcooliques. La tension interfaciale qui ne dépasse pas 0,7 $mN.m^{-1}$ à 80 % v/v d'éthanol atteint 13,7 $mN.m^{-1}$ à 20 % v/v d'éthanol à 25 °C. Cependant, les rendements en terpènes oxygénés ainsi que la sélectivité de l'extraction dépendent également de la composition du solvant. Afin de quantifier l'effet de la teneur en éthanol sur le rendement et la sélectivité, nous avons choisi le citral et le limonène comme marqueurs respectifs des terpènes oxygénés et non oxygénés. Ce choix se justifie par la proportion élevée de ces molécules dans leur catégorie respective. Il a été démontré que les coefficients de partage des deux marqueurs sont d'autant plus élevés que la teneur en éthanol du solvant est importante. Les valeurs obtenues pour le citral et le limonène sont 100 à 1000 fois plus faibles quand un solvant à 20 % v/v d'éthanol est utilisé au lieu d'un solvant à 80 % v/v. Dans le cas du citral, les coefficients de partage s'échelonnent entre $4,8 \times 10^{-3}$ et $4,6 \times 10^{-1}$ pour des solvants contenant 20 à 80 % v/v d'éthanol, respectivement (à noter que dans tous les cas les terpènes étudiés ont une plus haute affinité pour l'huile essentielle que pour le solvant). Toutefois, diminuer la teneur en éthanol du solvant permet d'augmenter la sélectivité de l'extraction en faveur des terpènes oxygénés. En effet, elle passe de 6,9 à 81,4 pour des solvants à 80 et 20 % v/v d'éthanol, respectivement. L'intérêt de cette approche reste au final limité puisqu'une meilleure stabilisation de l'interface - par le biais de l'augmentation de la tension interfaciale - n'est obtenue qu'en diminuant la capacité d'extraction du solvant. Ainsi, il a été mis en évidence que réduire la teneur en éthanol pour doubler la tension interfaciale diminue d'un facteur 6 la capacité d'extraction du solvant. Une voie d'amélioration possible est l'utilisation de solvants non hydro-alcooliques. Malheureusement, les liquides envisagés, sélectionnés sur la base de leurs propriétés et de travaux de la littérature, tels que le diéthylène glycol et le 1,2-propanediol ne présentent ni des tensions interfaciales, ni des capacités d'extraction plus élevées que celles des solvants hydro-alcooliques classiquement utilisés pour l'extraction des terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes.

Dans un deuxième temps, ce sont les propriétés de nature et de structure des membranes poreuses qui ont été étudiées afin d'augmenter la valeur de la pression critique

ΔP_c et offrir ainsi une plus large gamme de conditions hydrodynamiques permettant la stabilisation de l'interface entre l'huile essentielle et le solvant d'extraction. Le polypropylène, matériau de référence pour de nombreux contacteurs, conduit à des ΔP_c inférieures à 0,1 bar (modules Liqui-Cel®) pour le système étudié. Il était donc impératif de s'orienter vers d'autres solutions. En extraction liquide-liquide à membrane, il est nécessaire pour une mise en œuvre optimale que les deux phases n'aient pas la même affinité pour la membrane. L'une d'elle doit avoir une très haute affinité pour le matériau membranaire et remplir spontanément les pores (phase mouillante), alors que l'affinité de l'autre phase pour la membrane, doit rester faible (phase non mouillante). En utilisant la théorie de la capillarité et de l'imprégnation des milieux poreux, nous avons développé des outils méthodologiques tels que la caractérisation des propriétés de surface (angles de contact, tension de surface de solides) afin de sélectionner de manière raisonnée les matériaux les plus performants. Cette approche a permis d'identifier comme meilleure solution la membrane plane en polytétra fluoroéthylène, PTFE1325, avec la taille de pores la plus faible (diamètre maximal de pores de 160 nm), qui permet de garder une interface stable jusqu'à 0,98 bar pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol. D'autre part, le greffage covalent de molécules fluorées sur des membranes en céramique permet d'atteindre des ΔP_c de 0,6 bar (solvant à 40 % v/v d'éthanol). La seule modification de surface hydrophobe par greffage covalent permet d'augmenter ΔP_c de 0,25 bar. A notre connaissance, l'étude de membranes en céramique modifiées par greffage covalent n'avait encore jamais été réalisée en extraction liquide-liquide à membrane pour augmenter la pression critique. Nous avons donc démontré qu'un moyen efficace d'augmenter ΔP_c est de réduire l'affinité entre la membrane et le solvant grâce à des matériaux très hydrophobes ($\theta_{eau} > 110°$).

Bien qu'il soit primordial d'obtenir des pressions critiques supérieures à 0,5 bar, étudier l'évolution de ΔP_c au cours du procédé l'est tout autant car la composition des phases varie pendant l'extraction. L'étude dynamique de la stabilisation de l'interface au cours du procédé a mis en évidence une diminution de l'ordre de 20 % de la pression critique lorsque l'équilibre thermodynamique entre les phases est atteint (fin de l'extraction). Ce résultat a pu notamment être expliqué par la diminution de la tension interfaciale entre les fluides. Cependant, cette diminution de pression critique ne remet pas en cause le potentiel de la membrane PTFE1325 pour laquelle une pression critique de 0,75 bar est obtenue en fin d'extraction.

Malgré un système de mesure et une mise en œuvre simples, la détermination expérimentale des pressions critiques peut se révéler longue et fastidieuse. Par conséquent, le

calcul de ΔP_c par l'utilisation de l'équation de Young-Laplace a été envisagé. Cependant, ce modèle basé sur une structure des pores extrêmement simplifiée par rapport à la réalité permet uniquement d'accéder à des ordres de grandeur et la détermination expérimentale des pressions critiques reste indispensable à l'heure actuelle. Néanmoins, les outils méthodologiques développés dans ce travail tels que la mesures d'angles de contact (dans l'air ou à l'intérieur d'un deuxième liquide) et de tension de surface des solides (méthode de van Oss) permettent d'établir un classement des matériaux membranaires selon leur affinité pour différents liquides. Les données obtenues ont permis de sélectionner les membranes présentant une affinité minimale pour les solvants hydro-alcooliques.

Les matériaux les plus performants pour la stabilisation de l'interface ont ensuite été testés en géométrie fibres creuses. Cette géométrie offre l'avantage d'offrir des compacités (ou encore surface spécifiques) élevées exprimées en surface d'échange (m²) rapportée à l'encombrement du système (m^3). Des modules ont dû être conçus à partir de fibres commerciales dans le cas du PTFE ou modifiées chimiquement dans le cas de l'alumine. Nous avons obtenu des pressions critiques en accord avec les contraintes industrielles (i.e. $\Delta P_c > 0,5$ bar) pour des modules de fibres creuses en PTFE et en alumine hydrophobe présentant des surfaces spécifiques 10 à 40 fois plus élevées que le module plan. Cependant, ces fibres commerciales ont une épaisseur élevée (> 350 µm) et une porosité relativement faible (< 30 %), en comparaison aux systèmes commerciaux Liqui-Cel®. Ainsi, les densités de flux de terpènes oxygénés atteignent au maximum 0,6 $g.h^{-1}.m^{-2}$ et les coefficients de transfert de matière ne dépassent pas $1,92 \times 10^{-8}$ $m.s^{-1}$. Ces grandeurs sont inférieures à celles obtenues avec des membranes planes très fines (< 25 µm) et très poreuses (> 80 %). Ces dernières permettent d'atteindre des flux de terpènes oxygénés dépassant 81 $g.h^{-1}.m^{-2}$ et des coefficients de transfert de plus de $2,12 \times 10^{-6}$ $m.s^{-1}$ pour un solvant à 66 % v/v d'éthanol. Dans ces conditions, la résistance au transfert ajoutée par la membrane n'excède pas 4 % de la résistance totale (modèle des résistances en série). Pour atteindre une performance similaire, la surface spécifique de ces nouveaux modules en PTFE ou en alumine greffée devra encore être multipliée par 10 au minimum pour atteindre la compacité des modules Liqui-Cel® commerciaux en polypropylène.

En résumé, cette étude a permis d'identifier des membranes dans des matériaux très hydrophobes pour lesquelles le contrôle de la différence de pression entre les deux phases peut être envisagé à plus large échelle, et cela pour le système huile essentielle/solvant hydro-

alcoolique, qui présente une tension de surface particulièrement basse. Cependant, à l'heure actuelle, seules les membranes planes fabriquées dans ces matériaux sont suffisamment fines et poreuses ; les fibres creuses sont bien plus épaisses et moins poreuses, ce qui a pour effet que les flux d'extraction sont bien trop faibles (0,6 $g.h^{-1}.m^{-2}$) pour une application industrielle.

Ce travail de thèse offre des perspectives intéressantes pour i) le développement de nouvelles fibres creuses plus fines, plus poreuses et avec une distribution très étroite de la taille des pores tout en considérant le maintien de leur hydrophobicité au cours du temps, ii) la prédiction des pressions critiques par le développement d'outils adaptés et iii) la mise en œuvre d'un procédé d'extraction liquide-liquide à membrane continu dont les performances seraient comparées à celles d'un procédé d'extraction conventionnel.

Avant tout, il est important de remarquer que les voies d'amélioration de la stabilisation de l'interface liquide-liquide dans les contacteurs membranaires proposées par ce travail dépassent le cadre des huiles essentielles d'agrumes et des solvants hydro-alcooliques. Les résultats obtenus pourraient être transposés à tout système liquide-liquide ayant une faible tension interfaciale et ayant tendance à former des émulsions stables. De tels systèmes existent industriellement et sont décrits dans la littérature comme l'illustre le cas de l'extraction d'acides organiques (acide succinique) pour le système n-butanol/eau qui présente une tension interfaciale très faible de 1,8 $mN.m^{-1}$ à 25 °C (Prasad *et al.* (1988)).

Comme cela a été souligné par le travail réalisé, l'augmentation de la pression critique pour des systèmes à faible tension interfaciale doit être réalisée sans altérer les performances de transfert de matière. Pour cela, des matériaux très hydrophobes, très fins et poreux ainsi qu'un diamètre maximum des pores connu et le plus faible possible sont nécessaires. Ces 10 dernières années, des travaux soutenus de recherche et de développement ont abouti à la fabrication de membranes inorganiques avec une structure poreuse entièrement maîtrisée grâce à des techniques photolithographiques : les Microsieve. Elles présentent l'avantage d'avoir des pores dont les caractéristiques de forme peuvent être maîtrisées sur toute la section de la membrane. Par conséquent, il est possible de fabriquer des membranes avec des pores parfaitement cylindriques, de taille uniforme (distribution très resserrée de la taille des pores), avec une porosité maîtrisée et une tortuosité égale à 1. Grâce à de telles membranes, calculer précisément les pressions critiques avec l'équation de Young-Laplace et s'affranchir de leur mesure expérimentale semble possible. A ce jour, ces membranes ont été évaluées

principalement en filtration et en émulsification. Aucune application en extraction liquide-liquide à membrane n'a été publiée. La géométrie fibres creuses n'existe pas, toutefois des Microsieve planes en nitrure de silicium (surface : 225 cm², diamètre de pores : 100 nm) sont d'ores et déjà commercialisées. Ce concept prometteur pourrait même s'étendre aux polymères car des premiers travaux ont été publiés sur le polyéthersulfone par Girones *et al.* (2006).

Concernant le choix de la géométrie des contacteurs, les performances d'extraction beaucoup plus élevées obtenues avec les membranes planes en PTFE et céramique hydrophobe par rapport aux membranes de type fibres creuses (plus épaisses et moins poreuses) mettent en évidence l'intérêt de l'augmentation de la surface spécifique ($m^2.m^{-3}$) de modules réalisés à partir de membranes planes, comme solution technique plus immédiate.

Le travail de cette thèse a permis de mettre en évidence la pertinence de la modification des propriétés de surface des membranes par greffage hydrophobe (acides gem-bisphosphoniques). Cependant, la résistance chimique de ce traitement après un contact prolongé avec l'huile essentielle apparaît limitée. Or, le maintien du caractère hydrophobe de la membrane dans le temps est absolument nécessaire pour garantir la stabilisation de l'interface. Par conséquent, la résistance chimique conditionne la durée de vie des membranes modifiées. L'étude et le développement de greffages plus résistants permettraient d'apporter des solutions pour une application à plus grande échelle de l'extraction liquide-liquide à membrane pour cette application.

Des fibres creuses en PTFE assemblées sous forme de modules sont d'ores et déjà commercialisées par la société Ecologix sous le nom d'Ecoflon™ pour des applications en tant que bioréacteurs à membrane (jusqu'à 36 m² de membrane). Avec une taille moyenne des pores de 0,1 µm et une épaisseur de 250 µm, ces fibres ne sont pas encore adaptées pour l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes.

Ensuite, si les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis de classer différents matériaux organiques et inorganiques selon leurs propriétés de surface tout en s'affranchissant de la présence des pores par l'utilisation de matériaux denses, il serait pertinent de compléter l'étude en tenant compte de la structure poreuse des membranes dans le but de prédire les pressions critiques de manière satisfaisante. La réalisation de mesures d'angles de contact dynamiques sur des membranes préalablement imprégnées ou non, combinée à une mesure de la rugosité de surface (par microscopie à force atomique par exemple) permettrait de valider par d'autres méthodes les mesures effectuées sur les matériaux denses. Ces données

pourraient être intégrées dans un outil de prédiction des pressions critiques à la condition de développer des modèles de structure de pores en adéquation avec la morphologie des membranes. De plus, une compréhension plus poussée des mécanismes régissant les phénomènes aux interfaces liquide-solide notamment, permettrait une analyse et une interprétation plus fine des observations expérimentales.

Enfin, dans le cadre de ce travail, seules des extractions avec recirculation des phases (de type batch) ont été réalisées afin d'éviter d'économiser à la fois l'huile essentielle d'agrumes et le solvant d'extraction. Cependant, l'étude du procédé en continu après un seul passage des phases dans plusieurs contacteurs en série aurait été plus proche de la configuration choisie pour une application industrielle. Par une approche de simulation, il serait envisageable de prédire les performances d'extraction (composition des phases en sortie des contacteurs, coefficients de transfert de matière, flux) tout en tenant compte des pertes de charge dans les contacteurs afin de proposer des conditions opératoires permettant de conserver une interface stable.

Enfin, la réalisation d'une étude comparative entre un système membranaire et un système d'extraction liquide-liquide conventionnel dans le cas des huiles essentielles pourrait offrir des informations quantitatives pertinentes. Une simple comparaison des coefficients de transfert de matière volumiques pour chacun des systèmes permettrait de voir le gain apporté par la technologie membranaire en terme de performances rapportées à la compacité du système.

Annexes

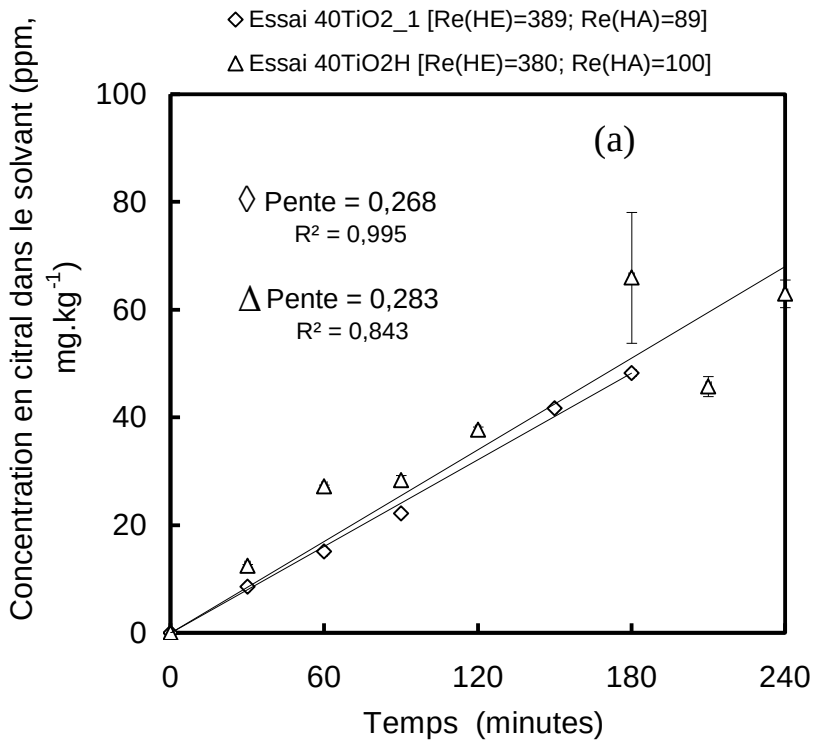
ANNEXE N°1 : Performances d'extraction de la membrane plane en TiO_2

Tableau 1 : Conditions expérimentales appliquées pour les essais réalisés avec le module plan et les membranes en TiO_2 avant ($40TiO_2$_1) et après ($40TiO_2H$) modification hydrophobe avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol. Les essais ont été réalisés à co-courant à 25 °C dans la configuration suivante : solvant dans le compartiment inférieur et huile essentielle dans le compartiment supérieur.

N° de l'essai	**Durée de l'essai** (h)	**Membrane**	**Débit de l'huile essentielle** ($g.min^{-1}$)	**Re (huile)**	**Débit du solvant** ($g.min^{-1}$)	**Re (solvant)**	**$P_{entrée}$ HE** (bar)	**ΔP HE** (bar)	**$P_{entrée}$ HA** (bar)	**ΔP HA** (bar)	**$ΔP_{max}$ trans-membr a-naire** (bar)
$40TiO_2$_1	3	TiO_2	633	389	324	89	0,3	0	0,325	0,005	0,025
$40TiO_2H$	4	TiO_2 hydrophobe	618	380	364	100	0,3	0	0,325	0,005	0,025

Tableau 2 : Coefficients de transfert de matière expérimentaux K_{exp} et sélectivités dynamiques pour les essais réalisés avec le module plan et les membranes en TiO_2 avant et après modification hydrophobe avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol. La phase de référence est l'huile essentielle de citron.

N° de l'essai	**K_{exp} citral** ($m.s^{-1}$)	**K_{exp} limonène** ($m.s^{-1}$)	**Sélectivité dynamique**
$40TiO_2$_1	$2,88 \times 10^{-7}$	$4,82 \times 10^{-9}$	58,9 ± 5,8
$40TiO_2H$	$3,37 \times 10^{-7}$	$1,99 \times 10^{-9}$	199,6 ± 39,7



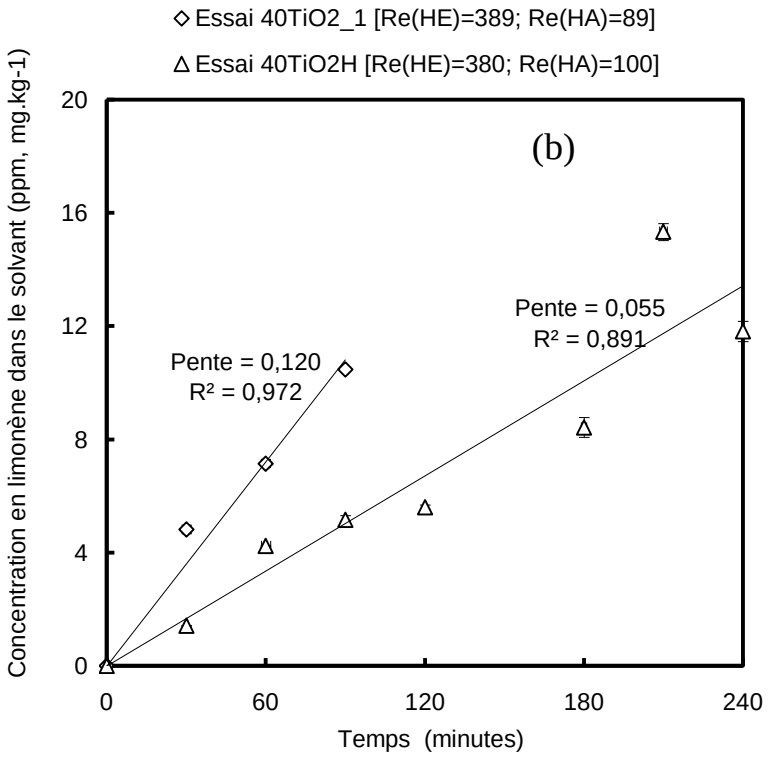
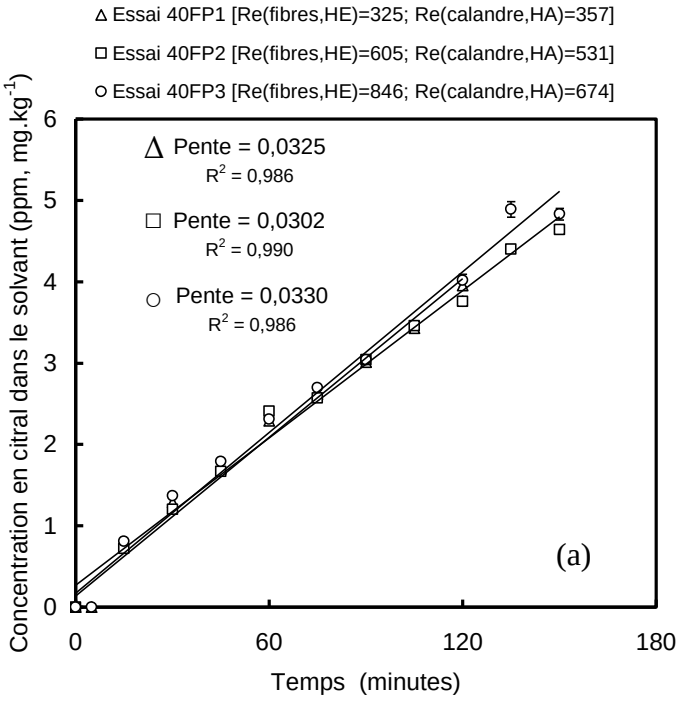


Figure 1 : Influence du traitement de surface hydrophobe d'une membrane plane en TiO_2 sur les cinétiques d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module plan à co-courant à 25 °C pour des conditions hydrodynamiques similaires.

ANNEXE N°2 : Cinétiques d'extraction du citral et du limonène avec le module de fibres creuses en PTFE (40 et 80 % v/v d'éthanol)

Cinétiques obtenues pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol :



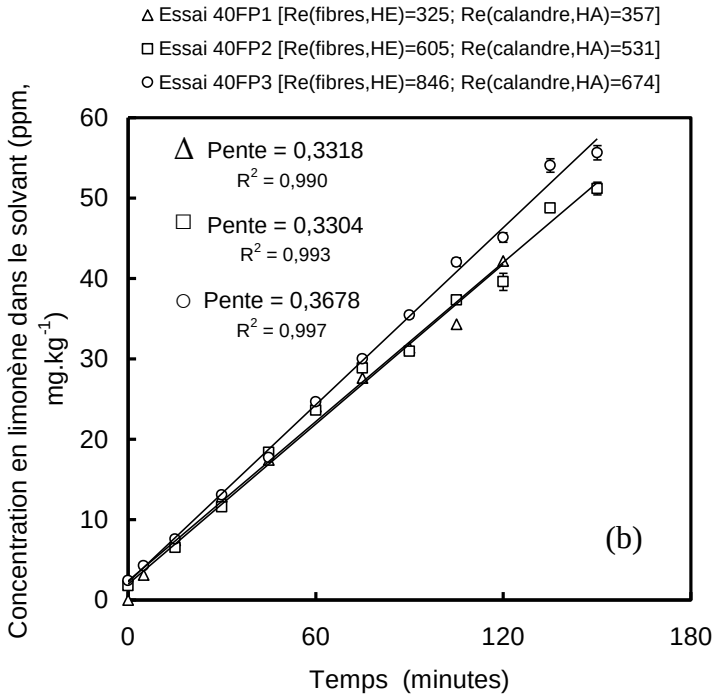
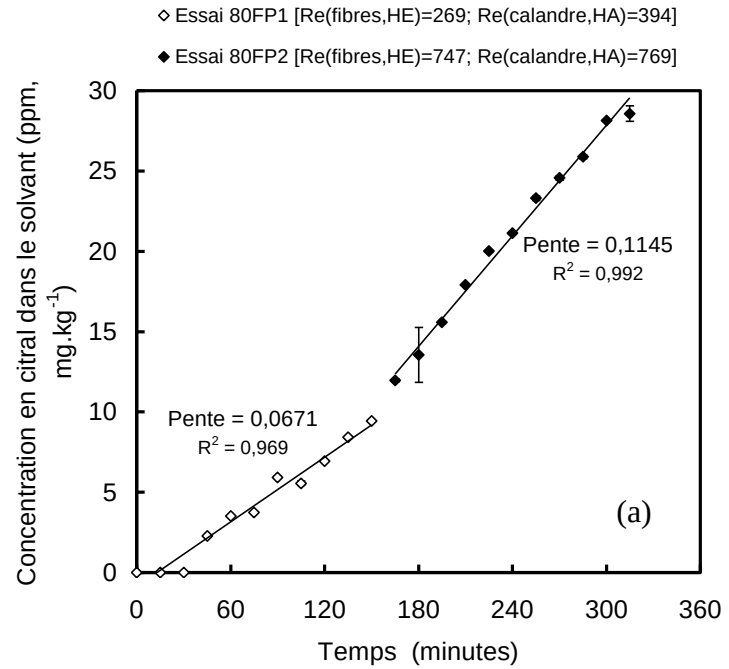


Figure 2 : Influence des conditions hydrodynamiques de l'huile essentielle de citron et du solvant hydro alcoolique à 40 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en PTFE à co-courant à 25 °C.

Cinétiques obtenues pour un solvant à 80 % v/v d'éthanol :



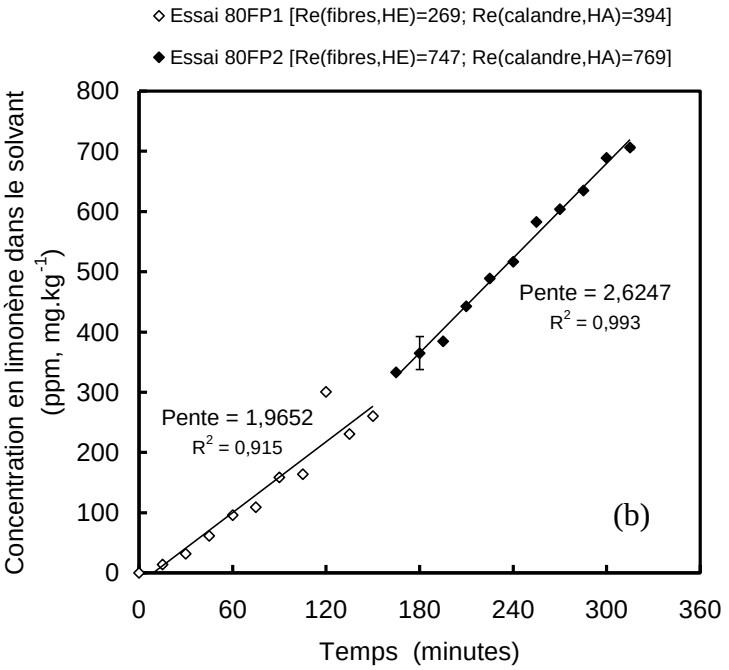


Figure 3 : Influence des conditions hydrodynamiques de l'huile essentielle de citron et du solvant hydro alcoolique à 80 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en PTFE à co-courant à 25 °C.

ANNEXE N°3 : Cinétiques d'extraction du citral et du limonène avec le module de fibres creuses en alumine hydrophobe (40 et 80 % v/v d'éthanol)

Cinétiques obtenues pour un solvant à 40 % v/v d'éthanol :

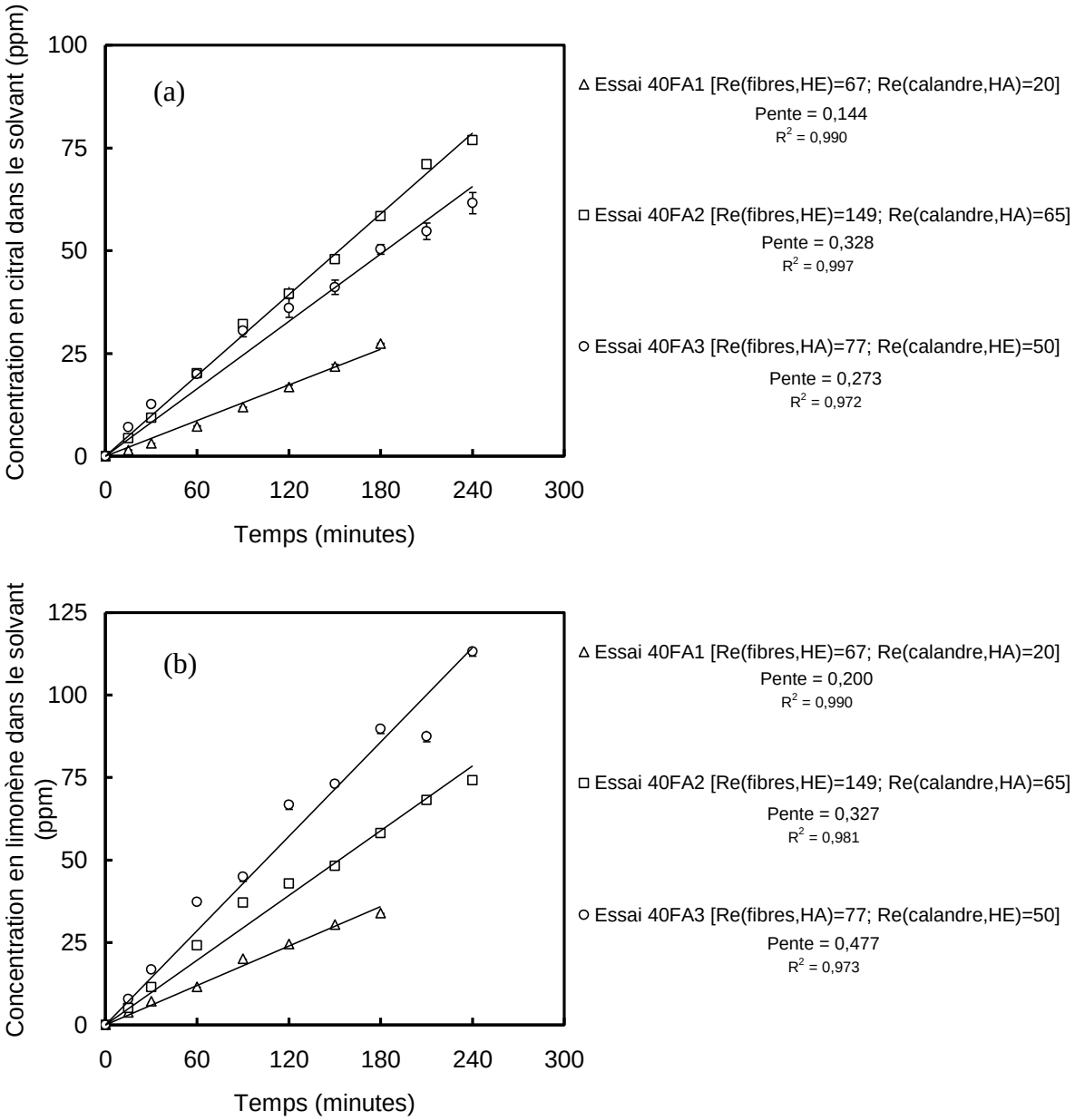
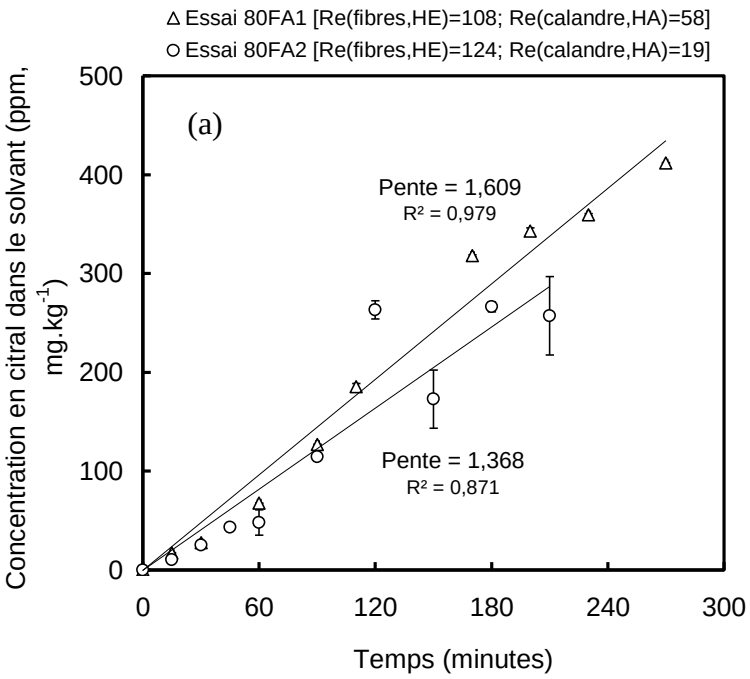


Figure 4 : Influence des conditions hydrodynamiques du solvant hydro alcoolique à 40 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en céramique hydrophobe à co-courant à 25 °C.

Cinétiques obtenues pour un solvant à 80 % v/v d'éthanol :



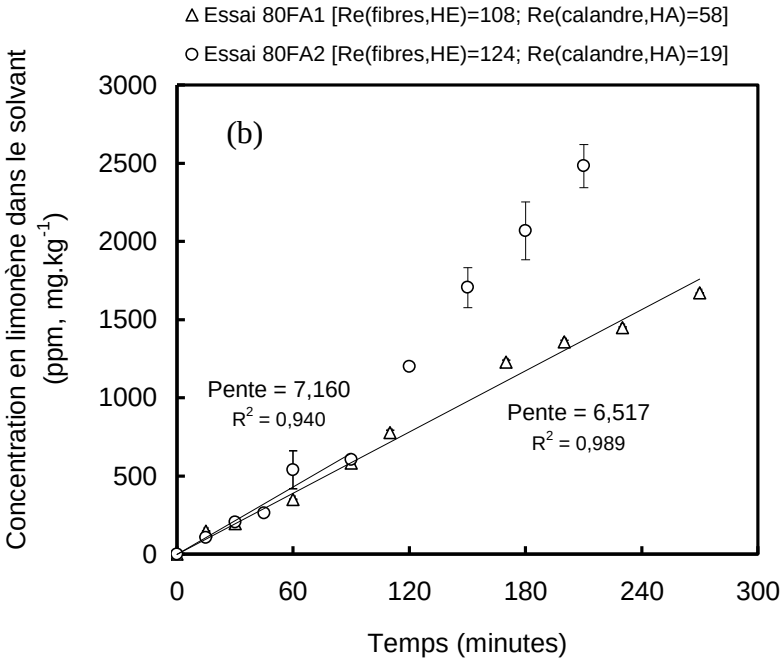


Figure 5 : Influence des conditions hydrodynamiques du solvant hydro alcoolique à 80 % v/v d'éthanol sur la cinétique d'extraction du citral (a) et du limonène (b) avec le module de fibres creuses en céramique hydrophobe à co-courant à 25 °C.

ANNEXE N°4 : Calcul des grandeurs nécessaires pour utiliser le modèle des résistances en série (modules de fibres creuses en PTFE et alumine hydrophobe)

La corrélation de Prasad *et al.* (1988) a été utilisée pour déterminer le coefficient de transfert de matière dans la calandre $k_{calandre}$ des modules. Elle est applicable pour des modules hydrophobes, dans des conditions hydrodynamiques où le nombre de Reynolds est inférieur à 500 et pour des taux de remplissage Φ compris entre 0,04 et 0,4. Parmi les corrélations disponibles dans la littérature, c'est l'une de celles qui correspond le mieux à la configuration de notre étude. Son expression est la suivante :

$$Sh = 5{,}85 \cdot (1-\Phi) \cdot Re^{0,6} \cdot Sc^{0,33} \cdot \frac{d_h}{l_{eff}} \tag{1}$$

La modélisation des transferts à travers la calandre nécessite la détermination du diamètre hydraulique d_h caractéristique de la section de passage du fluide dans la calandre selon l'expression :

$$d_h = \frac{4 \cdot V_{mouillé}}{A} \tag{2}$$

Avec $V_{mouillé}$ le volume rempli par le fluide dans la calandre (m^3) et A la surface mouillée par le fluide (m²). Les expressions suivantes permettent d'accéder au volume mouillé et à la surface mouillée :

$$V_{mouillé} = \frac{\pi \cdot d_{int,calandre}^2 \cdot l_{eff}}{4} - \frac{n \cdot \pi \cdot d_{out}^2 \cdot l_{eff}}{4} \tag{3}$$

$$A = n \cdot \pi \cdot d_{out} \cdot l_{eff} \tag{4}$$

Par conséquent, l'expression du diamètre hydraulique d_h devient :

$$d_h = \frac{d_{int,calandre}^2 - n \cdot d_{out}^2}{n \cdot d_{out}} \tag{5}$$

Le calcul numérique permet d'obtenir un diamètre hydraulique de la calandre de 4 mm pour le module en PTFE et de 1,9 mm pour le module en alumine hydrophobe.

Par ailleurs, la détermination du taux de remplissage Φ des modules est nécessaire pour le calcul du coefficient de transfert dans la calandre. Il s'agit d'un paramètre sans dimension défini à l'aide de la fraction de vide géométrique ε_{th} selon l'expression :

$$\Phi = 1 - \varepsilon_{th} \tag{6}$$

$$\varepsilon_{th} = \frac{V_{cal.\,vide} - V_f}{V_{cal.\,vide}} \tag{7}$$

Avec $V_{cal.\ vide}$ le volume intérieur de la calandre vide (m^3) et V_f le volume occupé par l'ensemble des fibres contenues dans la calandre (m^3). Les volumes s'expriment de la manière suivante :

$$V_{cal.\ vide} = \frac{\pi \cdot d^2_{int,calandre} \cdot l_{eff}}{4} \tag{8}$$

$$V_f = \frac{n \cdot \pi \cdot d^2_{out} \cdot l_{eff}}{4} \tag{9}$$

En combinant les relations (6) à (9), on obtient :

$$\Phi = \frac{n \cdot d^2_{out}}{d^2_{int,calandre}} \tag{10}$$

L'application numérique conduit à un taux de remplissage de 0,14 pour le module en PTFE et de 0,68 pour le module en alumine hydrophobe.

La méthode de calcul utilisée pour déterminer la vitesse effective v du fluide ($m.s^{-1}$) dans la calandre en prenant en compte la présence des fibres, utile pour accéder au nombre de Reynolds dans la calandre, est la suivante :

$$v = \frac{Q_{calandre}}{Section_{calandre}} = \frac{Q_{calandre}}{\frac{\pi \cdot d^2_{int,calandre}}{4} - \frac{n \cdot \pi \cdot d^2_{out}}{4}} \tag{11}$$

ANNEXE N°5 : Résultats du modèle des résistances en série pour différentes membranes planes testées avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol

Tableau 3 : Coefficients de transfert expérimentaux K_{exp} et modélisés K_{calc} (modèle des résistances en série) du citral et du limonène, résistances relatives R au transfert pour des essais avec différentes membranes planes (PP2500, PTFE1325 et TiO_2 avant et après greffage hydrophobe) avec un solvant à 40 % v/v d'éthanol. La phase de référence est l'huile essentielle de citron.

Citral					
N° de l'essai	K_{exp} ($m.s^{-1}$)	K_{calc} ($m.s^{-1}$)	$R_{alimentation}$ (%)	$R_{membrane}$ (%)	$R_{solvant}$ (%)
40PP1	$2,47 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-7}$	0,9	0,9	98,2
40PTFE1325_1	$2,51 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-7}$	1,0	0,5	98,6
$40TiO_2$_1	$2,88 \times 10^{-7}$	$9,53 \times 10^{-8}$	0,7	12,4	86,9
$40TiO_2H$	$3,37 \times 10^{-7}$	$9,81 \times 10^{-8}$	0,7	13,1	86,2

Limonène					
N° de l'essai	K_{exp} ($m.s^{-1}$)	K_{calc} ($m.s^{-1}$)	$R_{alimentation}$ (%)	$R_{membrane}$ (%)	$R_{solvant}$ (%)
40PP1	$3,95 \times 10^{-9}$	$2,04 \times 10^{-9}$	0,02	0,02	99,97
40PTFE1325_1	$1,35 \times 10^{-8}$	$2,14 \times 10^{-9}$	0,02	0,01	99,97
$40TiO_2$_1	$4,82 \times 10^{-9}$	$2,03 \times 10^{-9}$	0,01	0,24	99,75
$40TiO_2H$	$1,99 \times 10^{-9}$	$2,11 \times 10^{-9}$	0,01	0,26	99,73

Paramètres utilisés pour estimer k_m (PP2500) : porosité $\varepsilon = 0,55$, tortuosité $\tau = 1,8$ ($\tau = 1/\varepsilon$), k_m (PTFE1325) : porosité $\varepsilon = 0,8$, tortuosité $\tau = 1,25$ ($\tau = 1/\varepsilon$) et k_m (TiO_2): porosité $\varepsilon = 0,4$, tortuosité $\tau = 2,5$ ($\tau = 1/\varepsilon$)).

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Albrecht, W., Hilke, R., Kneifel, K., Weigel, T., Peinemann, K. N. (2005). Selection of microporous hydrophobic membranes for use in gas/liquid contactors: An experimental approach. *Journal of Membrane Science*. 263(1-2): 66-76.

Alessi, P., Fermeglia, M., Kikic, I. (1991). Significance of Dilute Regions. *Fluid Phase Equilibria*. 70(2-3): 239-250.

Alonso, A. I., Urtiaga, A. M., Zamacona, S., Irabien, A., Ortiz, I. (1997). Kinetic modelling of cadmium removal from phosphoric acid by non-dispersive solvent extraction. *Journal of Membrane Science*. 130(1-2): 193-203.

Arce, A., Marchiaro, A., Martinez-Ageitos, J. M., Soto, A. (2005). Citrus essential oil deterpenation by liquid-liquid extraction. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 83(2): 366-370.

Arce, A., Marchiaro, A., Rodriguez, O., Soto, A. (2002). Liquid-liquid equilibria of limonene plus linalool plus diethylene glycol system at different temperatures. *Chemical Engineering Journal*. 89(1-3): 223-227.

Arce, A., Marchiaro, A., Rodriguez, O., Soto, A. (2006). Essential oil terpenless by extraction using organic solvents or ionic liquids. *Aiche Journal*. 52(6): 2089-2097.

Arce, A., Pobudkowska, A., Rodríguez, O., Soto, A. (2007). Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: Effect of the temperature. *Chemical Engineering Journal*. 133(1-3): 213-218.

Arneodo, C., Baszkin, A., Benoit, J. P., Fellous, R., Thies, C. (1988). Interfacial Studies of Essential Oil-Water Systems. *Colloids and Surfaces*. 34(2): 159-169.

Atchariyawut, S., Feng, C., Wang, R., Jiraratananon, R., Liang, D. T. (2006). Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers. *Journal of Membrane Science*. 285(1-2): 272-281.

Athes, V., Bes, M., Carrere, H., Marin, M., Souchon, I. (2006). Séparations dans les liquides alimentaires et biologiques. *Mise en oeuvre des matières agroalimentaires 1*, Hermes Science Publications.

Atwater, J. E., Akse, J. R. (2007). Oxygen permeation through functionalized hydrophobic tubular ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*. 301(1-2): 76-84.

Auerbach, M. (1995). Novel membrane process for folding essential oils. *Acs Symposium Series*. 610: 127-138.

Barbe, A. M., Hogan, P. A., Johnson, R. A. (2000). Surface morphology changes during initial usage of hydrophobic, microporous polypropylene membranes. *Journal of Membrane Science*. 172(1-2): 149-156.

Basu, R., Prasad, R., Sirkar, K. K. (1990). Nondispersive membrane solvent back extraction of phenol. *AIChE Journal*. 36(3): 450-460.

Baudot, A., Floury, J., Smorenburg, H. E. (2001). Liquid-liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor. *Aiche Journal*. 47(8): 1780-1793.

Belsito, E. L., Carbone, C., Di Gioia, M. L., Leggio, A., Liguori, A., Perri, F., Siciliano, C., Viscomi, M. C. (2007). Comparison of the Volatile Constituents in Cold-Pressed Bergamot Oil and a Volatile Oil Isolated by Vacuum Distillation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55(19): 7847-7851.

Benvenuti, F., Gironi, F. (2001). High-pressure equilibrium data in systems containing supercritical carbon dioxide, limonene, and citral. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 46(4): 795-799.

Bhattacharya, A., Misra, B. N. (2004). Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications. *Progress in Polymer Science*. 29(8): 767-814.

Bowen, W. R., Hilal, N., Lovitt, R. W., Williams, P. M. (1996). Atomic Force Microscope Studies of Membranes: Surface Pore Structures of Diaflo Ultrafiltration Membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 180(2): 350-359.

Brans, G., Van der Sman, R. G. M., Schroen, C., van der Padt, A., Boom, R. M. (2006). Optimization of the membrane and pore design for micro-machined membranes. *Journal of Membrane Science*. 278(1-2): 239-250.

Bringas, E., Roman, M. F. S., Irabien, J. A., Ortiz, I. (2009). An overview of the mathematical modelling of liquid membrane separation processes in hollow fibre contactors. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 84(11): 1583-1614.

Brodard, F., Romero, J., Belleville, M. P., Sanchez, J., Combe-James, C., Dornier, M., Rios, G. M. (2003). New hydrophobic membranes for osmotic evaporation process. *Separation and Purification Technology*. 32(1-3): 3-7.

Brose, D. J., Chidlaw, M. B., Friesen, D. T., LaChapelle, D., Van Eikeren, P. (1995). Fractionation of citrus oils using a membrane-based extraction process. *Biotechnol. Prog.* 11: 214-220.

Budich, M., Heilig, S., Wesse, T., Leibkuchler, V., Brunner, G. (1999). Countercurrent deterpenation of citrus oils with supercritical CO2. *Journal of Supercritical Fluids, The*. 14(2): 105-114.

Butt, H. J., Graf, K., Kappl, M. (2006). Physics and Chemistry of Interfaces. Weinheim.

Calvo, J. I., Bottino, A., Capannelli, G., Hernandez, A. (2008). Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry. *Journal of Membrane Science*. 310(1-2): 531-538.

Chavepeyer, G., De Saedeleer, C., Platten, J. K. (1994). Temperature Dependence of Interfacial Tension between Normal Organic Acids and Water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 167(2): 464-466.

Correia, N. T., Ramos, J. J. M., Saramago, B. J. V., Calado, J. C. G. (1997). Estimation of the Surface Tension of a Solid: Application to a Liquid Crystalline Polymer. *Journal of Colloid and Interface Science*. 189(2): 361-369.

Courel, M., Tronel-Peyroz, E., Rios, G. M., Dornier, M., Reynes, M. (2001). The problem of membrane characterization for the process of osmotic distillation. *Desalination*. 140(1): 15-25.

Cuperus, F. P., Smolders, C. A. (1991). Characterization of Uf Membranes - Membrane-Characteristics and Characterization Techniques. *Advances in Colloid and Interface Science*. 34: 135-173.

Dafinov, A., Garcia-Valls, R., Font, J. (2002). Modification of ceramic membranes by alcohol adsorption. *Journal of Membrane Science*. 196(1): 69-77.

Dahuron, L. (1987). Designing liquid-liquid extractions in hollow fiber modules. Faculty of the graduate school of the university of Minnesota, Univ. of Minnesota**:** 162.

Dahuron, L., Cussler, E. L. (1988). Protein extractions with hollow fibers. *AIChE Journal*. 34(1): 130-136.

Della Volpe, C., Siboni, S. (1997). Some reflections on acid-base solid surface free energy theories. *Journal of Colloid and Interface Science*. 195(1): 121-136.

Diaz, S., Espinosa, S., Brignole, E. A. (2005). Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids - Optimal process and solvent cycle design. *Journal of Supercritical Fluids*. 35(1): 49-61.

Dindore, V. Y., Brilman, D. W. F., Geuzebroek, F. H., Versteeg, G. F. (2004). Membrane-solvent selection for CO2 removal using membrane gas-liquid contactors. *Separation and Purification Technology*. 40(2): 133-145.

Drioli, E., Criscuoli, A., Curcio, E. (2006). Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities. Amsterdam, Elsevier.

Durham, R. J., Nguyen, M. H. (1994). Hydrophobic Membrane Evaluation and Cleaning for Osmotic Distillation of Tomato Puree. *Journal of Membrane Science*. 87(1-2): 181-189.

Faix, O., Andersons, B., Zakis, G. (1998). Determination of carbonyl groups of six round robin lignins by modified oximation and FTIR spectroscopy. *Holzforschung*. 52(3): 268-274.

Fang, T., Goto, M., Sasaki, M., Hirose, T. (2004). Combination of Supercritical CO2 and Vacuum Distillation for the Fractionation of Bergamot Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52(16): 5162-5167.

Fayoux, S. C., Seuvre, A. M., Voilley, A. J. (1997a). Aroma transfers in and through plastic packagings: orange juice and d-Limonene. A Review. Part I: Orange juice aroma sorption. *Packaginig Technology and Science*. 10: 69-82.

Fayoux, S. C., Seuvre, A. M., Voilley, A. J. (1997b). Aroma transfers in and through plastic packagings: orange juice and d-Limonene. A Review. Part II: Overall sorption mechanisms and parameters - a literature survey. *Packaging Technology and Science*. 10: 145-160.

Ferhat, M. A., Meklati, B. Y., Chemat, F. (2007). Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. *Flavour and Fragrance Journal*. 22(6): 494-504.

Fichan, I., Larroche, C., Gros, J. B. (1999). Water solubility, vapor pressure, and activity coefficients of terpenes and terpenoids. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 44(1): 56-62.

Fowkes, F. M. (1964). Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry* 56(12): 40–52.

Fox, H. W., Zisman, W. A. (1950). The spreading of liquids on low-energy surfaces, 1 Polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science* 514–531.

Franken, A. C. M., Nolten, J. A. M., Mulder, M. H. V., Bargeman, D., Smolders, C. A. (1987). Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. *Journal of Membrane Science*. 33(3): 315-328.

Gabelman, A., Hwang, S.-T. (1999). Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*. 159: 61-106.

Gabino, F., Belleville, M. P., Preziosi-Belloy, L., Dornier, M., Sanchez, J. (2007). Evaluation of the cleaning of a new hydrophobic membrane for osmotic evaporation. *Separation and Purification Technology*. 55(2): 191-197.

Garcia-Payo, M. C., Izquierdo-Gil, M. A., Fernandez-Pineda, C. (2000). Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 230(2): 420-431.

Gawronski, R., Wrzesinska, B. (2000). Kinetics of solvent extraction in hollow-fiber contactors. *Journal of Membrane Science*. 168(1-2): 213-222.

Gazagnes, L., Cerneaux, S., Persin, M., Prouzet, E., Larbot, A. (2007). Desalination of sodium chloride solutions and seawater with hydrophobic ceramic membranes. *Desalination*. 217(1-3): 260-266.

Geerken, M. J., Lammertink, R. G. H., Wessling, M. (2007). Tailoring surface properties for controlling droplet formation at microsieve membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 292(2-3): 224-235.

Germic, L., Ebert, K., Bouma, R. H. B., Borneman, Z., Mulder, M. H. V., Strathmann, H. (1997). Characterization of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 132(1): 131-145.

Giesche, H. (2006). Mercury porosimetry: A general (practical) overview. *Particle & Particle Systems Characterization*. 23(1): 9-19.

Gijsbertsen-Abrahamse, A. J., Boom, R. M., van der Padt, A. (2004a). Why liquid displacement methods are sometimes wrong in estimating the pore-size distribution. *Aiche Journal*. 50(7): 1364-1371.

Gijsbertsen-Abrahamse, A. J., van der Padt, A., Boom, R. M. (2004b). Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application. *Journal of Membrane Science*. 230(1-2): 149-159.

Girones, M., Akbarsyah, I. J., Nijdam, W., van Rijn, C. J. M., Jansen, H. V., Lammertink, R. G. H., Wessling, M. (2006a). Polymeric microsieves produced by phase separation micromolding. *Journal of Membrane Science*. 283(1-2): 411-424.

Girones, M., Borneman, Z., Lammertink, R. G. H., Wessling, M. (2005). The role of wetting on the water flux performance of microsieve membranes. *Journal of Membrane Science*. 259(1-2): 55-64.

Girones, M., Lammertink, R. G. H., Wessling, M. (2006b). Protein aggregate deposition and fouling reduction strategies with high-flux silicon nitride microsieves. *Journal of Membrane Science*. 273(1-2): 68-76.

Gironi, F., Lamberti, L. (1995). Liquid-liquid equilibria for the Water + Ethanol + Citral and Water + Ethano + Limonene Systems at 293 K. *Journal of Chemical Engineering Data.* 40 (3): 578-581.

Good, R. J. (1992). Contact-Angle, Wetting, and Adhesion - a Critical-Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 6(12): 1269-1302.

Goto, M., Sato, M., Kodama, A., Hirose, T. (1997). Application of supercritical fluid technology to citrus oil processing. *Physica B*. 239(1-2): 167-170.

Gugliuzza, A., Drioli, E. (2007). PVDF and HYFLON AD membranes: Ideal interfaces for contactor applications. *Journal of Membrane Science*. 300(1-2): 51-62.

He, T., Versteeg, L. A. M., Mulder, M. H. V., Wessling, M. (2004). Composite hollow fiber membranes for organic solvent-based liquid-liquid extraction. *Journal of Membrane Science*. 234(1-2): 1-10.

Huet (1991a). Les huiles essentielles d'agrumes : technologie d'extraction (d). *Fruits*. 46(5): 551-563.

Huet, R. (1991b). Les huiles essentielles d'agrumes. *Fruits*. 46(4-6): 501-683.

Iversen, S. B., Bhatia, V. K., Dam-Johansen, K., Jonsson, G. (1997). Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors. *Journal of Membrane Science*. 130(1-2): 205-217.

Jeon, J. D., Kim, S. J., Kwak, S. Y. (2008). H-1 nuclear magnetic resonance (NMR) cryoporometry as a tool to determine the pore size distribution of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 309(1-2): 233-238.

Kaneko, K. (1994). Determination of Pore-Size and Pore-Size Distribution .1. Adsorbents and Catalysts. *Journal of Membrane Science*. 96(1-2): 59-89.

Kato, K., Uchida, E., Kang, E.-T., Uyama, Y., Ikada, Y. (2003). Polymer surface with graft chains. *Progress in Polymer Science*. 28(2): 209-259.

Keijbets, E. L., Chen, J., Dickinson, E., Vieira, J. (2009). Surface energy investigation of chocolate adhesion to solid mould materials. *Journal of Food Engineering*. 92(2): 217-225.

Keurentjes, J. T. F., Harbrecht, J. G., Brinkman, D., Hanemaaijer, J. H., Cohen Stuart, M. A., van't Riet, K. (1989). Hydrophobicity measurements of microfiltration and ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 47(3): 333-344.

Khayet, M., Matsuura, T. (2002). Surface modification of membranes for the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Desalination*. 148(1-3): 31-37.

Khayet, M., Suk, D. E., Narbaitz, R. M., Santerre, J. P., Matsuura, T. (2003). Study on surface modification by surface-modifying macromolecules and its applications in

membrane-separation processes. *Journal of Applied Polymer Science*. 89(11): 2902-2916.

Kiani, A., Bhave, R. R., Sirkar, K. K. (1984). Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane. *Journal of Membrane Science*. 20(2): 125-145.

Kim, B.-S., Harriott, P. (1987). Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 115(1): 1-8.

Klaassen, R., Feron, P., Jansen, A. (2008). Membrane contactor applications. *Desalination*. 224(1-3): 81-87.

Klaassen, R., Jansen, A. E. (2001). The membrane contactor: environmental applications and possibilities. *Environmental Progress*. 20(1): 37-43.

Kong, Y., Lin, X., Wu, Y. L., Chen, J., Xu, J. P. (1992). Plasma Polymerization of Octafluorocyclobutane and Hydrophobic Microporous Composite Membranes for Membrane Distillation. *Journal of Applied Polymer Science*. 46(2): 191-199.

Koonaphapdeelert, S., Li, K. (2007). Preparation and characterization of hydrophobic ceramic hollow fibre membrane. *Journal of Membrane Science*. 291(1-2): 70-76.

Kosaraju, P. B., Sirkar, K. K. (2007). Novel solvent-resistant hydrophilic hollow fiber membranes for efficient membrane solvent back extraction. *Journal of Membrane Science*. 288(1-2): 41-50.

Kreith, F., Black, W. Z. (1980). Basic Heat Transfer. New York, Harper & Row.

Król, P., Król, B. (2006). Determination of free surface energy values for ceramic materials and polyurethane surface-modifying aqueous emulsions. *Journal of the European Ceramic Society*. 26(12): 2241-2248.

Kwok, D. Y., Neumann, A. W. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 81(3): 167-249.

Kwok, D. Y., Neumann, A. W. (2000). Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 161(1): 31-48.

Lapointe, J.-F., Gauthier, S. F., Pouliot, Y., Bouchard, C. (2005). Characterization of interactions between [beta]-lactoglobulin tryptic peptides and a nanofiltration membrane: Impact on the surface membrane properties as determined by contact angle measurements. *Journal of Membrane Science*. 261(1-2): 36-48.

Lawrence, B. M. (2009). A preliminary report on the world production of some selected essential oils and countries. *Perfumer & Flavorist*. 34: 38.

Lawson, K. W., Lloyd, D. R. (1997). Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*. 124(1): 1-25.

Lecollinet, G., Delorme, N., Edely, M., Gibaud, A., Bardeau, J. F., HindreÌ • , F., Boury, F., Portet, D. (2009). Self-Assembled Monolayers of Bisphosphonates: Influence of Side Chain Steric Hindrance. *Langmuir*. 25(14): 7828-7835.

Lee, L. H. (1996). Correlation between Lewis acid-base surface interaction components and linear solvation energy relationship solvatochromic alpha and beta parameters. *Langmuir*. 12(6): 1681-1687.

Leger, C., Lira, H. D. L., Paterson, R. (1996). Preparation and properties of surface modified ceramic membranes. Part II. Gas and liquid permeabilities of 5 nm alumina membranes modified by a monolayer of bound polydimethylsiloxane (PDMS) silicone oil. *Journal of Membrane Science*. 120(1): 135-146.

Letinski, J., Halek, G. W. (1992). Interactions of Citrus Flavor Compounds with Polypropylene Films of Varying Crystallinities. *Journal of Food Science*. 57(2): 481-484.

Lopez, J. L., Matson, S. L. (1997). A multiphase/extractive enzyme membrane reactor for production of diltiazem chiral intermediate. *Journal of Membrane Science*. 125: 189-211.

Lota, M. L., Serra, D. D., Tomi, F., Casanova, J. (2001). Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins. *Biochemical Systematics and Ecology*. 29(1): 77-104.

Matthews, R. F., Braddock, R. J. (1987). Recovery and applications of essential oils from oranges. *Food Technology*. 41(1): 57-61.

McGuire, K. S., Lawson, K. W., Lloyd, D. R. (1995). Pore size distribution determination from liquid permeation through microporous membranes. *Journal of Membrane Science*. 99(2): 127-137.

Mondello, L., Casilli, A., Tranchida, P. Q., Cicero, L., Dugo, P., Dugo, G. (2003). Comparison of fast and conventional GC analysis for citrus essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51(19): 5602-5606.

Mondello, L., Casilli, A., Tranchida, P. Q., Dugo, P., Dugo, G. (2005). Comprehensive two-dimensional GC for the analysis of citrus essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*. 20(2): 136-140.

Moyler, D. A. (2002). Terpeneless and sesquiterpeneless oils. *Citrus : The Genus Citrus*. Dugo and Di Giacomo**:** 391-401.

Neumann, A. W., Good, R. J., Hope, C. J., Sepal, M. (1974). Equation of state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 49: 291-304.

Neumann, M., Garcia, N. A. (1992). Kinetics and Mechanism of the Light-Induced Deterioration of Lemon Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 40(6): 957-960.

Nogue, M. G. I., Akbarsyah, I. J., Bolhuis-Versteeg, L. A. M., Lammertink, R. G. H., Wessling, M. (2006). Vibrating polymeric microsieves: Antifouling strategies for microfiltration. *Journal of Membrane Science*. 285(1-2): 323-333.

Owens, D. K., Wendt, R. C. (1969). Estimation of surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 13: 1741–1747.

Owusu-Yaw, J., Matthews, R. F., West, P. F. (1986). Alcohol deterpenation of orange oil. *Journal of food science*. 51(5): 1180-1182.

Piatkiewicz, W., Rosinski, S., Lewinska, D., Bukowski, J., Judycki, W. (1999). Determination of pore size distribution in hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*. 153(1): 91-102.

Picard, C., Larbot, A., Guida-Pietrasanta, F., Boutevin, B., Ratsimihety, A. (2001). Grafting of ceramic membranes by fluorinated silanes: hydrophobic features. *Separation and Purification Technology*. 25(1-3): 65-69.

Pierre, F. X. (2002). Les contacteurs membranaires appliqués à l'extraction de composés d'arôme. Génie des Procédés, INA PG.

Pierre, F. X., Souchon, I., Athes-Dutour, V., Marin, M. (2002). Membrane-based solvent extraction of sulfur aroma compounds: influence of operating conditions on mass transfer coefficients in a hollow fiber contactor. *Desalination*. 148(1-3): 199-204.

Pierre, F. X., Souchon, I., Marin, M. (2001). Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction. *Journal of Membrane Science*. 187(1-2): 239-253.

Pokorný, J., Pudil, F., Volfová, J., Valentová, H. (1998). Changes in the flavour of monoterpenes during their autoxidation under storage conditions. *Developments in Food Science,*. Contis, Ho, Mussinan *et al.*, Elsevier,. Volume 40**:** 667-677.

Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. (2001). The Properties of Gases and Liquids. New York, McGraw-Hill.

Prasad, R., Bhave, R. R., Kiani, A., Sirkar, K. K. (1986). Further studies on solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane. *Journal of Membrane Science*. 26: 79-97.

Prasad, R., Khare, S., Sengupta, A., Sirkar, K. K. (1990). Novel liquid-in-pore configurations in membrane solvent extraction. *AIChE Journal*. 36: 1592-1596.

Prasad, R., Sirkar, K. K. (1988). Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules. *AIChE Journal*. 34(2): 177-188.

Prasad, R., Sirkar, K. K. (1992). Membrane-based solvent extraction. *Membrane Handbook*,. Ho and Sirkar. New York, Chapman & Hall**:** 727-763.

Puleo, L. S., Keunen, K., Rit, T. P. (1994). Orange Peel Wax. *Cosmetics & Toiletries Magazine*. 109: 42-48.

Raeissi, S., Diaz, S., Espinosa, S., Peters, C. J., Brignole, E. A. (2008). Ethane as an alternative solvent for supercritical extraction of orange peel oils. *Journal of Supercritical Fluids*. 45(3): 306-313.

Randon, J., Blanc, P., Paterson, R. (1995). Modification of ceramic membrane surfaces using phosphoric acid and alkyl phosphonic acids and its effects on ultrafiltration of BSA protein. *Journal of Membrane Science*. 98(1-2): 119-129.

Rekker, R. F., Ed. (1977). The hydrophobic fragmental constant. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company.

Richard, H., Multon, J. L. (1992). Techniques classiques actuelles. *Les arômes alimentaires*. Lavoisier. Paris**:** p221.

Rouppert, F., Santarella, I., Ackermann, E., Tiquet, P., Secourgeon, L. (2003). Prevention: a new and maybe wise approach to the surface contamination issues. WM'03 Conference, Tucson.

Russo, M. V. (2002). Lipid content and fatty acid composition in lemon wax. *Annali Di Chimica*. 92(4): 469-476.

Rzechowicz, M., Pashley, R. M. (2006). A membrane method for degassing nonaqueous liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298(1): 321-326.

Sakamoto, K., Fujii, K., Inoue, A., Kozuka, H., Ohta, H. (2003). Differential recovery of terpene hydrocarbons and oxygenated compounds from condensates containing essential oil discharged during concentration of citrus juices using a ceramic membrane. *Food Science and Technology Research*. 9(1): 11-16.

Sandler, I. S. (1989). Chapter 7- Appendix A7.4. *Chemical and Engineering Thermodynamics, 2nd Edition*. New York, Wiley.

Schöner, P., Plucinski, P., Nitsch, W., Daiminger, U. (1998). Mass transfer in the shell side of cross flow hollow fiber modules. *Chemical Engineering Science*. 53(13): 2319-2326.

Sciubba, L., Di Gioia, D., Fava, F., Gostoli, C. (2009). Membrane-based solvent extraction of vanillin in hollow fiber contactors. *Desalination*. 241(1-3): 357-364.

Shankaracharya, N. B., Anandaraman, S., Natarajan, C. P. (1977). Studies on the chromatographic deterpenation of lemon and lime oils. *Journal of Food Science and Technology, India*. 14(3): 120-125.

She, F. H., Gao, D., Gao, W. M., Wu, D. Y., Peng, Z., Hoang, M., Kong, L. X. (2009). Characterization of membranes with X-ray ultramicroscopy. *Desalination*. 236(1-3): 179-186.

She, F. H., Gao, W. M., Peng, Z., Hodgson, P. D., Kong, L. X. (2008). Micro- and nano-characterization of membrane materials. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. 39(4): 313-320.

Sims, M., Robinson, J., Dennis, A. J. (1996). Porocritical fluid extraction application: continuous pilot extraction of natural products from liquids with near-critical fluids.

High Pressure Chemical Engineering. Von Rohr and Trepp. Amsterdam, Elsevier**:** 205-209.

Sirkar, K. K. (2008). Membranes, phase interfaces, and separations: Novel techniques and membranes - An overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47(15): 5250-5266.

Souchon, I. (1994). Extraction en continu de lactones produites par voie microbiologique. Science des aliments option Génie des Procédés, Université de Bourgogne**:** 210.

Stepnowski, P. (2007). Potential Environmental Impact of Imidazolium Ionic Liquids. *Ionic Liquids IV*. Brennecke. Washington**:** p 10-20.

Steuer, B., Schulz, H., Lager, E. (2001). Classification and analysis of citrus oils by NIR spectroscopy. *Food Chemistry*. 72(1): 113-117.

Stuart, G., Lopes, D., Oliveira, J. (2001). Deterpenation of Brazilian Orange Peel Oil by Vacuum Distillation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 78(10): 1041-1044.

Troger, J., Lunkwitz, K., Grundke, K., Burger, W. (1998). Determination of the surface tension of microporous membranes using wetting kinetics measurements. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. 134(3): 299-304.

van der Lijn, J., Lifshitz, A. (1969). A chromatographic method for deterpenation of citrus essential oils. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. 2(2): 39-43.

van Eikeren, P., Brose, D. J., Roderick, J. (1990). Selective aqueous extraction of organics coupled with trapping by membrane separation US Pat. 5,041,227.

Vernhet, A., BellonFontaine, M. N., Brillouet, J. M., Roesink, E., Moutounet, M. (1997). Wetting properties of microfiltration membrane: Determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins. *Journal of Membrane Science*. 128(2): 163-174.

Verzera, A., Dugo, P., Mondello, L., Trozzi, A., Cotroneo, A. (1999). Extraction technology and lemon oil composition. *Italian Journal of Food Science*. 11(4): 361-370.

Verzera, A., Trozzi, A., Dugo, G., Di Bella, G., Cotroneo, A. (2004). Biological lemon and sweet orange essential oil composition. *Flavour and Fragrance Journal*. 19(6): 544-548.

Viladomat, F. G., Souchon, I., Pierre, F. X., Marin, M. (2006). Liquid-liquid and liquid-gas extraction of aroma compounds with hollow fibers. *Aiche Journal*. 52(6): 2079-2088.

Wilke, Chang (1987). The properties of gases and liquids, 4th edition, Reid, Prausnitz and Poling.

Yang, M. C., Cussler, E. L. (1986). Designing hollow-fiber contactors. *AIChE Journal*. 32(11): 1910-1916.

Yeh, H. M., Hsu, Y. S. (1999a). Analysis of membrane extraction through rectangular mass exchangers. *Chemical Engineering Science*. 54(7): 897-908.

Yeh, H. M., Peng, Y. Y., Chen, Y. K. (1999b). Solvent extraction through a double-pass parallel-plate membrane channel with recycle. *Journal of Membrane Science*. 163(2): 177-192.

Youn, I. J., Jeong, J., Kim, T., Lee, J. C. (1998). Light transmission study for determination of pore size distribution in microporous membranes. *Journal of Membrane Science*. 145(2): 265-269.

Yun, C. H., Prasad, R., Guha, A. K., Sirkar, K. K. (1993). Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 32(6): 1186-1195.

Yun, C. H., Prasad, R., Sirkar, K. K. (1992). Membrane solvent extraction removal of priority organic pollutants from aqueous waste streams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 31: 1709-1717.

Zeman, L. (1992). Characterization of Microfiltration Membranes by Image-Analysis of Electron-Micrographs .2. Functional and Morphological Parameters. *Journal of Membrane Science*. 71(3): 233-246.

Zeman, L., Denault, L. (1992). Characterization of Microfiltration Membranes by Image-Analysis of Electron-Micrographs .1. Method Development. *Journal of Membrane Science*. 71(3): 221-231.