



**HAL**  
open science

# Contribution des polyhydroxyalcanoates (PHA) dans l'élaboration de matériaux membranaires pour des séparations en phase liquide

Pacôme Tomietto

► **To cite this version:**

Pacôme Tomietto. Contribution des polyhydroxyalcanoates (PHA) dans l'élaboration de matériaux membranaires pour des séparations en phase liquide. Matériaux. Université Rennes 1, 2020. Français. NNT : 2020REN1S034 . tel-03118491

**HAL Id: tel-03118491**

**<https://theses.hal.science/tel-03118491>**

Submitted on 22 Jan 2021

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

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

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

**Pacôme TOMIETTO**

## **Contribution des polyhydroxyalcanoates (PHA) dans l'élaboration de matériaux membranaires pour des séparations en phase liquide**

**Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 15 Décembre 2020**

**Unité de recherche : Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), UMR CNRS 6226,  
Équipe Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP)**

### **Composition du Jury :**

Denis BOUYER, Professeur des Universités, Institut Européen des Membranes à Montpellier,  
Rapporteur

Valérie LANGLOIS, Professeure des Universités, Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est à Thiais,  
Rapporteuse

Alberto FIGOLI, Chercheur, Director of the Institute on Membrane Technology – National Research Council à Rende  
(Italie),  
Examineur

Sophie GUILLAUME, Directrice de Recherche, Institut des Sciences Chimiques de Rennes,  
Examinatrice

Stéphane MARAIS, Professeur des Universités, Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces à Mont Saint Aignan,  
Examineur

Lydie PAUGAM, Maître de Conférences, Institut des Sciences Chimiques de Rennes,  
Co-encadrante de thèse

Patrick LOULERGUE, Maître de Conférences, Institut des Sciences Chimiques de Rennes,  
Co-encadrant de thèse

Jean-Luc AUDIC, Maître de Conférences, Institut des Sciences Chimiques de Rennes.  
Directeur de thèse



## Remerciements

Ces trois années de thèse furent mémorables pour de nombreuses raisons mais surtout grâce à la rencontre et à la présence de différentes personnes. Ce paragraphe s'adresse donc à ces personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, contribué aux multiples bonnes choses qui me sont arrivées durant ces années.

Merci à **Patrick Louergue, Lydie Paugam et Jean-Luc Audic** de m'avoir encadré tout au long de ces travaux. Merci pour les conseils, merci de m'avoir fait confiance dès le début et merci de vous être rendus disponibles même dans les moments les plus chargés. Également, merci de m'avoir permis de participer à des congrès spécifiques, de m'investir personnellement au sein de l'unité et de donner des heures d'enseignement tout au long de ces trois années, à chaque fois dans le but d'enrichir mes compétences pour mon avenir professionnel. Enfin, merci de m'avoir répété « Le travail ça paye » et « Courage ! c'est la dernière ligne droite » durant toutes les périodes d'écriture. Je ne sais pas si cela a changé quelque chose sur le moment mais ce qui est sûr c'est que je vais me souvenir de ces paroles.

Merci aux différents membres du jury, **Denis Bouyer, Valérie Langlois, Alberto Figoli, Sophie Guillaume et Stéphane Marais**, d'avoir accepté d'évaluer ces travaux. Merci à **Julien Gigault et Sandrine Cammas Marion** d'avoir participé à mon comité de suivi individuel.

Merci à toute l'équipe du Dr. Alberto Figoli, directeur du laboratoire ITM-CNR (Rende, Italie), dont **Francesco Galiano et Francesca Russo**, de m'avoir accueilli chaleureusement au sein de leur laboratoire pendant 5 mois. Je n'oublierai pas les shooter de café corsé après le déjeuner, la multitude de lieux touristiques magnifiques et ma première expérience d'un tremblement de terre. Tout ce séjour fût riche en émotions.

Merci à **Rennes Métropole** pour la bourse qui m'a été octroyée et grâce à laquelle j'ai pu effectuer ma mobilité en Italie.

Merci à tous **les membres l'équipe CIP** qui m'ont permis d'effectuer l'ensemble de mes travaux dans des conditions optimales.

Merci à **Maëwenn et Darcio** pour leur excellent travail fourni dans le cadre de leurs projets d'étude.

Merci à la communauté de **CrossFit Korrigan** pour tout le temps passé dans la sueur et la bonne humeur. Parce qu'avoir des gros diplômes c'est bien mais avoir des gros muscles c'est pas mal non plus.

Merci à l'ensemble de mes collègues et amis, **Simon, Kheir-eddine, Lucie, Romain, Antoine, Omar, Marion, Fadwa, Delphine, Jennifer, Camille, Youcef, Elena, Julie, Nacer**. Il y aura eu de nombreux-ses heures de travail, repas, soirées, apéros, après-midis, matinées, concerts et autres évènements passés ensemble. J'aimerais adresser une mention toute particulière à Simon avec qui cela a été un réel plaisir de partager les années d'école d'ingénieur mais aussi ces années de thèse. Je garderai d'excellents souvenirs de nos blagues, parfois nulles mais toujours aussi divertissantes. Puis merci à toutes les autres personnes avec qui j'ai pu partager de bons moments pendant ces trois ans et qui, je l'espère, ne m'en voudrons pas de ne pas les avoir citées.

Merci à mes amis qui n'ont pas forcément de liens avec ces travaux de thèse mais qui m'ont tout de même forcé à les mentionner dans les remerciements, notamment **Anna, Fannie et Louise**.

Merci à **mon père, ma mère et ma sœur** d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance, cela a rendu cette journée encore plus inoubliable. Un grand bravo à eux d'avoir tenu en place pendant ces 3 heures de présentation et de discussions.

Plus que tout, mille mercis à **Zelia** de m'avoir soutenu du début à la fin de cette thèse et de m'accompagner avec amour dans la vie de tous les jours.

Enfin, merci à **toi** d'avoir lu jusque-là. Désormais il ne te reste que 250 pages pour connaître l'ensemble de mes travaux de thèse.



## Publications et Communications scientifiques

### Articles dans des revues internationales à comité de lecture

*New biobased polyhydroxyalkanoate (PHA) membranes: structure/performances relationship.*  
Separation and Purification Technology. 252 (2020) 117419.  
P. Tomietto, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.

*Polyhydroxyalkanoate (PHA) based microfiltration membranes: tailoring the structure by the non-solvent induced phase separation (NIPS) process.*  
Polymer. 204 (2020) 122813.  
P. Tomietto, M. Carré, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.

*Sustainable fabrication of biobased membranes. Combining a polyhydroxyalkanoate (PHA) as biomaterial and Cyrene™ as green solvent.* (Titre provisoire)  
(en cours de rédaction)  
P. Tomietto, S. Russo, S. Salerno, F. Galiano, L. De Bartolo, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic, A. Figoli.

### Chapitre d'ouvrage

*Polyhydroxyalkanoates (PHAs) for the fabrication of filtration membranes.*  
P. Tomietto, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.  
Dans : Z. Zhang, W. Zhang, M. M. Chehimi (eds), Membrane Technology Enhancement for Environmental Protection and Sustainable Industrial Growth, Springer, Chapter 11, 2021.

### Participation à des congrès internationaux

*Structure/performances relationship of new biobased polyhydroxyalkanoate (PHA) membranes.*  
P. Tomietto, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.  
12th international congress on membranes and membrane processes (ICOM) à Londres, Angleterre.  
7 – 11 Décembre 2020.  
Présentation orale (keynote)

*Development of a sustainable membrane fabrication process using biobased materials.*  
P. Tomietto, F. Russo, F. Galiano, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic, A. Figoli.  
12th international congress on membranes and membrane processes (ICOM) à Londres, Angleterre.  
7 – 11 Décembre 2020.  
Présentation poster

*Preparation and properties of novel hybrid organic-inorganic membranes doped with rare earth metal oxides.*  
W. Kujawski, P. Loulergue, J. Kujawa, A. Szymczyk, G. Li, P. Tomietto.  
MELPRO 2020 à Prague, République Tchèque. 8 – 11 Novembre 2020.  
Présentation orale (keynote)

*Toward bio-alternatives for membrane filtration materials. Case of Polyhydroxyalkanoates (PHA).*  
P. Tomietto, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.

Conference on applications of multiscale approaches in environmental chemistry (AMARE) à Rennes, France. 23 – 25 Avril 2019.

Présentation orale

*PHAs polymers for the development of new membrane materials with controlled structure.*

P. Tomietto, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.

Euromembrane conference à Valence, Espagne. 9 – 13 Juillet 2018.

Présentation poster

### **Participation à des congrès nationaux**

*Les polyhydroxyalcanoates (PHA) : nouveaux biomatériaux prometteurs pour la synthèse de membranes de filtration.*

P. Tomietto, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.

7<sup>ème</sup> édition de Polymerix, Biopolymère : sources et applications, à Rennes. 2 – 3 Juillet 2019.

*Membranes en PHA : influence des propriétés structurales et physico-chimiques sur les performances en filtration.*

P. Tomietto, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.

Journées annuelles du Groupe Français des Polymères section Grand Ouest, à Orléans. 23 – 24 Mai 2019.

*Développement de nouveaux matériaux membranaires à base de polyhydroxyalcanoates.*

P. Tomietto, P. Loulergue, L. Paugam, J.-L. Audic.

Journées annuelles du Groupe Français des Polymères section Grand Ouest, au Mans. 24 – 25 Mai 2018.

### **Autres communications orales scientifiques**

*Tailored performances of innovative biobased filtration membranes through polymeric solutions formulation.*

Journée des doctorants de l'ISCR, à Rennes. 2019.

2<sup>ème</sup> prix de la meilleure communication.

### **Médiation scientifique**

Réalisation d'un court métrage de médiation scientifique dans le cadre du festival Sciences en Cour(t)s, à Rennes.

2018.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>13</b>
<b>I Etude bibliographique</b>	<b>19</b>
<b>I.1 Les technologies membranaires</b>	<b>22</b>
I.1.1 Généralités	22
I.1.2 Procédés de fabrication et structures membranaires	31
I.1.2.1 Théorie de l'inversion de phase	32
I.1.2.2 Inversion de phase : Influence des paramètres de fabrication sur la microstructure	39
I.1.2.2.1 Inversion de phase par ajout d'un non-solvant en phase liquide (NIPS-WIPS)	40
I.1.2.2.2 Inversion de phase par ajout d'un non-solvant en phase gazeuse (NIPS-VIPS)	53
I.1.2.2.3 Inversion de phase par évaporation du solvant (EIPS)	55
I.1.2.2.4 Inversion de phase par variation de la température (TIPS)	56
I.1.2.2.5 Panorama des techniques	58
<b>I.2 Vers des membranes plus durables</b>	<b>60</b>
I.2.1 Membranes en biopolymères	61
I.2.2 Utilisation de solvants verts	66
<b>I.3 Les polyhydroxyalcanoates (PHA)</b>	<b>74</b>
I.3.1 Propriétés et applications	74
I.3.2 Amélioration des propriétés mécaniques des PHA	79
I.3.3 Mise en œuvre de PHA par inversion de phase	82
I.3.4 Performances de séparation des membranes en PHA	86
<b>I.4 Conclusion</b>	<b>90</b>
<b>II Matériels et Méthodes</b>	<b>91</b>
<b>II.1 Produits chimiques</b>	<b>93</b>
<b>II.2 Détermination des paramètres de solubilité du polymère</b>	<b>95</b>
<b>II.3 Caractérisation du P(3HB3HV)</b>	<b>98</b>
II.3.1 Masse molaire	98
II.3.2 Teneur en co-monomère	99
II.3.2.1 Propanolyse – Chromatographie gazeuse	99
II.3.2.2 Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H	99
II.3.3 Cristallinité	100
II.3.4 Résistance thermique	100
II.3.5 Transition vitreuse	100
<b>II.4 Fabrication des membranes</b>	<b>100</b>
<b>II.5 Caractérisation des membranes</b>	<b>102</b>
II.5.1 Microstructure	102
II.5.1.1 Microscopie électronique à balayage	102
II.5.1.2 Porosimétrie par intrusion de mercure	102
II.5.1.3 Porosité de surface par analyse d'image	102
II.5.1.4 Porosité par la méthode gravimétrique	103
II.5.2 Propriétés mécaniques	103
II.5.3 Chimie du matériau	104
II.5.4 Dégradabilité	104
II.5.5 Evaluation des performances de séparation des membranes	104
II.5.5.1 Membranes poreuses – Conditionnement et perméance	104

II.5.5.2	Membranes poreuses – Rétention en bactéries .....	106
II.5.5.3	Membranes poreuses – Rétention d’une argile en dispersion.....	107
II.5.5.4	Membranes denses – Pervaporation du mélange MeOH/MTBE .....	107
<b>III</b>	<b><i>Etude du système polymère/solvant</i></b> .....	<b>109</b>
<b>III.1</b>	<b>Caractérisation du P(3HB3HV)</b> .....	<b>112</b>
III.1.1	Analyses moléculaires.....	112
III.1.2	Analyses thermiques.....	117
<b>III.2</b>	<b>Choix des solvants de mise en œuvre</b> .....	<b>120</b>
III.2.1	Solvants communs à la fabrication de membranes .....	120
III.2.2	Solvants verts.....	123
<b>III.3</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>127</b>
<b>IV</b>	<b><i>Fabrication de membranes par inversion de phase induite par évaporation du solvant (EIPS)</i></b> .....	<b>129</b>
<b>IV.1</b>	<b>Effet de la concentration en P(3HB3HV) sur la morphologie et les performances des membranes</b> .....	<b>132</b>
<b>IV.2</b>	<b>Effet de la nature et de la concentration en additif dans le collodion</b> .....	<b>133</b>
IV.2.1	Effet de la PVP.....	133
IV.2.2	Effet du PEG .....	140
IV.2.2.1	Effet de la masse molaire du PEG sur la porosité membranaire .....	140
IV.2.2.2	Effet de la concentration .....	143
<b>IV.3</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>149</b>
<b>V</b>	<b><i>Fabrication de membranes par inversion de phase induite par addition d’un non-solvant (NIPS-WIPS)</i></b> .....	<b>151</b>
<b>V.1</b>	<b>Membranes fabriquées en utilisant la NMP</b> .....	<b>154</b>
V.1.1	Effet de la concentration en polymère sur la morphologie membranaire .....	154
V.1.1.1	Membranes non supportées .....	154
V.1.1.2	Membranes supportées .....	159
V.1.2	Effets des additifs sur les morphologies et performances membranaires.....	160
<b>V.2</b>	<b>Le Cyrène™ comme solvant vert biosourcé dans la fabrication de membranes en PHA</b> .	<b>168</b>
V.2.1	Influence des paramètres du procédé .....	168
V.2.2	Influence de la composition du collodion .....	173
V.2.2.1	Nature de l’additif .....	173
V.2.2.2	Influence de la concentration en polymère et en additifs. ....	176
V.2.2.3	Rôle des masses molaires .....	179
<b>V.3</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>183</b>
<b>VI</b>	<b><i>Potentiel des membranes en PHA</i></b> .....	<b>185</b>
<b>VI.1</b>	<b>Comparatif des techniques de mise en œuvre des membranes en PHA</b> .....	<b>188</b>
<b>VI.2</b>	<b>Pervaporation d’un mélange organique</b> .....	<b>195</b>
<b>VI.3</b>	<b>Dégradabilité des membranes en milieux aqueux</b> .....	<b>204</b>
<b>VI.4</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>210</b>
	<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b> .....	<b>211</b>

<i>Références</i>	<u>217</u>
<i>Annexes</i>	<u>249</u>



## Abréviations et symboles

### *Abréviations*

AC	Acétate de cellulose
AL	Acide laurique
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde d'aluminium
AS	Acide stéarique
BSA	Albumine de sérum bovin
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré
CHCl <sub>3</sub>	Chloroforme
CMR	Cancérogène, Mutagène ou Toxique pour la reproduction
COV	Composé organique volatil
DBP	Phtalate de dibutyle
DM	Distillation membranaire
DMAc	Diméthylacétamide
DMF	N, N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMTA	Analyse thermomécanique dynamique
DOP	Phtalate de dioctyle
DSC	Analyse enthalpique différentielle
<i>E. Coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EG	Ethylène glycol
EIPS	Inversion de phase induite par évaporation du solvant
EtOH	Ethanol
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GS	Séparation de gaz
HBE	Huile de brocoli époxydée
HCl	Acide chlorhydrique
HSP	Paramètres de solubilité de Hansen
LiCl	Chlorure de lithium
L-L	Liquide-Liquide
MEB	Microscopie électronique à balayage
MeOH	Méthanol
MF	Microfiltration
MRD	Solution de diluant à récupération maximale
MTBE	Méthyl <i>tert</i> -butyl éther
NC	Nucléation Croissance
NF	Nanofiltration
NIPS	Inversion de phase induite par addition d'un non-solvant
NIPS-VIPS	Inversion de phase induite par addition d'un non-solvant en phase gazeuse
NIPS-WIPS	Inversion de phase induite par addition d'un non-solvant en phase liquide
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
OI	Osmose inverse
PA	Polyamide
PAN	Polyacrylonitrile
PBAT	Poly(butylène adipate-co-téréphtalate)
PBS	Poly(butylène succinate)
PC	Polycarbonate
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PEEK	Polyétheréthercétone

### *Abréviations*

PEF	Poly(éthylène furanoate)
PEG	Poly(éthylène glycol)
PES	Polyéthersulfone
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PHA	Polyhydroxyalcanoate
PLA	Poly(acide lactique)
PP	Polypropylène
PSf	Polysulfone
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTT	Poly(téréphtalate de triméthylène)
PV	Pervaporation
PVA	Alcool polyvinylique
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène)
PVP	Polyvinylpyrrolidone
P(3HB)	Poly(3-hydroxybutyrate)
P(3HB3HV)	Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvaléate)
P(3HB3HHx)	Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)
P(3HB4HB)	Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)
RMN <sup>1</sup> H	Résonance magnétique nucléaire du proton
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
S-L	Solide-Liquide
TEP	Phosphate de triéthyle
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane
TIPS	Inversion de phase induite par changement de la température
TTC	Chlorure de triphényltétrazolium
UF	Ultrafiltration
γ-VL	γ-Valérolactone
γ-BL	γ-Butyrolactone

### *Symboles*

$m\%$	Pourcentage massique
$vol\%$	Pourcentage volumique
T	Température
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_f$	Température de fusion
$T_c$	Température de cristallisation
$T_{\text{ébullition}}$	Température d'ébullition
$\chi_c$	Taux de cristallinité
$M_w$	Masse molaire
$\Delta G_m$	Enthalpie libre de mélange (ou énergie libre de Gibbs)
$\Delta H_m$	Enthalpie de mélange
$\Delta H_f$	Enthalpie de fusion
$\Delta S_m$	Entropie de mélange
R	Constante des gaz parfaits
$N_s$	Nombre de moles de solvant
$N_p$	Nombre de moles de polymère
$\phi_s$	Fraction volumique du solvant
$\phi_p$	Fraction volumique du polymère
$\chi_{sp}$	Paramètre de Flory

### *Symboles*

$\delta_t$	Paramètre de Hildebrand
$\delta_d$	Paramètre de Hansen lié aux forces dispersives (forces de London)
$\delta_p$	Paramètre de Hansen lié aux interactions polaires (forces de Keesom)
$\delta_h$	Paramètre de Hansen lié aux interactions dues aux liaisons hydrogène
$D_{sp}$	Distance entre les paramètres de Hansen du solvant et du polymère
pH	Potentiel hydrogène
$\alpha$	Sélectivité
j	Flux total
$j_n$	Flux total normalisé avec l'épaisseur
$V_m$	Volume molaire
$\rho$	Masse volumique
$\varnothing$	Dispersité
D	Diamètre
P	Pression
PTM	Pression transmembranaire
m	Masse
v	Volume
S	Surface
L	Longueur
$\Delta L$	Différence de longueur
F	Force
C	Concentration
$\gamma$	Tension superficielle
$\theta$	Angle de contact
$\varepsilon$	Déformation
$\sigma$	Contrainte
$L_p$	Perméance à l'eau
Q	Flux à l'eau
Rét	Taux de rétention
t	Temps
A	Aire
I	Intégrale
Tan $\delta$	Facteur de perte
$\eta$	Viscosité



## Introduction générale



Les technologies membranaires sont utilisées comme procédés de séparation dans de nombreux secteurs, tels que le traitement de l'eau ou dans les industries agroalimentaires et pharmaceutiques [1–3]. L'un des intérêts majeurs de ces technologies membranaires réside dans leur faible consommation énergétique vis-à-vis des technologies de séparation concurrentes et notamment les procédés thermiques tels que la distillation, l'évaporation ou encore le séchage. Ainsi, un procédé membranaire peut réduire jusqu'à 90 % la consommation énergétique par rapport à un procédé de distillation [4]. Cette économie d'énergie peut engendrer une diminution des coûts non négligeable, notamment dans l'industrie chimique où les étapes de séparation comptent pour 40 % à 90 % des frais de production [5]. De plus, les technologies membranaires ont l'avantage d'être des systèmes compacts, modulables, qui ne requièrent pas l'utilisation de produits chimiques supplémentaires (excepté durant les phases de nettoyage) et qui peuvent être mis à l'échelle du procédé de manière simplifiée [6–8].

Dans le cas de la filtration membranaire en phase liquide, ces technologies fonctionnent grâce à une membrane agissant comme barrière sélective au transfert des composés de la solution à filtrer, sous l'effet d'une différence de force motrice exercée de part et d'autre de la membrane. Ce sont les propriétés physiques et chimiques, dépendant notamment de la nature du matériau, qui régissent les performances de séparation de la membrane. Ainsi, le développement des matériaux polymères, de 1850 à nos jours, a fortement contribué à l'évolution des procédés membranaires. Aujourd'hui, 95 % du marché industriel des procédés membranaires met en jeu des membranes en polymère [9].

Cependant, l'usage de ces polymères, souvent issus de ressources fossiles et difficilement dégradables après utilisation, pose un problème d'ordre environnemental. En effet, de manière plus générale, ces polymères, qui constituent les matières plastiques du quotidien, contribuent à l'épuisement des ressources non renouvelables de la planète tout en engendrant une pollution de l'environnement après usage. Ainsi, la production des matières plastiques compte pour 6 % de la consommation du pétrole (2014) mais, avec l'augmentation constante de ce marché, cette part pourrait atteindre 20 % d'ici 2050 [10]. Par ailleurs, la fin de vie de ces plastiques, produits en très grande quantité, est souvent mal gérée par l'Homme et conduit à leur transfert dans les environnements naturels [10]. Par exemple, 2,41 millions de tonnes de plastiques pénètrent dans les mers et océans chaque année [11], ce qui a pour conséquence de nuire à plus de 250 espèces marines [12].

En réponse aux problèmes environnementaux liés à l'usage de ces polymères conventionnels, de nouvelles réglementations apparaissent afin de limiter leur consommation et de mieux contrôler leur fin de vie [13,14]. Une des solutions consiste à utiliser des biopolymères en substitution partielle ou totale des polymères conventionnels. Contrairement aux plastiques pétrosourcés, les biopolymères peuvent être issus de ressources renouvelables et être biodégradables, ce qui permet de réduire l'impact environnemental du matériau [15,16]. Les biopolymères sont désormais de plus en plus utilisés dans de nombreux secteurs, notamment pour l'emballage où les produits ont une courte durée de vie, mais aussi pour le textile, l'automobile ou l'électronique où les produits ont une durée de vie nettement plus longue [17]. Les technologies membranaires ne font pas exception à cette transition et plusieurs études se sont récemment portées sur l'utilisation de biopolymères pour le développement de membranes de filtration [6,18].

C'est dans ce contexte et dans le but de développer des membranes à base de biopolymères, que ces travaux de thèse s'inscrivent. Une analyse bibliographique approfondie a montré que différents biopolymères pouvaient être utilisés pour la fabrication de membranes, tels que le poly(acide

lactique) (PLA), le polybutylène succinate (PBS), les polyhydroxyalcanoates (PHA) et autres. Finalement, le choix s'est porté sur la famille des PHA. Ce sont des biopolyesters biosourcés et biodégradables obtenus par fermentation bactérienne. Les PHA possèdent des propriétés physico-chimiques très variées en fonction de leur composition chimique [19,20]. Par exemple, les propriétés mécaniques et la cristallinité du matériau varient en fonction de la présence de co-monomères. Ils peuvent être mis en œuvre par des techniques comparables à l'inversion de phase et sont résistants à la plupart des solvants organiques. Par ailleurs, l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes a, depuis 10 ans, été impliquée dans différents projets visant à la transposition de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote semi-industrielle (30 m<sup>3</sup>) de la production de PHA par fermentation d'effluents de l'industrie agroalimentaire à partir de bactéries marines, confortant ce choix.

Pour fabriquer ces membranes en PHA, la technique de l'inversion de phase a été utilisée. Cette technique de fabrication, développée par S. Loeb et S. Sourirajan dans les années 1960 [21], fût une avancée majeure pour l'industrialisation des membranes à grande échelle et reste aujourd'hui l'une des techniques de fabrication des membranes poreuses les plus employées [22,23]. Cette méthode permet notamment de mettre en œuvre, de manière relativement simple, des membranes aux structures et performances contrôlées pouvant convenir à de nombreuses applications.

Ce procédé de fabrication comprend, dans un premier temps, une étape de solubilisation du polymère dans un solvant. Cependant, les PHA ont la particularité d'être faiblement solubles dans la plupart des solvants organiques [24], limitant ainsi les possibilités de fabrication et constituant un verrou lors de cette étude. Or, lors de la fabrication par inversion de phase, le choix du solvant est déterminant sur l'obtention de la structure finale de la membrane et de ses performances [23,25]. Pour les PHA, les solvants chlorés (chloroforme, dichlorométhane) sont les seuls très bons solvants connus. Par conséquent, dans un premier temps, c'est ce type de solvant qui a été utilisé, dans le but de démontrer qu'il était possible de fabriquer des membranes à partir d'un PHA disponible commercialement et en grande quantité. Par la suite, différentes alternatives, moins toxiques et plus respectueuses de l'environnement ont été considérées. Ainsi, dans le but de développer un procédé de fabrication plus durable, l'usage de solvants verts, parfois biosourcés, a également été étudié [18,26]. Pour les différents solvants, les voies possibles pour l'inversion de phase du PHA sélectionné ont été considérées.

Ainsi, 3 solvants ont été sélectionnés et étudiés (chloroforme, N-méthyl-2-pyrrolidone et Cyrène™), chacun étant associé à une technique d'inversion de phase bien précise. Des membranes en PHA ont alors été fabriquées par inversion de phase induite par évaporation du solvant (*evaporation induced phase separation*, EIPS) ainsi que par inversion de phase induite par ajout d'un non-solvant (*non-solvent induced phase separation*, NIPS). Pour chacune de ces méthodes, et afin d'optimiser les structures et les performances membranaires recherchées, différents paramètres de mise en œuvre ont été étudiés, incluant la composition de la solution de polymère initiale (collodion) et les conditions opératoires du procédé. Une attention particulière a été portée à la formulation du collodion et à l'utilisation d'additifs plastifiants et/ou porogène dans le but d'optimiser les performances des membranes. Les performances de ces dernières ont été évaluées en fonction de leur aptitude à filtrer des particules en suspension (pour les membranes poreuses) ou grâce à la réalisation de tests de pervaporation (pour les membranes denses).

Finalement, une étude comparative des membranes obtenues par les différentes techniques de mise en œuvre est présentée. Une réflexion et des premiers éléments de réponses sont également apportés au sujet de la stabilité de ces membranes en conditions d'usage.

Par ailleurs, il est à noter que ces travaux ont, pour partie, été réalisés en collaboration avec l'équipe du Dr. Alberto Figoli de l'ITM-CNR (*Institute for Membrane Technology – National Research Council*) en Italie (Rende). Ainsi, l'étude de la fabrication des membranes en utilisant un solvant vert a été réalisée au sein du laboratoire ITM-CNR dans le cadre d'un séjour de 5 mois. L'ensemble des autres travaux a été mené à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) au sein de l'Université de Rennes 1 et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR).



## I Etude bibliographique



Afin de contextualiser ces travaux de recherche, l'étude bibliographique abordera dans un premier temps des notions générales sur les technologies membranaires actuelles et plus spécifiquement sur les membranes, les matériaux qui les composent, leurs structures et leurs méthodes de fabrication. La méthode de fabrication par le procédé d'inversion de phase sera tout particulièrement développée. Les différentes voies de mise en œuvre pour des membranes plus durables seront ensuite détaillées et l'utilisation de biopolymères et de solvants verts dans ce contexte sera particulièrement développé. Enfin, dans une dernière partie, l'étude bibliographique se focalisera sur les polyhydroxyalcanoates (PHA) qui, comme il le sera démontré, constituent une famille de biopolymères attractifs pour la fabrication de membranes. Les propriétés et applications actuelles des PHA seront passées en revue avant de centrer la discussion sur leur mise en œuvre par inversion de phase.

## I.1 Les technologies membranaires

### I.1.1 Généralités

Le fonctionnement des technologies membranaires repose sur l'utilisation de membranes. La membrane est définie comme une barrière sélective entre deux milieux qui permet, par le biais d'une force motrice, de séparer ou de concentrer des composés issus d'un mélange [27]. Les composés qui passent au travers de la membrane constituent le perméat et ceux qui sont retenus correspondent au rétentat.

Ces technologies ont l'avantage de pouvoir être appliquées à tous types de mélanges, homogènes ou hétérogènes, impliquant des composés en phase solide, liquide ou gazeuse. Les membranes fabriquées dans le cadre de cette thèse seront testées pour la séparation de mélanges liquides. C'est pourquoi, dans cette partie, seules les généralités liées à la séparation de matrices liquides seront abordées.

Les avantages majeurs de ces procédés, comparés à des techniques de séparation telles que la distillation, l'extraction liquide-liquide ou la précipitation, résident dans leur faible coût énergétique, la possibilité d'avoir des systèmes compacts, la possibilité de travailler sans produits chimiques supplémentaires et une mise à l'échelle simplifiée [6–8]. Ainsi, la combinaison de ces différents facteurs peut réduire de manière importante le coût de fonctionnement du procédé. Par exemple, la production d'eau potable à partir d'eaux salées peut coûter 0,65 €.m<sup>-3</sup> par traitement membranaire (osmose inverse) contre 0,70-0,92 €.m<sup>-3</sup> avec des procédés de distillation [28].

Les procédés de séparation à membrane peuvent être classés en fonction de leur force motrice ou des composés qu'ils sont capables de séparer. Le Tableau 1 mentionne les différentes forces motrices à l'origine du processus de séparation et les associe aux techniques de séparation existantes.

**Tableau 1 : Les procédés membranaires, pour la séparation de phases liquides, associés à leurs forces motrices.**

Nature de la force motrice	Technique
Différence de pression	Microfiltration
	Ultrafiltration
	Nanofiltration
	Osmose inverse
Différence de concentration	Pervaporation
	Osmose directe
	Dialyse
Différence de température	Distillation membranaire
	Thermopervaporation
Différence de potentiel électrique	Electrodialyse

Les procédés baromembranaires, dont le flux de perméat est relié à la différence de pression transmembranaire, font référence aux procédés industriels les plus couramment utilisés, dont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). La pervaporation, l'osmose directe et la dialyse font partie des procédés dont la force motrice est due à une différence de concentration. Dans les procédés basés sur des différences de température, le transfert s'effectue grâce à une différence de pression de vapeur entre les deux côtés de la membrane, ce qui est le cas de la distillation membranaire et de la thermopervaporation [29]. Enfin, une différence de potentiel électrique peut être appliquée de part et d'autre de la membrane afin de transférer des espèces chargées, c'est le cas de l'électrodialyse. Pour ces travaux de thèse, seul des tests en systèmes

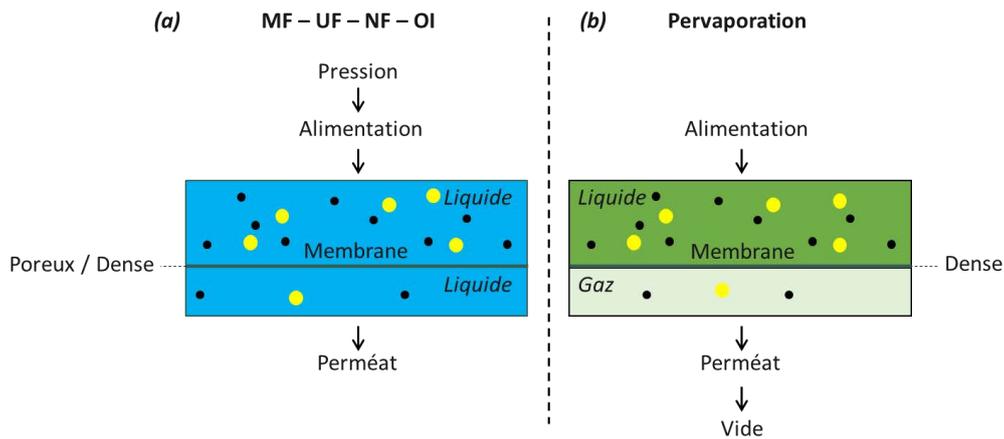
baromembranaires et pervaporation seront effectués. Ce choix d'applications se justifiera par la suite par les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des membranes obtenues.

Les systèmes de séparation baromembranaires n'impliquent pas de changement de phase (Figure 1a). La nature de la couche supérieure qui est en contact avec l'alimentation et qui dicte majoritairement les performances membranaires, couche sélective, change en fonction du procédé concerné et peut être dense ou poreuse. Les membranes d'osmose inverse (OI) ont une couche sélective dense tandis que les membranes de nanofiltration (NF) d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) ont des couches poreuses.

Lorsque la membrane est dense, le mécanisme de séparation des espèces est celui de solution-diffusion. Ce mécanisme de séparation comporte trois étapes (i) la sorption des espèces à l'interface liquide/membrane (ii) la diffusion des espèces dans la membrane (iii) la désorption des espèces à l'interface membrane/perméat. Le passage et la séparation de ces espèces est régie par leurs affinités respectives avec le matériau membranaire et leurs vitesses de diffusion au travers. En d'autres termes, plus une espèce a d'affinité avec le matériau membranaire, plus elle sera transférée facilement. Cela s'applique par exemple à l'eau qui diffuse d'autant plus rapidement que la membrane est hydrophile, ce qui peut améliorer la perméance pour les applications en traitement de l'eau.

Pour les membranes poreuses en revanche, la rétention s'effectue principalement par un mécanisme de tamisage, c'est-à-dire que les molécules ou particules sont d'autant plus retenues qu'elles sont grosses par rapport à la taille des pores. Des bactéries ou protéines dans l'eau seront par exemple davantage retenues par rapport aux sels dissous et petites molécules organiques. La plupart du temps, des effets non-négligeables de charges s'ajoutent à ces deux mécanismes [22]. Par exemple, un matériau membranaire chargé négativement aura une meilleure capacité de rétention sur les solutés anioniques du fait des répulsions électrostatiques [22]. En somme, la séparation des espèces est régie soit par leurs affinités respectives avec le matériau membranaire, soit par leurs tailles, soit par les deux. De ce fait, la nature du matériau tout comme sa structure joueront un rôle prépondérant sur les performances de la membrane.

A la différence des procédés baromembranaires, la pervaporation implique un changement d'état, par vaporisation, des espèces transférées (Figure 1b). La séparation se fait au travers d'une structure dense et le transfert de matière repose sur le mécanisme de solution-diffusion. La pervaporation est utilisée pour la déshydratation de solvants, l'extraction de composés organiques de l'eau ou pour la séparation de mélanges entièrement organiques [30,31]. Historiquement, elle fut utilisée industriellement pour la première fois en 1982 pour la déshydratation de l'éthanol [31]. Cette technique permet de séparer des mélanges hydroorganiques et entièrement organiques. Aujourd'hui, la pervaporation trouve son intérêt dans la séparation de mélanges azéotropiques où la distillation seule n'est pas optimale et requiert l'addition de corps tiers [31]. C'est notamment le cas lors de la déshydratation de l'éthanol, la déshydratation de l'isopropanol ou la purification du carbonate de diméthyle. Pour prendre le cas de la déshydratation de l'éthanol, un procédé qui inclut une étape de pervaporation pourra produire de l'éthanol à 99,7-99,95 % avec une économie d'environ 60 % sur les coûts opératoires par rapport à un procédé de distillation seule [31].



**Figure 1 : Principe de fonctionnement des membranes (a) baromembranaires en comparaison avec (b) un système de pervaporation sous vide. MF : Microfiltration ; UF : Ultrafiltration ; NF : Nanofiltration ; OI : Osmose inverse.**

Les critères de performance de base des membranes se calculent différemment pour la pervaporation et pour les systèmes baromembranaires. Ils ont néanmoins en commun de se baser sur le flux du perméat ainsi que sur les concentrations dans l'alimentation et dans le perméat. Le taux de rétention et la perméance correspondent aux deux paramètres majeurs de performance pour les systèmes baromembranaires. Le taux de rétention correspond à la capacité de la membrane à retenir un composé ciblé. Plus le taux de rétention est élevé, plus le composé est retenu par la membrane. La perméance correspond, à une température donnée, au débit de perméat divisé par la pression transmembranaire. Pour la pervaporation, les deux principaux paramètres de performance mesurés lors de ces travaux sont la sélectivité et le flux. La sélectivité caractérise la capacité d'une membrane à séparer un composé par rapport à un autre et se réfère au composé préférentiellement transféré [31]. Par exemple, dans le cas de la déshydratation des alcools, ce paramètre quantifie la capacité à déshydrater l'alcool par passage de l'eau préférentiellement à l'alcool, au travers d'une membrane hydrophile. Le flux est lui relatif au flux de perméat à une pression et à une température donnée. Néanmoins, la stabilité et durabilité de ces performances sont aussi des paramètres essentiels à prendre en compte. Des effets de polarisation de concentration, de colmatage ou de modification des propriétés des matériaux au cours du temps (tels que la dégradation ou la plastification du matériau) peuvent, par exemple, affecter les performances au fur et à mesure de la filtration [31–33].

Concernant les procédés baromembranaires cités dans le Tableau 1, ils peuvent être classés selon la nature et la taille des composés qu'ils sont capables de retenir. Pour quantifier cela, les fabricants de membranes utilisent la notion de seuil de coupure qui définit la masse molaire minimale, souvent en Dalton, d'un soluté test retenu à 90 % par la membrane [34]. La Figure 2 illustre cette classification et associe les procédés à quelques applications couramment rencontrées. De la séparation de solides en dispersion jusqu'aux ions en solution, les membranes sont désormais capables de répondre à une large gamme de besoins.

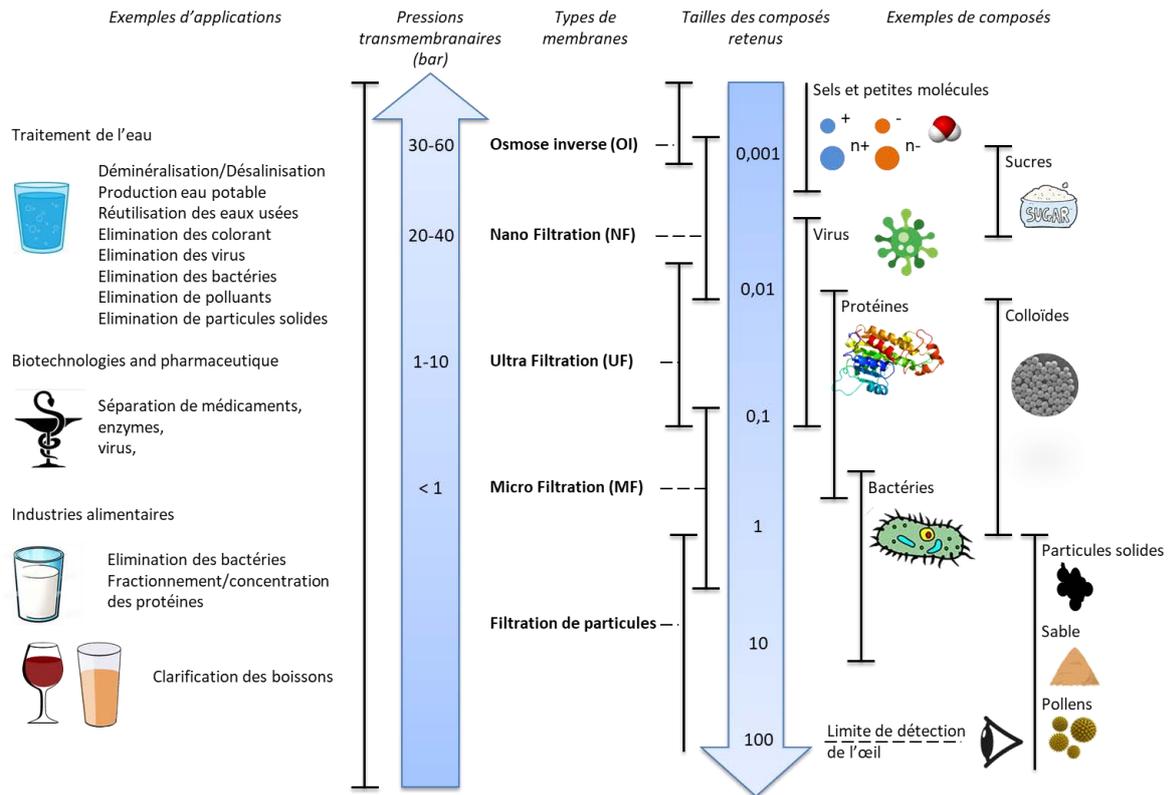


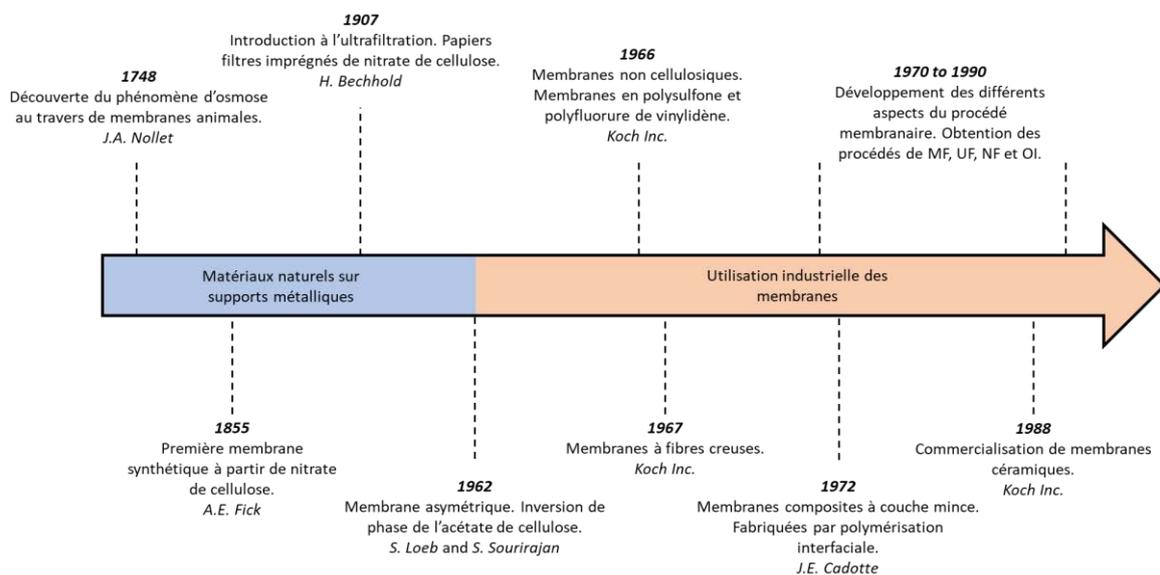
Figure 2 : Classification et exemples d'applications des technologies baromembranaires.

Dans cette figure, les domaines de filtration apparaissent, par ordre de taille décroissante des composés retenus. A mesure que la taille des composés à retenir se réduit, de la suspension de particules solides aux sels dissous, la taille des pores de la membrane diminue de la MF à la NF, en passant par l'UF, pour aller jusqu'aux couches denses des membranes d'OI. D'après la loi de Darcy qui décrit le débit d'un fluide traversant un milieu poreux comme étant proportionnel à la largeur des pores et à la différence de pression, si la taille des pores diminue alors la pression transmembranaire nécessaire au passage du perméat augmente [33,35]. C'est pour cette raison qu'en MF la pression transmembranaire est généralement inférieure à 1 bar tandis qu'en OI elle peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de bars.

Ces membranes sont particulièrement implantées dans le secteur du traitement de l'eau, que ce soit pour de la réutilisation d'eaux usées dans une filière industrielle ou pour la production d'eau potable [36]. Par exemple, environ 80 % des usines de dessalement ont recours à l'osmose inverse [8]. Ces technologies répondent au problème majeur actuel et en devenir de l'accès à l'eau potable pour tous. Néanmoins, les procédés membranaires sont aussi largement utilisés dans les industries des biotechnologies, de la pharmaceutique et de l'agroalimentaire [37,38]. Des membranes de microfiltration sont par exemple utilisées pour la stérilisation dans des procédés de fabrication de médicaments injectables ou de boissons alcoolisées. Dans le cas des boissons alcoolisées, cela permet également d'extraire les levures et donc de clarifier bières et vins [38].

Ces systèmes de séparation baromembranaire peuvent sembler simples mais sont en réalité relativement récents sur le plan industriel. En effet, pour que la filtration soit viable industriellement il faut que celle-ci soit économiquement compétitive par rapport aux autres procédés de séparation. La difficulté réside dans l'obtention d'une membrane présentant un bon compromis entre perméance

et taux de rétention, une bonne stabilité et qui puisse être fabriquée à grande échelle de manière reproductible [9,39]. La fabrication d'une telle membrane a notamment été possible grâce aux travaux de Loeb et Sourirajan qui développèrent dans les années 1960 une nouvelle méthode de fabrication dite d'inversion de phase [21]. Cette méthode, relativement simple à mettre en œuvre et qui sera détaillée dans la partie suivante, a permis de fabriquer une structure membranaire, asymétrique et sans défauts, à partir d'un seul matériau. Il devenait désormais possible de produire, à grande échelle, des membranes alliant une perméance et un taux de rétention satisfaisants, convenant ainsi aux exigences industrielles. Aujourd'hui, cette méthode de fabrication reste encore l'une des plus employées. Comme il le sera montré plus tard dans la partie I.3 et compte tenu du polymère sélectionné cette méthode de fabrication a été la seule envisageable pour ces travaux de thèse. En complément à ce saut technologique important permis par les travaux de Loeb et Sourirajan, la Figure 3 illustre chronologiquement quelques-unes des autres étapes majeures de développement qui ont mené aux technologies baromembranaires actuelles.



**Figure 3 : Historique des étapes importantes au développement des technologies de séparation membranaire. Créé à partir de [39–44].**

Cette frise chronologique montre qu'avant le développement de l'inversion de phase, les membranes n'étaient pas utilisées industriellement et l'alternative qui y ressemblait le plus consistait à utiliser des matériaux synthétiques, tels que la laine, le coton et la fibre de bois, et à les faire reposer sur un grillage métallique [44]. Cependant, avant cela, d'autres concepts en lien avec la filtration membranaire ont été découverts ou développés. C'est notamment le cas du phénomène d'osmose qui fut introduit par Nollet en 1748 suite à des expériences avec une vessie de porc [45]. L'osmose est le phénomène de diffusion du solvant au travers d'une membrane semi-perméable qui sépare deux solutions de concentrations différentes. Ce phénomène survient notamment lors de l'utilisation de membranes d'osmose inverse et lui a donné son nom. Fick, qui a introduit la loi de diffusion portant son nom, a développé en 1855 la première membrane synthétique en nitrocellulose [41]. En 1907, Bechhold a étudié les caractéristiques de membranes d'ultrafiltration fabriquées par imprégnation de papiers filtres avec une solution de nitrate de cellulose dans l'acide acétique [46,47]. Après les travaux de Loeb et Sourirajan dans les années 1960, l'utilisation industrielle des membranes a commencé. Il s'en est suivi divers développements comme l'utilisation de nouveaux polymères comme matériaux

membranaires en 1966 par l'entreprise Koch, ou la fabrication de membranes sous forme de fibres creuses en 1967 par la même entreprise. Quelques années plus tard, en 1988, Koch commercialisera également une membrane d'un nouveau genre réalisée à partir de céramique. Une autre avancée majeure a été la technique de polymérisation interfaciale développée par Cadotte en 1970 [48]. Cette technique permet de fabriquer des membranes composites à couche mince, combinant ainsi les propriétés de différents matériaux tout en gardant une fine couche sélective. En parallèle, entre les années 1970s et les années 1990s, les recherches ont avancé dans la synthèse des matériaux, l'optimisation des procédés de fabrication et la conception des modules, de manière à obtenir les procédés de MF, UF, NF et OI d'aujourd'hui [39,42].

Deux classes de matériaux existent aujourd'hui en filtration membranaire, les matériaux organiques et les matériaux inorganiques. Les matériaux organiques correspondent aux polymères organiques tandis que les matériaux inorganiques correspondent essentiellement aux céramiques. Les membranes polymères représentent 95 % du marché industriel [9]. Les travaux de cette thèse portant exclusivement sur ce type de matériau, la suite du chapitre n'abordera donc que les membranes polymères.

Les matériaux polymères aujourd'hui utilisés pour fabriquer des membranes sont très divers et répondent à une grande variété d'applications. Le Tableau 2 liste les polymères les plus couramment employés en fonction de leurs applications, de leurs propriétés, de leurs origines et de leurs fins de vie. Ces matériaux polymères, que l'on désigne généralement par le terme plus commun de plastiques, sont aujourd'hui omniprésents dans notre société. Ils sont constitués de macromolécules qui leur confèrent des caractéristiques bien particulières : large variété de propriétés thermo-mécaniques, légèreté et facilité de mise en forme [49,50]. Ils jouissent également d'un faible coût de production issu de plusieurs décennies d'optimisation des procédés de synthèse [51].

**Tableau 2 : Polymères couramment utilisés pour la production de membranes. OI : osmose inverse, NF : nanofiltration, UF : ultrafiltration, MF : microfiltration, DM : distillation sur membrane, GS : séparation de gaz PV : pervaporation. Réalisé à partir de [1,18,22,43].**

Polymère	Applications	Spécificité	Origine et fin de vie
Acétate de cellulose (AC)	NF, OI, UF, MF, GS	Facilement mis en œuvre Faible coût Hydrophile	Partiellement biosourcé / Non biodégradable
Polyamides	NF, OI	Tolérant au pH Stabilité thermique Bonnes propriétés mécaniques	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polyéthersulfone (PES)	UF, MF	Facilement mis en œuvre Tolérant au pH	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polysulfone (PSf)	UF, MF, GS	Stabilité thermique Bonnes propriétés mécaniques Résistant chimique	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polyfluorure de vinylidène (PVDF)	UF, MF, DM	Résistance chimique Stabilité thermique Bonnes propriétés mécaniques Hydrophobe	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polyacrylonitrile (PAN)	UF	Résistance chimique Stabilité thermique Elasticité	Pétrosourcé / Non biodégradable

Polymère	Applications	Spécificité	Origine et fin de vie
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	MF, DM, GS	Résistance chimique Stabilité thermique Bonnes propriétés mécaniques Hydrophobe	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polypropylène (PP)	MF, DM	Résistant aux solvant organiques Faible coût Bonnes propriétés mécaniques Résistance chimique	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polyéthylène (PE)	MF	Résistant aux solvant organiques Faible coût Bonnes propriétés mécaniques Résistance chimique	Pétrosourcé / Non biodégradable
Alcool polyvinylique (PVA)	PV	Facilement mis en œuvre Hydrophile	Pétrosourcé / Biodégradable
Polyimides	UF, GS	Facilement mis en œuvre Résistance chimique Stabilité thermique	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polyétheréthercétone (PEEK)	NF, MF	Résistance chimique Stabilité thermique Bonnes propriétés mécaniques	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polydiméthylsiloxane (PDMS)	NF, GS, PV	Stable à l'oxydation Bonne perméance aux gaz Stabilité thermique Hydrophobe	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polycarbonate (PC)	MF	Résistance chimique Stabilité thermique Bonnes propriétés mécaniques Hydrophile	Pétrosourcé / Non biodégradable
Polychlorure de vinyle (PVC)	MF	Faible coût Résistance chimique Stabilité thermique Bonnes propriétés mécaniques Hydrophobe	Pétrosourcé / Non biodégradable

Le Tableau 2 montre également que suivant la nature du polymère utilisé, les applications des membranes seront différentes [1,18,22,43]. L'acétate de cellulose (AC) par exemple, qui a été le premier polymère à être mis en œuvre par inversion de phase pour fabriquer des membranes d'osmose inverse (Figure 3), a l'avantage d'être bon marché, facile à mettre en œuvre et hydrophile. L'hydrophilie du matériau favorise une haute perméance pour les applications en traitement de l'eau. L'AC est utilisée sur toute la gamme d'applications baromembranaires, de la MF à l'OI, mais également en séparation de gaz. Cependant, à cause de sa faible résistance aux variations de pH et sa faible stabilité chimique et thermique, ce polymère est généralement remplacé pour les applications de dessalement de l'eau (NF, OI) par des polyamides (PA) aromatiques qui ont une stabilité et une durabilité supérieure [52]. Le polysulfone (PSf) et le polyéthersulfone (PES) montrent de nombreux avantages qui leurs permettent d'être très utilisés en MF et UF mais également dans des membranes composites de NF et OI. Ils sont en effet stables thermiquement (PSf :  $T_g = 190^\circ\text{C}$ , PES :  $T_g = 230^\circ\text{C}$ ) et chimiquement, sur une large gamme de pH. Ils sont faciles à mettre en œuvre par inversion de phase et ont de bonnes propriétés mécaniques. La stabilité chimique prend notamment en compte la stabilité

face au chlore, qui peut être présent dans les agents de désinfection employés lors des étapes de nettoyage de la membrane [33]. L'hydrophobie de la PSf et PES crée cependant des problèmes de colmatage qui causent une perte des performances de la membrane après adsorption de solutés, particules ou microorganismes. Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) possède beaucoup des avantages de ces deux derniers polymères : bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Il est utilisé en MF, UF et en distillation membranaire. Le PVDF est également l'un des matériaux membranaires les plus hydrophobes, avec le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE), ce qui justifie en partie son utilisation en distillation membranaire [53]. Le PTFE, tout comme le PVDF, est un polymère fluoré aux propriétés thermiques, mécaniques et chimiques intéressantes en MF notamment. A la différence du PVDF, le PTFE est plus difficile à mettre en œuvre par inversion de phase car il est difficilement solubilisé dans les solvants organiques conventionnels. Le PE et le PP sont les deux polymères les plus produits mondialement, respectivement 36 % et 21 % des parts de production mondiale [54], ce qui en fait des candidats bon marché pour la fabrication de membranes. Ils ont également les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques requises pour la filtration membranaire et sont utilisés en MF. Les fibres non tissées de PE/PP sont également couramment utilisées comme support mécanique pour les différents types de membranes. Leur résistance aux solvants organiques rend cependant leur mise en œuvre par inversion de phase difficile. Le polyacrylonitrile (PAN) fait partie des matériaux employés en UF, notamment grâce à sa bonne stabilité thermique et ses propriétés mécaniques. L'alcool polyvinylique (PVA), qui est un polymère hydrophile, est valorisé pour des applications en pervaporation de mélanges hydroorganiques et organiques [55]. Les polyimides aromatiques sont utilisés en UF. Ces derniers ont l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et ont une bonne stabilité thermique et chimique. La polyétheréthercétone (PEEK) est un polymère qui a la particularité de pouvoir être utilisé pour de la NF en milieu organique. Sa stabilité dans les solvants organiques est telle que sa mise en œuvre requiert l'utilisation d'acides forts comme les acides sulfurique ou chlorhydrique [56]. Ce polymère est également rencontré dans les membranes de MF. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère hydrophobe avec de bonnes perméances aux gaz et une bonne stabilité thermique, ce qui en fait un polymère de choix pour la PV ou séparation de gaz. Ce polymère est également utilisé pour de la NF en milieux organiques [57]. Enfin, le polycarbonate (PC) et le (polychlorure de vinyle) PVC sont des polymères qui peuvent être utilisés pour des membranes de MF. Leurs propriétés chimiques, mécaniques et thermiques associées à un prix abordable les rend particulièrement attractif [58].

Si leur variété permet de couvrir de nombreuses propriétés et applications, ces polymères conventionnels présentent plusieurs inconvénients d'un point de vue environnemental [59]. En effet, l'acétate de cellulose est partiellement biosourcée, l'alcool polyvinylique est biodégradable mais tous les autres polymères sont pétrosourcés et non-biodégradables. Cela signifie que ces matériaux sont produits à partir de ressources fossiles, non renouvelables, et donc limitées. Or, d'ici 2050, le secteur des plastiques devrait représenter 20 % de la consommation du pétrole (6 % en 2014) [10]. Et même si les plastiques permettent des gains d'efficacité en termes d'utilisation des ressources durant leur période d'utilisation (due à leur légèreté en comparaison à d'autres matériaux), il est important de trouver des alternatives aux produits issus de ressources non renouvelables. De plus, du fait de leur stabilité, ces polymères persistent dans le temps et contribuent à la pollution environnementale [60,61].

Ainsi, 6,3 milliards de tonnes de déchets plastiques ont été produits depuis l'arrivée des plastiques sur le marché. Environ 79 % de ces plastiques ne sont ni recyclés ni incinérés, et finissent donc soit en

déchetterie soit dans l'environnement. A ce titre, 2,41 millions de tonnes de plastique s'introduisent, chaque année, dans les mers et océans via les rivières [11,60]. Concrètement, dans un milieu marin, la conversion de 50 % du matériau en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ou autres petites molécules prendra en moyenne 3-4 ans pour un sac plastique en PE basse densité, 58 ans pour une bouteille plastique en PE haute densité, 53 ans pour un récipient alimentaire en PP [62]. En fonction de la morphologie de l'objet et des conditions environnementales, ces durées peuvent s'étendre sur plusieurs milliers d'années [62]. Avant d'en arriver là, les plastiques subissent des dégradations moléculaires partielles par des mécanismes de biodégradation, photodégradation, thermodégradation et hydrolyse, ainsi que des contraintes mécaniques. Ces différents effets mènent à la fragmentation de ces matériaux pour les transformer en macroplastiques (particules > 200 µm), mésoplastiques (particules > 5 µm), microplastiques (particules < 5 µm) et nanoplastiques (particules de 1 nm à 1 µm) [61,63–65]. Au même moment, les courants marins font dériver ces déchets pour les rassembler au sein des 5 principales gyres océaniques situées dans l'océan indien, l'atlantique nord, l'atlantique sud, le pacifique nord et le pacifique sud. Le 7<sup>ème</sup> continent fait notamment référence aux plastiques accumulés dans la gyre du pacifique nord, qui présente une superficie de 6 fois celle de la France. Les micro- et nano- plastiques, invisibles ou peu détectables à l'œil, posent différents problèmes, d'une part parce qu'ils sont facilement ingérés par les organismes marins, mais aussi parce qu'ils tendent à vectoriser leurs additifs ou autres polluants parfois toxiques. Au moins 267 espèces de la vie marine sont affectées et des risques sanitaires pour l'homme pourraient survenir via la chaîne alimentaire [12,66,67].

Afin de palier à ces problèmes de pollution, plusieurs solutions existent dont la réduction, la réutilisation ou le recyclage des matières plastiques. Cependant, chacune de ces solutions requiert une prise de conscience collective des enjeux environnementaux, des changements comportementaux chez les individus, ainsi qu'une évolution des technologies de recyclage. Pour prendre le secteur de l'emballage comme exemple, ce dernier représente la plus grosse part de production des résines plastiques produites chaque année (environ 42 %) [54], 14 % des déchets sont collectés pour recyclage mais après les étapes de tri et de traitement, cela ne représente plus que 5 % de la valeur des matériaux qui sont réellement préservés pour une seconde application [10]. En comparaison, les taux de recyclages mondiaux pour le papier, le fer et l'acier sont respectivement de 58 %, 70 %, et 90 %. De plus, il faut noter que ces matières recyclées perdent certaines de leurs propriétés, ce qui impose une seconde application à plus faible valeur ajoutée et un matériau non recyclable pour une troisième vie [10,68]. Finalement, la dernière alternative qui évite la mise en décharge ou perte dans l'environnement des plastiques est l'incinération et/ou la valorisation énergétique, ce qui représente 14 % de la fin vie des emballages plastiques [10]. Néanmoins, l'incinération souffre de la production de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), connu pour contribuer, entre autres, à l'effet de serre.

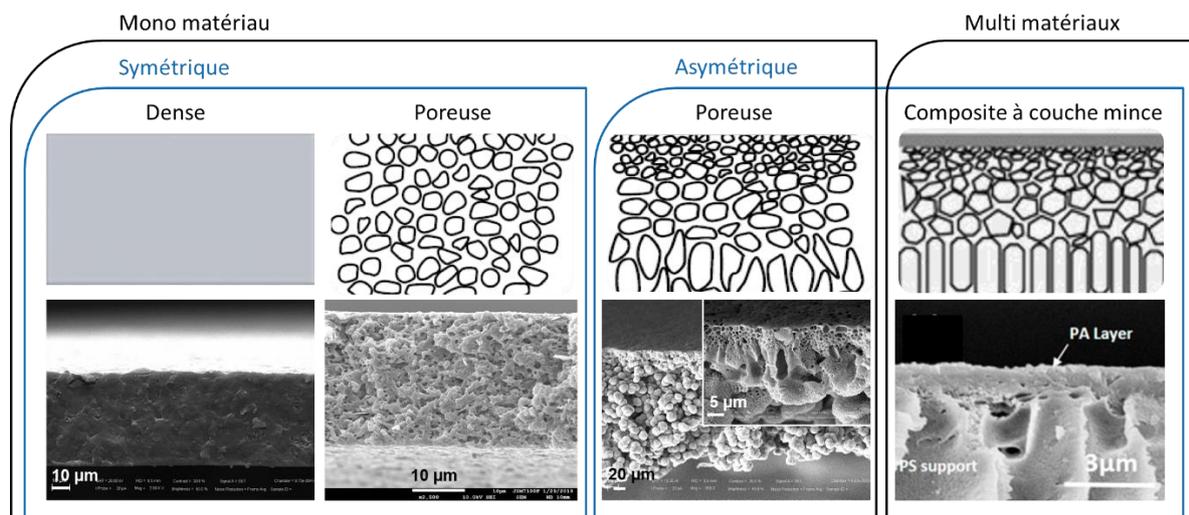
Au regard de ces chiffres, il apparaît évident que l'économie des plastiques doit être repensée, d'autant plus que ce marché est toujours en croissance. De 1964 à aujourd'hui, la production de plastiques a été multipliée par 24 pour atteindre 359 millions de tonnes en 2019, et ce chiffre devrait doubler d'ici 2050 [10,69]. Le développement d'une nouvelle économie repose sur les principes de l'économie circulaire, incluant notamment la réutilisation, l'amélioration des filières de recyclage, la réduction des fuites des plastiques vers les environnements naturels et l'usage de matières premières issues de ressources renouvelables [10]. Dans ce contexte une autre solution consiste à remplacer les polymères conventionnels par des alternatives non pétrosourcées (biosourcées) et/ou biodégradables [60,70,71]. Ces alternatives aux polymères conventionnels sont appelées biopolymères (cf. partie I.2.1).

Pour s’intéresser davantage au secteur des procédés membranaires, des études liées à leurs cycles de vie ont été réalisées [72–76]. Ces études peuvent évaluer l’impact environnemental d’un procédé en considérant sa conception, sa construction, son exploitation et son démantèlement final. De plus, l’impact environnemental regroupe plusieurs aspects dont l’empreinte carbone, le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone, le potentiel d'eutrophisation, le potentiel de formation d’ozone photochimique et le potentiel d'acidification [73]. Dans la plupart des cas envisagés, pour des procédés destinés à du traitement de l’eau, ces études montrent que l’utilisation de membranes, seules ou partiellement implantées dans un procédé plus complexe, permet de réduire l’impact environnemental. Elles s’accordent également sur le fait que l’impact environnemental est principalement dû à l’énergie utilisée lors de leurs utilisations et qu’une solution pour réduire cet impact serait l’utilisation d’énergies renouvelables [73]. Néanmoins, la question de la fin de vie des membranes s’est également posée. Des alternatives telles que la réutilisation de certains matériaux du module membranaire permettrait par exemple de réduire l’impact environnemental par rapport à la mise en décharge [75,76]. Dans ce contexte, l’utilisation de nouveaux matériaux plus respectueux pour l’environnement devient un choix pertinent [57,74].

Finalement, il y a un intérêt grandissant pour le développement de matériaux plus respectueux de l’environnement destinés aux technologies membranaires [18,57]. Ces travaux de thèse portent notamment sur l’étude d’une alternative biosourcée et/ou biodégradable aux polymères pétrosourcés.

### 1.1.2 Procédés de fabrication et structures membranaires

La perméance, la rétention et la stabilité font partie des critères d’évaluation des performances d’une membrane. Ces critères dépendent essentiellement du matériau choisi et de la morphologie de la membrane. Selon que cette dernière est dense ou poreuse, symétrique ou non, mono-matériau ou multi-matériaux, les catégories suivantes peuvent être proposées pour la classification des membranes (Figure 4).



**Figure 4 : Représentations schématiques, associées à des images prises au microscope électronique à balayage (MEB), des principales structures membranaires. Vues en coupe. Images MEB extraites de ces travaux de thèse sauf pour la membrane composite à couche mince (à droite) extraite de [77]. PSf : Polysulfone ; PA : Polyamide.**

Les structures symétriques ont une porosité uniforme tandis que les structures asymétriques présentent un gradient de porosité dans l’épaisseur de la membrane. Les membranes poreuses

asymétriques mono-matériau peuvent avoir une surface dense ou poreuse. Enfin, les membranes composites à couches minces combinent plusieurs matériaux et leurs différentes propriétés. La perméance étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche sélective, le but d'une structure asymétrique est de minimiser cette épaisseur afin de maximiser le flux [43]. Le reste de la sous-structure poreuse apporte quant à elle la tenue mécanique nécessaire tout en interférant le moins possible sur la perméance.

Différents procédés de fabrication de membranes peuvent être utilisés en fonction du matériau et de la structure souhaitée. Pour les membranes commerciales, trois procédés sont majoritairement utilisés à ce jour : la polymérisation interfaciale, l'inversion de phase et l'étirage. D'autres techniques de fabrication existent, comme l'électrofilage (*electrospinning*) ou la gravure par bombardement ionique, mais se font à plus petite échelle ou correspondent à des applications plus ciblées.

La polymérisation interfaciale permet de former la couche sélective des membranes composites à couches minces destinées à l'OI et la NF [22]. Cette méthode, développée initialement par Cadotte et al. [78] consiste en la formation d'une couche dense ultrafine via une réaction de polymérisation à l'interface entre deux phases non miscibles. Cette couche peut être constituée d'une multitude de polymères parmi lesquels les polyesters, les polyamines, les polysiloxanes, les polyimides, les polyanilines, les polyuréthanes ou encore les polyurées [79]. Cependant, les couches en polyamides (PA), comme celle obtenue à partir de la m-phenyldiamine et du chlorure de trimésosyle, sont les plus répandues [22].

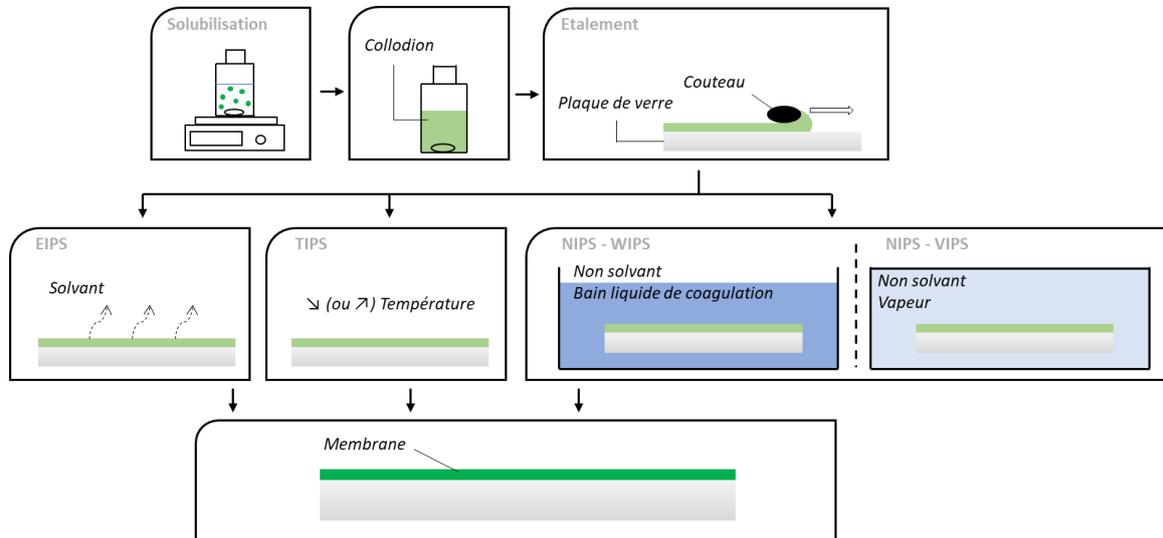
La technique de fabrication par étirage est très utilisée pour les membranes de MF et d'UF [22]. Cette méthode ne requiert pas l'utilisation de solvant et consiste, dans un premier temps, à extruder un polymère à l'état fondu pour obtenir un film fin. Ensuite, le film est étiré d'abord à froid, pour initier les micropores dans le film, puis à chaud pour contrôler le grossissement des pores. Cette méthode se limite aux thermoplastiques semi cristallins, comme les polyoléfines (PE et PP), le PVDF et le PTFE. Ces polymères ont des taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) compris entre 35 % et 70 %. Les régions cristallines confèrent la résistance mécanique tandis que les régions amorphes forment le réseau poreux. Le biopolymère étudié lors de ces travaux de thèse est un thermoplastique qui s'inscrit dans cette gamme de cristallinité. Cependant, au regard de sa faible élongation sous contrainte (voir partie I.3.1) cette technique semblait difficile à développer en premier lieu.

La méthode d'inversion phase est aujourd'hui utilisée pour la fabrication de membranes de MF, UF et de supports de membranes pour l'OI et la NF. Elle permet de fabriquer des structures mono-matériau symétriques ou asymétriques, denses ou poreuses. Cette technique est la plus polyvalente et la plus aisée à mettre en place. En effet, les paramètres de mise en œuvre sont très riches, ce qui permet d'étudier de nombreux facteurs liés aux performances finales de la membrane. De plus, pour le biopolymère utilisé lors ces travaux, l'inversion de phase s'est avérée être prometteuse [80,81,90–96,82–89] (voir partie I.3.3). Il était donc naturel de se diriger vers cette méthode de fabrication pour développer les membranes à base de ce biopolymère.

#### 1.1.2.1 Théorie de l'inversion de phase

L'inversion de phase résulte d'un changement d'état thermodynamique d'une solution homogène de polymère, appelée collodion, vers la précipitation de ce dernier [22,23,105,97–104]. La mise en œuvre se résume en trois étapes (Figure 5) : la formulation d'un collodion, son étalement sur un support plan et enfin la précipitation du polymère par inversion de phase. Trois méthodes permettent de déclencher

la dernière étape : l'évaporation du solvant (*evaporation induced phase separation*, EIPS), le changement de température (chauffage ou refroidissement) (*thermally induced phase separation*, TIPS) et l'ajout d'un non-solvant (*non-solvent induced phase separation*, NIPS). Le NIPS peut se faire avec un non-solvant en phase liquide (*wet induced phase separation*, WIPS) ou gazeuse (*vapor induced phase separation*, VIPS).



**Figure 5 : Représentation schématique des procédés d'inversion de phase. EIPS : *evaporation induced phase separation* ; TIPS : *temperature induced phase separation* ; NIPS : *non-solvent induced phase separation* ; WIPS : *wet induced phase separation* ; VIPS : *vapor induced phase separation*.**

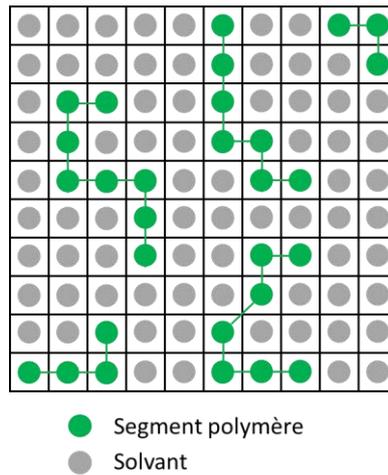
Le principe thermodynamique décrivant ces inversions de phase se base sur l'enthalpie libre de mélange qui s'exprime comme suit (équation 1) [43] :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Avec  $\Delta G_m$  l'enthalpie libre de mélange (ou énergie libre de Gibbs),  $\Delta H_m$  l'enthalpie de mélange,  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange et  $T$  la température du système.  $\Delta H_m$  est liée aux interactions entre les composés tandis que  $\Delta S_m$  est liée au désordre du système.

Un système atteint son équilibre en minimisant son enthalpie libre. Par conséquent, le mélange est spontané et le système homogène si  $\Delta G_m < 0$ . A l'inverse, si  $\Delta G_m > 0$  alors le système se séparera en deux phases (démixtion).

Grâce à la théorie de Flory-Huggins qui utilise un modèle de réseau quadrillé (Figure 6) [106,107], il est possible d'appliquer ce principe thermodynamique à une solution de polymère. Dans ce modèle, une molécule de solvant occupe la même place qu'un segment du polymère. Ces segments constitutifs des chaînes doivent être voisins pour pouvoir être liés. Ainsi, par rapport à un mélange de petites molécules, le nombre de configurations possibles, pour ranger tous les segments de polymère et molécules de solvant au sein du réseau, est plus faible. L'entropie est donc relativement faible pour un mélange solvant/polymère. Le même modèle peut s'appliquer à un mélange polymère/polymère, la contribution entropique étant alors encore plus petite.



**Figure 6 : Réseau de Flory-Huggins d'un polymère en solution.**

Généralement, l'entropie ( $\Delta S_m$ ) engendrée par un système polymère/solvant est si faible que, d'après l'équation 1, la contribution enthalpique ( $\Delta H_m$ ) nécessaire pour avoir  $\Delta G_m > 0$ , et donc la démixtion de la solution, est elle aussi très faible [43].

En développant les termes entropique et enthalpique de l'équation 1 et en considérant le modèle du réseau quadrillé, l'enthalpie libre du mélange polymère/solvant peut s'exprimer de la façon suivante (équation 2) [106] :

$$\Delta G_m = RT [N_s \ln \phi_s + N_p \ln \phi_p + N_s \phi_p \chi_{sp}] \quad (2)$$

Avec R la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $N_s$  et  $N_p$  les nombres de moles de solvant et de polymère respectivement,  $\phi_s$  et  $\phi_p$  les fractions volumiques du solvant et du polymère et  $\chi_{sp}$  le paramètre de Flory prenant en compte les interactions entre les molécules de solvant et de polymère.

Les termes issus de la fonction entropique, «  $N_s \ln \phi_s$  » et «  $N_p \ln \phi_p$  », sont toujours négatifs. Le terme issu de la fonction enthalpique, «  $N_s \phi_p \chi_{sp}$  », est toujours positif. L'ordre de grandeur de  $\chi_{sp}$  est donc particulièrement déterminant quant au signe de  $\Delta G_m$  et donc sur la démixtion, ou non, de la solution.

Pour déterminer  $\chi_{sp}$ , les paramètres de solubilité de Hansen peuvent être utilisés (équation 3)[108]. Les paramètres de Hansen sont des composantes représentatives des principales forces intermoléculaires : les forces dispersives (forces de London) ( $\delta_d$ ), les interactions polaires (forces de Keesom) ( $\delta_p$ ) et les interactions dues aux liaisons hydrogène ( $\delta_h$ ).

$$\chi_{sp} = \frac{v_s}{RT} [(\delta_{d,solv} - \delta_{d,pol})^2 + 0,25(\delta_{d,solv} - \delta_{d,pol})^2 + 0,25(\delta_{d,solv} - \delta_{d,pol})^2] \quad (3)$$

Avec  $v_s$  le volume molaire du solvant,  $\delta_{d,solv}$  et  $\delta_{d,pol}$  les paramètres respectifs de dispersion du solvant et du polymère,  $\delta_{p,solv}$  et  $\delta_{p,pol}$  les paramètres respectifs de polarité du solvant et du polymère, et enfin  $\delta_{h,solv}$  et  $\delta_{h,pol}$  les paramètres respectifs liés aux liaisons hydrogène du solvant et du polymère.

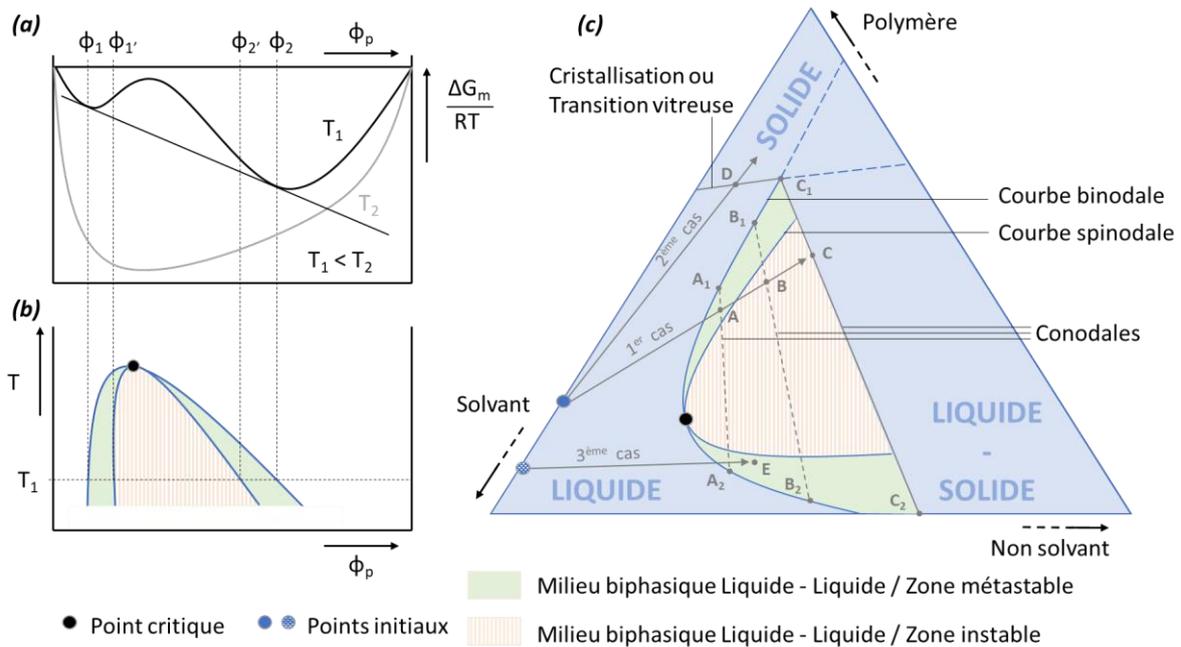
Ces 3 paramètres de Hansen découlent directement de l'approche de Hildebrand et sont donc associés au paramètre de Hildebrand ( $\delta_t$ ), régulièrement mentionné dans la littérature, de la façon suivante (équation 4) [108] :

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (4)$$

Ainsi, d'après ces équations,  $\chi_{sp}$  et  $\Delta G_m$  diminuent lorsque les paramètres de solubilité de Hansen entre le polymère et le solvant sont proches et lorsque la température augmente. Pour la synthèse de membranes, la comparaison entre ces paramètres de Hansen est donc régulièrement utilisée pour étudier les affinités polymère/solvant [23,26,109–111].

La connaissance de ces paramètres de Hansen et de Hildebrand s'avère être très utile dans de nombreux domaines. Néanmoins, si le paramètre de Hildebrand d'un liquide peut être facilement déterminé à partir de son enthalpie de vaporisation, sa densité et sa masse molaire, les paramètres de Hansen sont plus complexes à quantifier [108]. Une première approche expérimentale consiste à évaluer la solubilité du composé dans différents solvants aux paramètres de Hansen connus. A partir d'un diagramme tridimensionnel ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$  et  $\delta_h$ ), une sphère de solubilité comprenant les différents solvants peut être tracée, avec en son centre les coordonnées qui correspondent aux paramètres de Hansen du composé. Cependant, cette approche expérimentale est contraignante à réaliser car elle demande de nombreux tests de solubilité. C'est pour cette raison que des méthodes de prédiction, plus facile à utiliser et basées sur la contribution de groupes fonctionnels, ont été développés [49,112–114]. Ces approches théoriques sont applicables aux structures moléculaires définies et seront utilisées dans cette étude. Les détails de calcul de ces méthodes seront exposés dans le chapitre II.

La Figure 7a schématise l'allure de la courbe  $\Delta G_m/RT$  en fonction de la fraction volumique de polymère  $\phi_p$ , pour deux températures différentes  $T_1$  et  $T_2$ ,  $T_1$  étant inférieure à  $T_2$ . A température élevée ( $T_2$ ) la courbe montre un minimum et le mélange est homogène à toute concentration. A  $T_1$ , deux minimums se forment et deux compositions  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , correspondants aux points de composition ayant une tangente commune, apparaissent. Toute solution de composition entre  $\phi_1$  et  $\phi_2$  tendra à se séparer en deux phases de compositions  $\phi_1$  (phase pauvre en polymère) et  $\phi_2$  (phase riche en polymère). La proportion de chaque phase peut être calculée au moyen de la règle du levier. Les concentrations  $\phi_1'$  et  $\phi_2'$  correspondent à des points d'inflexion (courbe passant de concave à convexe). Ainsi, le diagramme de phase/température du système polymère/solvant peut être tracé en reportant les valeurs de  $\phi_1$ ,  $\phi_1'$ ,  $\phi_2$  et  $\phi_2'$  pour chaque température (Figure 7b). La courbe binodale correspond à  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , tandis que la courbe spinodale correspond à  $\phi_1'$  et  $\phi_2'$ .



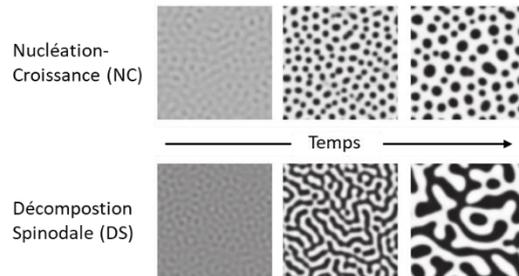
**Figure 7 : Diagrammes de phase : (a) allure de la courbe  $\Delta G_m/RT$  en fonction de la fraction volumique de polymère  $\phi_p$  et pour deux températures données  $T_1$  et  $T_2$  ; (b) corrélation pour le tracé du diagramme de composition de phase/température pour un système polymère/solvant ; (c) allure d'un diagramme de composition pour un système ternaire polymère/solvant/non-solvant à une température fixée.**

Comme pour la Figure 7b, le diagramme de phase en fonction de la température pour un système ternaire polymère/solvant/non-solvant pourrait également être tracé en trois dimensions [43]. Cependant, dans un souci de simplification, ce système sera représenté (Figure 7c) par un diagramme ternaire en deux dimensions, à une température fixée [25,111,115–120]. Les courbes binodales et spinodales y sont représentées ainsi que les différentes phases possibles, liquide ou solide, monophasique ou biphasique. Cette approche thermodynamique basée sur la théorie de Flory-Huggins [106] permet d'expliquer comment la composition du système et la nature des composés peuvent impacter la structure finale de la membrane.

Par exemple, si la composition du mélange se situe au point A, B ou E (Figure 7c), une séparation de phase liquide-liquide a lieu. Les conodales relient les compositions des deux phases liquides en équilibre thermodynamique. Pour le point A, cela mène à une phase riche en polymère de concentration  $A_1$  et une phase pauvre en polymère de concentration  $A_2$ . Ici aussi, la proportion de chaque phase peut être calculée au moyen de la règle du levier. Ainsi, le rapport de la longueur  $AA_1$  sur la longueur  $A_1A_2$  donne la proportion la phase riche en polymère  $A_1$ .

Le mécanisme de démixtion Liquide-Liquide (L-L) sera cependant différent pour un point de composition se situant entre la courbe binodale et spinodale (point A de la Figure 7c), zone dite métastable, et pour un point se situant sous la courbe spinodale (point B de la Figure 7c), définie comme zone instable. Dans la zone métastable, la démixtion est relativement lente et s'initie grâce à des hétérogénéités locales, étape de nucléation, qui vont ensuite croître, étape de croissance. Cette démixtion L-L par nucléation-croissance (NC) est schématisée sur la Figure 8. Dans la zone instable la démixtion est instantanée, appelée aussi décomposition spinodale, et forme une phase bicontinue.

Après démixtion L-L, que ce soit par nucléation-croissance ou par décomposition spinodale, les phases formées peuvent se réarranger soit par coalescence soit par murissement d'Ostwald [115]. La coalescence mène à la diminution du nombre de particules et à un grossissement de leurs tailles suite à leurs fusions. Tandis que le murissement d'Ostwald mène au grossissement des particules les plus larges par diffusion de matière venant des particules plus petites.



**Figure 8 : Mécanismes de démixtion L-L. Image adapté de [105,121].**

Les points A et E (Figure 7c), tous les deux situés dans des zones métastables sujettes à une démixtion par nucléation-croissance, ne vont pas mener à la même morphologie. Si le point de départ de la démixtion se situe à une concentration en polymère inférieure à celle du point critique (point E) alors les nuclei seront faits de la phase riche en polymère et la phase continue sera la phase pauvre en polymère. Dans ce scénario, seule une structure de type latex, c'est-à-dire des particules de polymères non connectées et dispersées, pourra être obtenue et il n'y aura donc pas formation d'une matrice membranaire [105]. En revanche, si le point de départ de la démixtion se situe à une concentration en polymère supérieure à celle du point critique (point A), alors les nuclei seront faits de la phase pauvre en polymère dans une matrice de phase riche en polymère. De cette manière, une structure poreuse pourra être obtenue. Comme indiqué sur la Figure 7c par la localisation des points initiaux (points bleus) et les flèches (1<sup>er</sup> cas et 3<sup>ème</sup> cas), la concentration initiale en polymère dans le collodion détermine en grande partie si le point critique sera dépassé ou non. Néanmoins, ce point critique se situe généralement à une concentration en polymère très faible et les compositions en polymère des collodions sont généralement supérieures à celle-ci.

La morphologie s'arrête d'évoluer lorsque l'une des phases se fige par solidification. Cette solidification peut survenir après démixtion L-L (flèche 1<sup>er</sup> cas de la Figure 7c) ou directement à partir de la solution monophasique (flèche 2<sup>ème</sup> cas de la Figure 7c).

En suivant le 2<sup>ème</sup> cas (flèche de la Figure 7c), à partir du point D, la solution monophasique gélifie pour former un réseau tridimensionnel de chaînes polymères dans lequel le liquide est piégé. Ce réseau tridimensionnel est constitué de réticulations physiques. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, c'est-à-dire un polymère fait d'une part de zones amorphes ayant une distribution de chaînes et d'enchevêtrements désordonnée et d'autre part de zones cristallines ayant une organisation ordonnée des chaînes [122], si la température du système se trouve en dessous de la température de cristallisation ( $T_c$ ) du polymère en solution, alors des cristallites commencent à se former. Ces cristallites peuvent ensuite former les points de réticulation physique du gel [43,102,123]. Il faut cependant noter que la  $T_c$  du polymère en solution est inférieure à celle du polymère pur et dépend des concentrations et des espèces impliquées [43,122]. Dans le cas de polymères amorphes, si la température du système se trouve en dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du

polymère en solution, alors la mobilité des chaînes macromoléculaires peut devenir si faible que cela crée des points de réticulation physique correspondant à des parties vitrifiées [117]. Tout comme la température de cristallisation, la température de transition vitreuse dépend du milieu dans lequel se trouve le polymère [43].

En suivant le 1<sup>er</sup> cas (flèche de la Figure 7c), à partir du point C, la phase riche en polymère de concentration  $C_1$  gélifie. Il y a alors démixtion solide-liquide (S-L). Le point  $C_2$  correspond à la phase liquide pauvre en polymère.

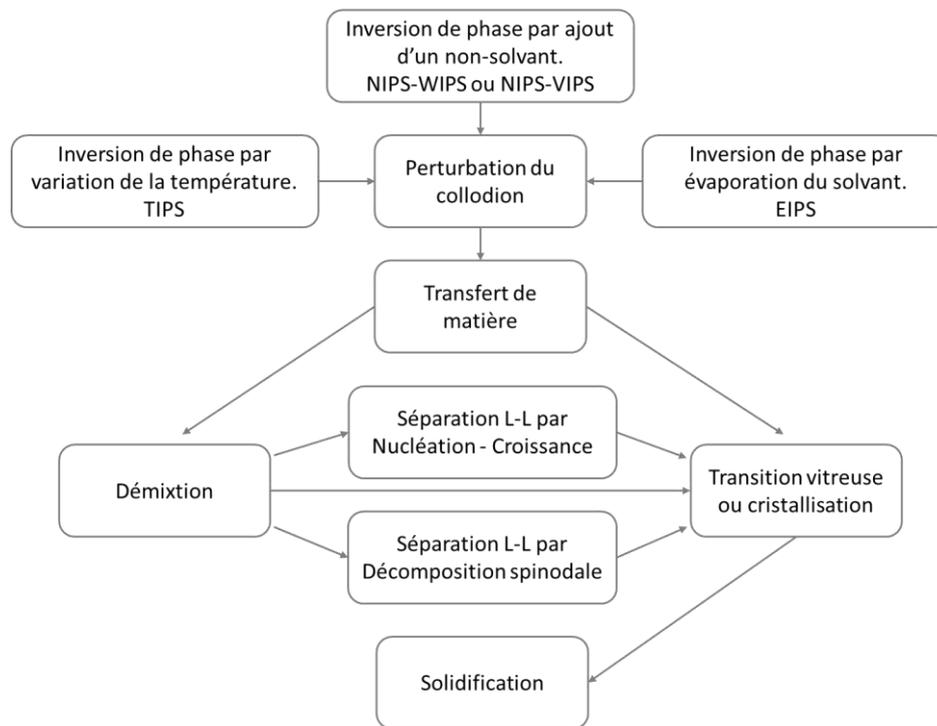
La gélification n'est pas le seul mécanisme de solidification possible. Pour les polymères semi cristallins, les cristallites formés peuvent continuer à croître et ne pas former un gel, dans ce cas, il s'agira d'une démixtion par cristallisation [43,98].

Ce type de diagramme ternaire (Figure 7c) met donc en exergue les différents changements de phase possibles. De ce fait, il peut permettre de comprendre en partie quel type de structure membranaire sera obtenue pour un système polymère/solvant/non-solvant donné. Cependant, comme l'ont montré Strathman et al., cette approche simplement thermodynamique n'est pas suffisante pour prédire la morphologie finale obtenue [100]. Les auteurs ont démontré expérimentalement que différentes vitesses de démixtion pouvaient, pour un même couple polymère/solvant, mener à des structures opposées. Ainsi, à partir du même collodion initial, des structures poreuses symétriques et asymétriques peuvent être obtenues, chacune associée à des performances membranaires très différentes. Il y a donc un aspect cinétique à considérer. Suite à cela, Cohen et al. [124] puis Reuvers et al. [125] ont établi des modèles sur le transfert de masse ayant lieu lors d'un procédé NIPS-WIPS. Cela montre que la vitesse d'échange de matière (solvant/non-solvant) influence la localisation du point de composition avant démixtion, ce qui a pour effet de modifier l'équilibre thermodynamique de la séparation de phase et par conséquent la structure membranaire finale. De manière similaire, les vitesses d'évaporation et de changement de température peuvent influencer le chemin de composition pour les procédés EIPS et TIPS.

Pour revenir sur le diagramme ternaire de la Figure 7c, la cinétique des transferts de matière va permettre de savoir si l'évolution de la composition suit la flèche du 1<sup>er</sup> cas ou celle du 2<sup>ème</sup> cas. Le point de départ est le même mais, si pendant la coagulation, l'extraction du solvant est favorisée par rapport à l'afflux du non-solvant, alors le chemin de composition aura tendance à suivre le 2<sup>ème</sup> cas et la solution gélifiera. A l'inverse, si l'afflux de non-solvant est favorisé par rapport à l'extraction du solvant, alors la composition suivra le 1<sup>er</sup> cas pour passer la courbe binodale et initier une démixtion L-L. De plus, en suivant la flèche du 1<sup>er</sup> cas, si l'afflux de non-solvant est suffisamment rapide, il est possible que la composition, avant initiation de la démixtion, dépasse le point A et atteigne le point B, ce qui engendrera une décomposition spinodale au lieu d'une nucléation croissance. De même, si le transfert de matière est tel que le point C est atteint, la démixtion S-L peut devancer la démixtion L-L [111,126–128]. Aussi, pendant la démixtion L-L, la cinétique de réarrangement des phases, par coalescence ou murissement d'Ostwald, a une forte influence sur la structure finale de la membrane [105,121,129].

En résumé, comme l'illustre la Figure 9, les morphologies membranaires résultent d'un mélange de plusieurs mécanismes de séparation de phase et de solidification [101,130]. Plusieurs voies sont possibles pour perturber le collodion initial, par NIPS-WIPS, par NIPS-VIPS, par EIPS ou par TIPS. Ensuite, les transferts de matière vont mener soit à une solidification directe de la structure, soit à une

démixtion entre deux phases. La démixtion peut se faire entre deux phases liquides (séparation L-L) ou entre une phase solide et une phase liquide (séparation S-L). Si la démixtion se fait entre deux phases liquides, deux mécanismes de séparation sont possibles, par nucléation croissance ou par décomposition spinodale. A la fin, la phase riche en polymère de la démixtion L-L fini par solidifier pour former la matrice membranaire. Les solidifications résultent à chaque fois d'un phénomène de vitrification ou de cristallisation du polymère.



**Figure 9 : Mécanismes impliqués pendant la formation de membranes par inversion de phase. Adapté de [130].**

Chacun de ces mécanismes est dicté par la thermodynamique et la cinétique du système. Or, ces évolutions thermodynamiques et cinétiques dépendent de nombreux facteurs expérimentaux dont le système polymère/solvants étudié, la méthode d'inversion de phase mise en place et les paramètres de mise en œuvre de cette dernière. Par conséquent, afin de donner un aperçu de la manière dont ces différents paramètres de fabrication influencent la structure membranaire finale, la section suivante décrit l'influence de certains d'entre eux.

#### 1.1.2.2 Inversion de phase : Influence des paramètres de fabrication sur la microstructure.

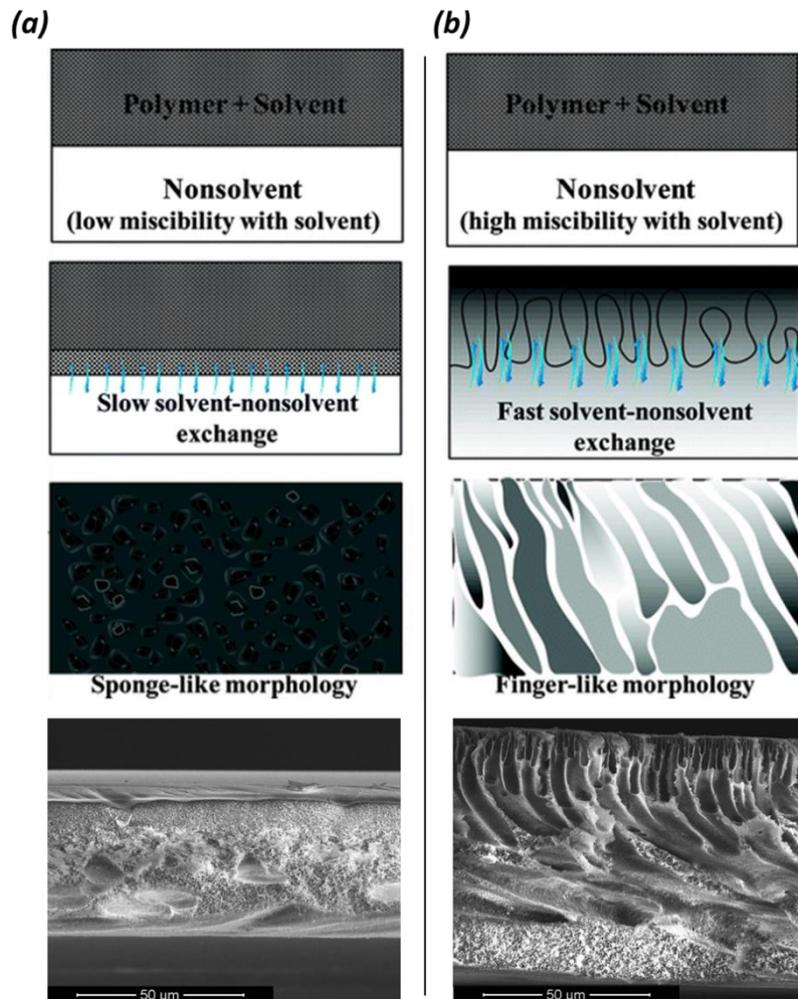
Parmi les paramètres globaux de fabrication de la membrane, il faut distinguer ceux qui sont liés au système collodion, comme la nature des composés et leurs concentrations, de ceux liés au procédé d'inversion de phase, comme par exemple la température du support ou la vitesse d'étalement. Parce qu'un diagramme thermodynamique est associé à un système collodion bien spécifique, l'influence des paramètres du procédé pourra être complètement différente d'un collodion à l'autre. C'est pour cette raison que, généralement, l'influence des paramètres du procédé est étudiée pour un système collodion donné (ou *vice versa*). Cependant, des tendances et des similitudes peuvent exister parmi les différents systèmes collodions. Les parties suivantes, divisées en fonction du procédé d'inversion de phase, détaillent certains des paramètres expérimentaux et leurs impacts sur la morphologie

membranaire mais aussi leurs conséquences sur les propriétés mécaniques ou les performances de la membrane.

Parce que le NIPS-WIPS est la technique d'inversion de phase la plus utilisée et la plus documentée dans la littérature, elle sera développée davantage que les autres. De plus, cette technique fait partie des deux méthodes d'inversion de phase utilisées durant cette thèse. Les paramètres du procédé NIPS-WIPS, parfois similaires au procédé NIPS-WIPS, seront ensuite discutés. Enfin, les techniques EIPS et TIPS seront abordées.

#### 1.1.2.2.1 Inversion de phase par ajout d'un non-solvant en phase liquide (NIPS-WIPS)

L'inversion de phase par NIPS-WIPS se déclenche suite à l'immersion du collodion préalablement étalé sur un support dans un bain de non-solvant (Figure 5). Pour ce procédé amplement répandu pour la fabrication de membranes, de nombreux articles résument l'influence des différents paramètres de fabrication parmi lesquels le choix des solvants et du polymère, la concentration en polymère, l'ajout d'additifs ou les températures de mise en œuvre [22,23,43,98,131]. Guillen et al. donnent une synthèse complète de leurs impacts sur la structure et les performances membranaires [23]. Il en ressort que les propriétés structurelles des membranes dépendent en grande partie de la vitesse de démixtion polymère-solvant et que deux types de morphologie se distinguent majoritairement l'une de l'autre (Figure 10) : en éponge (*sponge-like*) et en doigts de gant (*finger-like*).



**Figure 10 : Différentes morphologies membranaires obtenues à partir de vitesses de démixtion différentes. Schéma extrait de [23] et images MEB extraites de [132]. a) *sponge-like* ; b) *finger-like*.**

Une démixtion rapide et un échange solvant/non-solvant rapide sera favorable à la formation d'une structure asymétrique avec une fine couche supérieure poreuse et une sous structure avec des macrovides (Figure 10b) [23]. Les macrovides sont des pores larges et allongés de telle sorte qu'ils peuvent s'étendre dans toute l'épaisseur de la membrane [115]. La Figure 10b montre des macrovides dits en doigts de gant, caractéristiques d'une démixtion L-L rapide.

En revanche, lorsque le chemin de composition met plus de temps à atteindre la courbe binodale, la démixtion est retardée et la membrane se forme plus lentement. Dans ce cas, une structure avec une couche supérieure dense et une sous structure dite en éponge est obtenue (Figure 10a) [23].

La couche dense supérieure résulte, lors du contact direct entre la surface du collodion et le bain de coagulation, d'un écoulement du solvant vers le bain de coagulation rapide par rapport à l'afflux de non-solvant [115]. De cette manière, en surface, le collodion s'enrichit fortement en polymère pour atteindre le point de gélification (voir Figure 7c). Une fois formée, cette couche limite les flux de solvant et de non-solvant et des démixtions L-L se produisent sous cette couche pour former cette structure poreuse [132].

Les doigts de gant apparaissent lorsqu'un flux convectif suffisamment important de non-solvant pénètre au sein du collodion [132,133]. L'étendue de ce phénomène dépend de la vitesse de

pénétration du solvant par rapport à la vitesse de solidification des parois des doigts de gant. En d'autres termes, ces macrovides verticaux reflètent les traces de chemins préférentiels empruntés par le non-solvant.

Bien que la présence de macrovides en doigts de gant puisse apporter un effet drainant au flux de perméat et donc une éventuelle meilleure perméance, ces structures ont tendances, à partir d'une certaine pression, à s'écraser sur elles-mêmes. Ainsi, afin de préserver l'intégralité des performances membranaires, ces macrovides sont à éviter pour des applications en NF ou RO [23].

Les paragraphes suivants décrivent l'influence des paramètres de mise en œuvre sur la formation des membranes faites par NIPS-WIPS. Ces paramètres regroupent le choix des solvants, le choix du polymère, la concentration du polymère, l'ajout d'additifs et les conditions de l'étalement du collodion et de l'inversion de phase.

### Choix des solvants

Le choix des solvants fait partie des paramètres qui régissent la formation de la structure membranaire. Une bonne affinité entre le solvant et le non-solvant favorisera un échange de matière rapide et donc la formation de membranes poreuses asymétriques avec macrovides [43,133,134]. Par exemple, pour un système collodion PVDF/Diméthylacétamide (DMAc) (12/88 m/m), remplacer l'eau par un alcool pour le bain de coagulation tend à diminuer les transferts de matière et à inhiber la formation des macrovides [134]. Dans ce cas, une structure bicontinue majoritairement issue d'une démixtion S-L par cristallisation du polymère est obtenue à la place d'une structure asymétrique. De même, des membranes en acétate de cellulose ont été réalisées à partir de différents solvants (acétone, phosphate de triéthyle, dioxane, N, N-diméthylformamide, acide acétique et diméthylsulfoxyde) mais avec la même concentration en polymère (20 m%) et le même bain de coagulation (eau) [133]. Or, chacune de ces membranes montrait une morphologie différente des autres : dense, poreuse, symétrique ou asymétrique. Les macrovides sont notamment observés dans le cas du dioxane, du N, N-diméthylformamide (DMF) et du diméthylsulfoxyde (DMSO). Néanmoins, la vitesse d'échange entre le solvant et le non-solvant n'est sûrement pas le seul facteur qui rentre en compte dans ces changements de structure. La capacité du solvant à solubiliser le polymère et la capacité du non-solvant à précipiter le polymère sont également importants. Le Tableau 3 montre quelques exemples de l'effet de l'ajout de non-solvant et de solvant dans le collodion ou dans le bain de coagulation.

**Tableau 3 : Exemples de l'impact des ajouts de non-solvant et de solvant dans le collodion ou dans le bain de coagulation.**

Système collodion Polymère/solvant	Bain de non-solvant	Structure membranaire de référence	Ajout de	Observations	Ref.
PSf/NMP (PSf = 9, 18 et 30 m%)	Eau	Poreuse asymétrique avec macrovides en doigts de gant		Diminution de la taille des doigts de gant	[132]
AC/Dioxane (AC = 15 vol%)	Eau	Poreuse asymétrique avec macrovides en doigts de gant	<b>Solvant dans bain de coagulation</b>	Diminution de la taille des doigts de gant	[99]
PVDF/Rhodiasolv® Polarclean (PVDF = 15 m%)	Eau	Poreuse asymétrique avec macrovides en doigts de gant		Diminution de la taille des doigts de gant	[111]

<b>Système collodion Polymère/solvant</b>	<b>Bain de non-solvant</b>	<b>Structure membranaire de référence</b>	<b>Ajout de</b>	<b>Observations</b>	<b>Ref.</b>
PSf/DMAc (PSf = 25 vol%)	Propan-2-ol	Couche supérieure dense avec une sous structure symétrique poreuse		Diminution de l'épaisseur de la couche dense	[135]
AC/Acétone (AC = 10 vol%)	Eau	Poreuse symétrique		Apparition de macrovides augmentation de leurs tailles puis effet inverse à partir d'une certaine concentration en non-solvant.	[99]
AC/Dioxane (AC = 15 vol%)	Eau	Poreuse asymétrique avec macrovides en doigts de gant	<b>Non-solvant dans collodion</b>	Disparition des doigts de gant à parti d'une certaine teneur (25/75 eau/dioxane v/v)	[99]
PSf/DMAc (PSf = 24 vol%)	Propan-2-ol	Couche supérieure dense avec une sous structure symétrique poreuse		Diminution de l'épaisseur de la couche dense	[135]

Dans ces différents cas, la modification du collodion et du bain de coagulation par addition de l'un des solvants permet de modifier la morphologie membranaire. L'ajout de solvant dans le bain de coagulation va diminuer la taille des macrovides pour des membranes asymétriques réalisées à partir des collodions PSf/N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), AC/Dioxane et PVDF/Rhodosolv® Polarclean [99,111,132]. En revanche, pour un collodion PSf/DMAc, cet ajout de solvant va plutôt diminuer l'épaisseur de la couche dense supérieure [135]. Lorsque du non-solvant est incorporé dans le collodion initial, des macrovides vont pouvoir se former et s'agrandir dans le cas d'un collodion AC/acétone mais seront inhibés pour une membrane réalisée à partir de AC/dioxane [99]. Enfin, pour un collodion PSf/DMAc, ajouter du non-solvant permet de diminuer l'épaisseur de la couche supérieure dense [135]. Les effets ne sont donc pas les mêmes suivant le système étudié. En réalité, cela s'explique de manière complexe et requiert la considération des effets thermodynamique et cinétique. Par exemple, d'un point de vue thermodynamique, quand du non-solvant est ajouté dans le collodion initial, le point de composition de départ sur le diagramme ternaire se rapproche de la courbe binodale (voir Figure 7c). Par conséquent, une fois dans le bain de coagulation, le chemin de composition tend à croiser la courbe binodale plus tôt et donc à démixer plus rapidement [99,135]. A l'inverse, d'un point de vue cinétique, l'ajout de non-solvant peut diminuer la vitesse d'échange de matière car le gradient de concentration en non-solvant entre le bain de coagulation et le collodion est moins important. Finalement, ces deux effets s'opposent et la meilleure manière de connaître véritablement l'influence de ce genre de paramètre est de réaliser les essais expérimentaux.

Enfin, d'autres caractéristiques physico chimiques du solvant peuvent venir interférer sur la formation de la structure membranaire. La volatilité du solvant et sa capacité à absorber l'humidité ambiante (hygroscopicité) peuvent initier un changement de composition durant l'intervalle de temps entre l'étalement et l'introduction du film dans le bain de coagulation. Cela explique en partie les différentes structures observées pour une membrane en PSf réalisée à partir de NMP ou à partir de DMF [132]. En effet, parce que la DMF est très hygroscopique, une lente addition de non-solvant via la sorption de l'humidité ambiante (voir partie 1.1.2.2 sur le procédé NIPS-VIPS) se produit en amont du bain de coagulation, ce qui n'est pas le cas pour la NMP. Dès lors, une structure symétrique (image MEB Figure

10a) est obtenue avec la DMF tandis qu'une structure asymétrique est obtenue avec la NMP (image MEB Figure 10b). En revanche, si le solvant a tendance à s'évaporer en amont du bain de coagulation, une couche supérieure dense peut se former [136]. D'ailleurs, l'ajout contrôlé d'un temps d'exposition à l'air avant le bain de coagulation est une technique régulièrement utilisée pour induire l'un de ces phénomènes et modifier la structure membranaire [134,136].

Evidemment, ces phénomènes d'évaporation et de sorption d'eau sont aussi fortement influencés par la température et le taux d'humidité [118]. Plus le taux d'humidité est grand et la température est faible, plus la sorption d'eau est favorisée. A l'inverse, plus la température est importante et le taux d'humidité est faible, plus le solvant s'évaporerait facilement.

### Choix du polymère

Le choix du polymère est évidemment en lien direct avec le choix du solvant et du non-solvant. Lorsqu'un nouveau polymère ou un nouveau solvant est envisagé pour la synthèse de membranes, une première approche prédictive à l'aide des paramètres de Hansen peut être utilisée afin d'identifier les couples polymère/solvant présentant les meilleures affinités [26,109–111,137,138]. Plus les paramètres de Hansen du polymère et du solvant sont proches, plus ils sont compatibles entre eux et donc meilleure est la solubilité du polymère dans le solvant. Afin de comparer graphiquement ces différents paramètres, le diagramme en trois dimensions, avec les paramètres  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  et  $\delta_h$  sur chacun des axes, peut être représenté. Plus les deux points sont proches, meilleure est la solubilité entre les composés qui correspondent à ces points. Une alternative en deux dimensions, plus pratique à représenter, peut également être réalisée à partir d'un cinquième paramètre de solubilité,  $\delta_v$ . Ce dernier est l'association des deux paramètres issus des forces de Van der Waals,  $\delta_d$  et  $\delta_p$  (équation 5) [49] :

$$\delta_v = \sqrt{(\delta_d^2 + \delta_p^2)} \quad (5)$$

Le diagramme 2D  $\delta_v$ - $\delta_h$  est considéré comme un bon moyen pour représenter les interactions moléculaires [109,139,140].

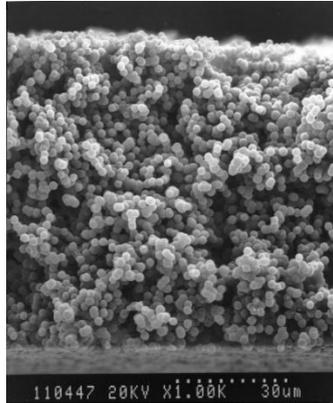
Enfin, pour comparer les paramètres sans graphique, la distance  $D_{sp}$  entre les paramètres du solvant et du polymère peut être calculée à partir de la formule suivante (équation 6) [108] :

$$D_{sp} = \sqrt{4(\delta_d^p - \delta_d^s)^2 + (\delta_p^p - \delta_p^s)^2 + (\delta_h^p - \delta_h^s)^2} \quad (6)$$

Avec  $\delta_d^p$  et  $\delta_d^s$  les paramètres de dispersion respectifs du polymère et du solvant,  $\delta_p^p$  et  $\delta_p^s$  les paramètres liés au polarités respectives du polymère et du solvant et  $\delta_h^p$  et  $\delta_h^s$  les paramètres liés aux interactions hydrogènes respectives du polymère et du solvant. Dans ce cas, plus  $D_{sp}$  est petit, meilleure est la solubilité du polymère dans le solvant.

La cristallinité du polymère peut également impacter la morphologie membranaire. En effet, dans le cas d'un polymère semi cristallin, si la démixtion L-L est suffisamment lente alors la démixtion S-L par cristallisation du polymère peut mener à des nodules sphérolitiques. Ceci n'est généralement observé que pour des polymères hautement cristallins capables de cristalliser rapidement, tels que le PE, le PP et le PVDF (dont les taux de cristallinité sont supérieurs à 35%) [43,120,128]. La Figure 11 montre la

structure nodulaire symétrique et sans couche dense issue d'une démixtion dominée par cristallisation du polymère. Cette membrane a été réalisée avec du octan-1-ol comme bain de non-solvant, ce qui, par rapport à l'eau, permet de réduire la vitesse de démixtion et donc d'induire cette structure nodulaire. Néanmoins, les structures sphérolitiques sont à éviter car, à cause du manque de cohésion entre les nodules, les propriétés mécaniques de la membrane peuvent être diminuées [99].



**Figure 11 : Image MEB de la coupe transversale d'une membrane en PVDF préparé par NIPS-WIPS à partir d'un collodion PVDF/DMF (22/78 m/m) et immergé dans un bain d'octan-1-ol [120].**

Enfin, la pureté, la masse molaire et la polydispersité du polymère peuvent aussi avoir une influence sur la structure membranaire. Holda et al. ont testé plusieurs membranes réalisées à partir de différents PSf, purifiés ou non purifiés [141]. Après purification, la polydispersité du polymère est réduite, les masses molaires moyennes en nombre et en masse sont augmentées et la teneur en impuretés est réduite. En conséquence, après purification et à cause de l'augmentation des masses molaires moyennes, les collodions réalisés dans un mélange NMP/THF et avec une concentration en polymère constante de 21 m% voient leur viscosité augmenter. Les membranes obtenues après précipitation dans l'eau ont, dans tous les cas, des perméances et des taux de rétention au rose Bengal ( $M_w = 1017 \text{ g.mol}^{-1}$ ) accrus lorsque le polymère est purifié. Finalement, si les microstructures observées au MEB n'indiquent pas de changements majeurs (morphologies poreuses asymétriques avec macrovides en doigts de gant), la variation des performances indique un potentiel changement microstructurel. Davantage de caractérisations structurelles sont nécessaires pour compléter ces observations.

### **Concentration en polymère**

D'après la thermodynamique de l'inversion de phase, représentée par le diagramme ternaire (Figure 7c), il apparaît que la concentration initiale en polymère dans le collodion va impacter fortement la morphologie membranaire. En effet, en modifiant la concentration en polymère, le point de départ bouge sur l'axe polymère-solvant. Comme expliqué précédemment, si la concentration initiale est trop faible, il est possible de ne pas obtenir de membrane car la composition après immersion dans le bain de coagulation se situera en dessous de la concentration critique et un mélange de type latex sera obtenu. Il faut donc une concentration en polymère minimum pour former la matrice membranaire. En pratique, cette concentration critique est dépassée car les collodions ont généralement une concentration en polymère comprise entre 15 m% et 25 m% [22,23].

Par augmentation de la concentration en polymère, le point peut également se rapprocher de la courbe de gélification et de cristallisation, ce qui pourra favoriser la formation d'une couche dense de

surface ou d'une sous structure sphérulitique [100,111]. Cela se combine généralement à une viscosité du collodion qui augmente, ce qui diminue la vitesse d'échange de matière et de démixtion [136].

Le Tableau 4 reprend plusieurs exemples et montre l'influence de la concentration en polymère pour différents collodions.

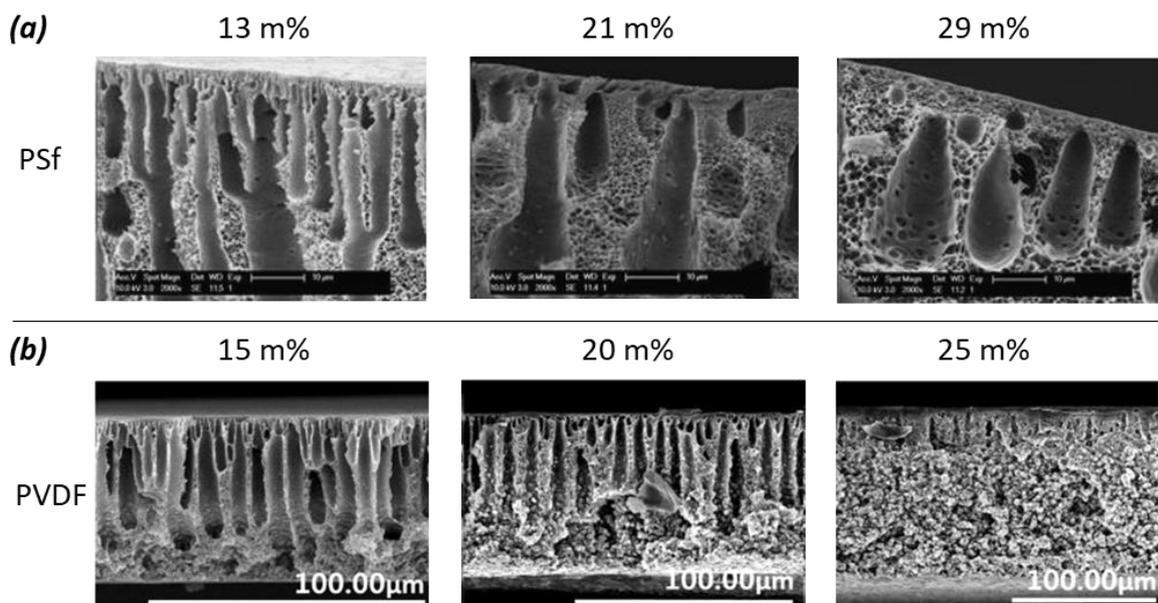
**Tableau 4 : Exemples de l'influence de l'augmentation de la concentration en polymère pour différents systèmes collodion. Pour tous les cas cités, le bain de coagulation est composé d'eau. THF : tétrahydrofurane. TEP : Phosphate de triéthyle.**

Système collodion Polymère/solvant	Gamme de concentrations	Effet de l'augmentation de la concentration en polymère	Ref.
PSf/NMP	9 – 30 m%	Membranes asymétriques avec une couche dense de surface et une sous structure avec macrovides en doigts de gant. ↗ Taille de la couche dense supérieure ↘ Taille des macrovides Changement de morphologie des macrovides vers une forme de poire (Figure 12a).	[132]
PVDF/DMAc	10 – 20 m%	Membranes asymétriques avec une couche dense de surface et une sous structure avec macrovides en doigts de gant. ↘ Porosité globale ↘ Taille moyenne des pores ↗ Module de Young ↘ Elongation à la rupture	[134]
PSf/(NMP/THF)	13 – 29 m%	Membranes asymétriques avec une couche dense de surface et une sous structure avec macrovides en doigts de gant. ↗ temps avant précipitation ↘ Taille des macrovides ↘ Nombre de macrovides Changement de morphologie des macrovides vers une forme de poire (Figure 12a). ↘ Perméance ↗ Rétention (rose Bengal)	[136]
AC/TEP	7 et 20 m%	Passage d'une membrane asymétrique avec macrovides à une membrane symétrique dense.	[133]
AC/DMSO	20 et 30 m%	Passage d'une membrane asymétrique avec macrovides à une membrane symétrique dense.	[133]
Polyamide aromatique (Nomex)/DMAc	10 – 23 m%	Membranes asymétriques avec une couche dense de surface et une sous structure avec macrovides en doigts de gant. ↗ Taille de la couche dense supérieure Disparition des macrovides Formation d'une structure de type éponge	[100]
AC/ Rhodiasolv® Polarclean	20 – 25 m%	Membranes asymétriques avec une couche dense de surface et une sous structure avec macrovides en doigts de gant. ↘ Porosité globale et de surface ↘ Taille moyenne des pores ↘ Perméance à l'eau ↗ Rétention en sels (NaCl et MgSO <sub>4</sub> )	[142]
PVDF/ Rhodiasolv® Polarclean	15 – 25 m%	Membranes asymétriques avec une couche dense de surface, une première sous structure avec macrovides en doigts de gant et une deuxième sous structure sphérulitique (Figure 12b). ↘ Taille des macrovides ↗ Couche sphérulitique	[111]

Dans le Tableau 4, les concentrations étudiées varient entre 7 m% et 30 m%. Les polymères mentionnés dans ces études sont le PSf, le PVDF, l'AC et un polyamide aromatique. Différents solvants ou mélange de solvants ont été utilisés dont la NMP, la DMAc, le TEP, le DMSO et un solvant commercial, le Rhodiasolv® Polarclean. Les divers exemples cités vont tous dans le sens d'une diminution de la taille, réduction en nombre ou disparition totale, des macrovides lorsque le collodion est plus concentré en polymère.

La suppression des macrovides favorise la formation de structures de type éponge et la formation d'une couche supérieure dense [100,132,133]. Pour un polymère semi cristallin comme le PVDF, cela peut encourager le développement de la sous structure sphérolitique par cristallisation du polymère (Figure 12b) [111]. Pour les membranes en PSf, en plus de diminuer en taille, les macrovides ont tendance à changer de forme pour passer de longs doigts de gant allongés à une forme en poire (Figure 12a).

En complément, la porosité globale, la porosité de surface (pour les membranes sans couche dense) et la taille des pores tendent à diminuer avec l'augmentation de la concentration [134,142]. Pour une membrane en PVDF, le passage d'une concentration de 10 m% à 20 m% dans le DMAc fait chuter la porosité globale de 65 % à 41 % et la taille des pores de 0,1  $\mu\text{m}$  à 0,06  $\mu\text{m}$  [134].



**Figure 12 :** Influence de la concentration en polymère sur la morphologie membranaire pour (a) des membranes en PSf préparées à partir d'un collodion dans le mélange NMP/THF (70/30), (b) des membranes en PVDF préparées à partir d'un collodion dans le Rhodiasolv® Polarclean. Images MEB issues de [111,136].

De plus, ces changements de morphologie peuvent modifier les propriétés mécaniques de la membrane. Dans le cas d'une membrane faite avec le collodion PVDF/DMAc, l'augmentation de la concentration en PVDF de 10 m% à 20 m% a permis d'augmenter le module de Young de 98  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$  à 152  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$  et de diminuer l'élongation à la rupture de 128 % à 45 % [134].

En conséquence, les performances membranaires sont généralement modifiées dans le sens d'une diminution de la perméance et une augmentation de la rétention lorsque la concentration en polymère augmente [136,142]. Dans le cas d'une membrane en PSf, la perméance et le taux de rétention au rose Bengal sont passés de presque 10  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  et 35 % respectivement, pour une concentration en

PSf de 13 m%, à environ  $0,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  et 80 %, pour une concentration en PSf de 21 m% [136]. De manière plus générale, cela explique pourquoi les membranes d'UF sont réalisées avec des collodions entre 12 m% et 20 m% en polymère tandis que les membranes d'osmose inverse sont faites avec des collodions aux concentrations supérieures à 20 m% [38].

### Ajout d'additifs

L'ajout d'additifs au sein du collodion est une méthode également très employée pour contrôler les propriétés de la membrane. Des additifs organiques et inorganiques peuvent être utilisés. En fonction de la nature et de la concentration des additifs, différents effets peuvent être observés sur la microstructure de la membrane finale mais également sur ses propriétés mécaniques, propriétés physico-chimiques et performances en filtration. Le Tableau 5 liste quelques exemples d'additifs pour la fabrication de membranes avec leurs effets.

**Tableau 5 : Exemple de l'effet d'additifs organiques et inorganiques sur les propriétés de la membrane. PVP : polyvinylpyrrolidone. PEG : polyéthylène glycol.**

Polymère	Additif	Solvant	Effet de l'additif	Ref.
PVDF (20 m%)	PVP ( $M_w = 10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (2,5 ; 5 ; 7,5 m%)	DMAc	Membranes asymétriques avec macrovides en doigts de gant. ↗ Taille des macrovides	[143]
PVDF (20 m%)	LiCl (2,5 ; 5 ; 7,5 m%)	DMAc	Membranes asymétriques avec macrovides en doigts de gant. ↘ Taille des macrovides ↘ Porosité globale ↗ Taille des pores à 2,5 m% additif ↘ Taille des pores à 5 et 7,5 m% additif	
PVDF (15 m%)	PVP ( $M_w = 10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (5 m%)	Rhodiasolv® Polarclean	Membrane de référence avec couche dense de surface et sous structure poreuse symétrique. Formation de macrovides en doigts de gants avec la PVP. ↘ Résistance à la traction ↘ Elongation à la rupture ↗ Porosité globale ↗ Porosité de surface	[111]
PSf (12 m%)	PVP ( $M_w = 24\,000, 40\,000$ et $360\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (5 m%)	NMP et DMAc	Membrane de référence avec couche dense de surface et sous structure poreuse asymétrique. ↗ $M_w$ PVP = ↘ Taille des macrovides ↗ $M_w$ PVP = ↗ Nombre de pores ↗ $M_w$ PVP = ↘ Taille des pores ↗ $M_w$ PVP = ↘ Perméance à l'eau	[144]
PSf (12 m%)	PEG ( $M_w = 400, 6\,000$ et $20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (5 m%)	NMP et DMAc	Membrane de référence avec couche dense de surface et sous structure poreuse asymétrique. ↗ $M_w$ PEG = ↗ Nombre de pores ↗ $M_w$ PEG = ↘ Taille des pores ↗ $M_w$ PEG = ↗ Porosité globale ↗ $M_w$ PEG = ↗ Perméance à l'eau	[145]
PSf (18 m%)	PEG ( $M_w = 400 - 20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (0 – 10 m%)	DMAc	Membrane de référence avec couche dense de surface et sous structure poreuse asymétrique. ↗ Taille des macrovides ↗ Porosité globale ↘ Angle de contact ↗ Perméance à l'eau	

Polymère	Additif	Solvant	Effet de l'additif	Ref.
PVDF (19 m%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 ; 2 ; 3 ; 4 m%)	DMAc	Membranes asymétriques avec macrovides en doigts de gant. ↗ Perméance à l'eau ↘ Angle de contact ↗ Résistance à la traction ↗ Elongation à la rupture	[146,147]

Fontananova et al. ont étudié l'influence de la polyvinylpyrrolidone (PVP) (10 000 g.mol<sup>-1</sup>) et du chlorure de lithium (LiCl) lorsqu'ils sont ajoutés à 2,5 m%, 5 m% et 7,5 m% dans le collodion PVDF/DMAc [143]. Alors que la PVP tend à augmenter la taille des macrovides, le LiCl a un effet inverse. Une diminution de la porosité ainsi qu'un contrôle de la taille des pores sont notamment observés en présence de chlorure de lithium.

Dans le cas de LiCl, le rayon des pores augmente de 0,106 µm à 0,143 µm pour une concentration de 2,5 m% en additif, ce qui implique un potentiel effet thermodynamique de cet ajout [143]. En revanche, à plus haute concentration, 5 m% et 7,5 m%, le rayon des pores chute à 0,043 µm et 0,056 µm. Les auteurs suggèrent ici un effet majoritairement cinétique durant l'inversion de phase. En effet, la viscosité augmente rapidement à cause de la formation d'un complexe entre la DMAc et LiCl et les interactions entre Li<sup>+</sup> et les groupes électron donneur du PVDF [148].

Ces changements sont expliqués par un effet thermodynamique qui s'oppose à un effet cinétique [143]. L'effet thermodynamique est dû à la réduction de la miscibilité du collodion lorsqu'un additif est présent, ce qui favorise une démixtion plus rapide et donc la formation de macrovides. En revanche, la viscosité est augmentée avec l'ajout de tels additifs [148], ce qui réduit l'échange de matière une fois dans le bain de coagulation et retarde la démixtion (effet cinétique) [149].

L'effet de la PVP (10 000 g.mol<sup>-1</sup>) est confirmé par les travaux de Tae Jung et al. qui ont utilisé le Rhodiasolv® Polarclean comme solvant de mise en œuvre, qui est aussi un solvant vert [111]. La PVP forme des macrovides sur une membrane qui n'en avait initialement pas. Une surface poreuse se forme également et la porosité globale augmente d'environ 75 % à 85 %. En conséquence de la présence de macrovides, la résistance à la traction diminue de 5 MPa à 1,5 MPa et l'élongation à la rupture de 130 % à 85 %.

Cependant, il a été démontré que lorsque l'additif est une macromolécule, sa masse molaire joue un rôle important [144,145]. Lorsque la PVP est ajouté dans un collodion PSf/NMP ou PSf/DMAc, la formation de macrovides est inhibée lorsque la masse molaire de l'additif augmente (de 24 000 à 360 000 g.mol<sup>-1</sup>) [144]. En contrepartie, la taille des pores diminue, le nombre de pores augmente mais la perméance à l'eau diminue. Une étude similaire a été réalisée avec des polyéthylènes glycols (PEG) entre 400 et 20 000 g.mol<sup>-1</sup> et avec la même concentration que pour la PVP (5 m%) [145]. Dans ce cas, les macrovides n'ont jamais été complètement inhibés et la porosité globale a augmenté. Par conséquent, à l'inverse de la PVP, la perméance augmente avec la hausse de la masse molaire du PEG.

De manière similaire, Ma et al. ont aussi regardé l'effet des concentrations et des masses molaires du PEG sur une membrane en PSf. Ils ont montré que la concentration en PEG 400 g.mol<sup>-1</sup> (0 à 10 m%) et la masse molaire du PEG (400 à 20 000 g.mol<sup>-1</sup>) ont presque le même effet sur la membrane. Ainsi, l'augmentation de l'un de ces deux paramètres favorise la formation des macrovides, augmente la porosité globale, diminue l'angle de contact à l'eau et augmente la perméance à l'eau. Ces PEG ont

donc un effet porogène et hydrophilisant sur la membrane. Cet effet hydrophilisant est dû à la présence résiduelle de l'additif dans la membrane [111,150]. Une différence est cependant observée au regard des taux de rétention en Pepsine ( $M_w = 35\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ ) et en BSA (*Bovine serum albumin*,  $M_w = 67\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ ). Avec l'ajout de PEG 400  $\text{g.mol}^{-1}$ , la rétention de ces composés reste stable ou augmente légèrement, tandis qu'avec l'augmentation de la masse molaire, les rétentions diminuent. Comme justification à cela, les auteurs expliquent qu'avec la hausse de la concentration en PEG 400  $\text{g.mol}^{-1}$ , la distribution de taille des pores en surface devient plus étroite.

De l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a été utilisé comme additif inorganique [146,147]. Les analyses au MEB et les mesures de porosité ne montrent aucun changement significatif avec un tel additif et dans cette gamme de concentration (jusqu'à 4 m%). Cela indique que les particules n'altèrent pas le mécanisme de formation de la membrane. En revanche, la perméance à l'eau, l'angle de contact et les propriétés mécaniques ont été modifiés. Avec une concentration de 2 m% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , considérée comme optimum par les auteurs, la perméance à l'eau passe de  $52,0\ \text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  à  $74,3\ \text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , l'angle de contact diminue de  $83,6^\circ$  à  $57,4^\circ$ , la résistance à la traction de l'échantillon augmente de 13,2 N à 19,9 N et l'élongation à la rupture passe de 4,7 % à 7,3 %. Les nanoparticules de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont donc un effet hydrophilisant sur la membrane mais aussi d'amélioration des propriétés mécaniques.

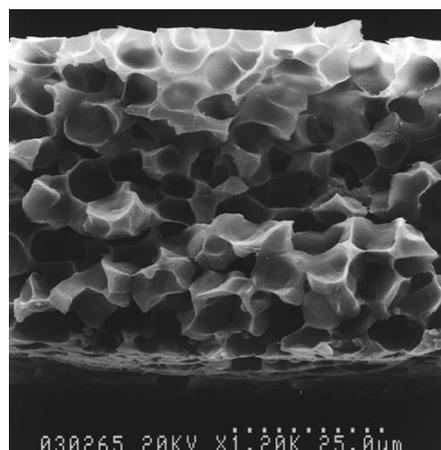
Au regard de ces différentes études, il apparaît évident que l'utilisation d'additifs permet de modifier les propriétés structurelles, les propriétés mécaniques, propriétés physico-chimiques et donc les performances de la membrane. La nature et la concentration de l'additif vont notamment influencer ces modifications mais pour les additifs organiques macromoléculaires, comme le PEG et la PVP, la masse molaire est également importante. En effet, plus la masse molaire de l'additif organique est faible, plus il favorise une démixtion rapide entraînant la formation d'une structure asymétrique. A l'inverse, plus sa masse molaire est grande, plus la démixtion est lente et moins les macrovides sont observés. Tous ces changements structurels s'expliquent par les effets qu'ont les additifs sur la thermodynamique et cinétique de démixtion du collodion.

### **Conditions de l'étalement du collodion et de l'inversion de phase**

Enfin, en plus de la nature du système qui regroupe le polymère, le solvant, le non-solvant et éventuellement l'additif, d'autres paramètres de mise œuvre viennent s'ajouter pendant la réalisation du collodion, son étalement et son immersion dans le bain de non-solvant. De nombreux autres paramètres peuvent avoir une influence sur la structure membranaire comme la température du collodion, l'épaisseur d'étalement, la nature du support, le temps d'exposition sous air avant l'immersion dans le bain de coagulation, le taux d'humidité de l'air ou encore la température du bain de coagulation.

Une augmentation de la température du collodion ou du bain de coagulation tend à accélérer la démixtion via une diminution de la viscosité et une meilleure miscibilité solvant/non-solvant. Pour des membranes en AC additivées avec du PEG, le changement de température du bain de coagulation de  $25\ ^\circ\text{C}$  à  $75\ ^\circ\text{C}$  a favorisé la formation des macrovides [151]. Dans le cas de membranes en PVDF, la démixtion S-L par cristallisation peut être favorisée lorsque la température du bain de coagulation est plus faible. Ainsi, Cheng a observé qu'entre un bain d'eau de  $25\ ^\circ\text{C}$  et de  $65\ ^\circ\text{C}$ , la membrane en PVDF passe d'une structure nodulaire sphérulitique (similaire à la Figure 11) à une structure cellulaire (Figure 13) [152]. Car contrairement à la structure sphérulitique, la structure cellulaire se forme à la suite d'une démixtion L-L. De manière similaire, Buonomenna et al. ont mis en évidence qu'entre  $25\ ^\circ\text{C}$  et  $60\ ^\circ\text{C}$ , la

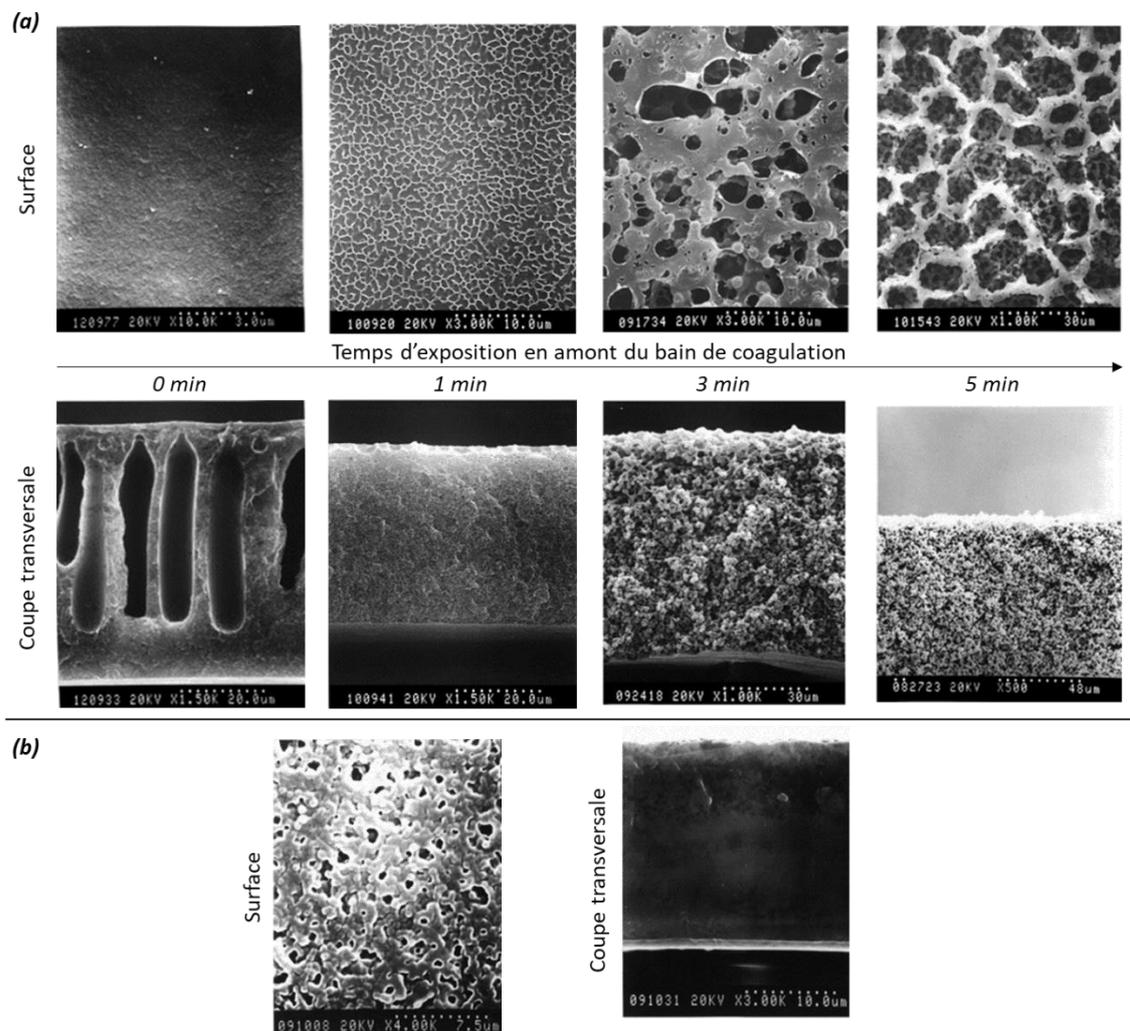
porosité globale de la membrane en PVDF augmente de 55 % à 65 % et que la forme cristalline de la membrane faite à 25°C présente moins d'imperfections [134].



**Figure 13 :** Image MEB d'une membrane en PVDF réalisée par immersion du collodion PVDF/DMF/eau (20/75,5/4,5 m/m/m) dans un bain d'eau à 65 °C. Structure cellulaire. Issue de [152].

Le temps d'exposition entre l'étalement du collodion et le bain de coagulation joue un rôle important. Durant cet intervalle de temps, les échanges de matières et la démixtion peuvent commencer à se produire soit par sorption d'eau provenant de l'humidité ambiante (non-solvant) (procédé NIPS-VIPS), soit par évaporation du solvant. Plus le temps d'exposition sera long, plus l'influence de l'un de ces phénomènes sera importante [136,153,154]. Vandezande et al. ont varié le temps d'exposition avant immersion dans le bain de coagulation entre 0 secondes et 120 secondes. La membrane formée est en polyimide (Matrimid®) et le solvant du collodion est un mélange THF/NMP (1/2 m/m). L'augmentation du temps d'exposition sous la hotte permet d'augmenter l'épaisseur de la couche compacte de surface et de réduire la taille des macrovides de la sous structure. De ce fait, entre 0 sec et 120 sec d'exposition, la perméance de la membrane et son taux de rétention du rose Bengal passent respectivement de 2 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> et environ 90 % à 0,1 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> et environ 99 %. Des observations très similaires ont été faites pour une membrane en PSf [136]. Le solvant utilisé pour le collodion est également un mélange NMP/THF (70/30) et les macrovides disparaissent complètement pour un temps d'exposition de 120 sec. Young. et al. ont étudié l'influence du temps d'exposition sur des membranes en poly(éthylène-co-alcool vinylique) (Figure 14a) [154]. Ce polymère est cristallin et peut donc, comme le PVDF, suivre une démixtion par cristallisation. Le solvant utilisé pour le collodion est du DMSO. La membrane de référence (temps d'exposition = 0 min) montre une couche dense de surface et une sous structure poreuse asymétrique avec macrovides. Pour un temps d'exposition de 1 min, la morphologie change complètement et affiche une surface poreuse avec une structure transversale cellulaire sans macrovides. Avec un temps d'exposition de 3 min et 5 min, les membranes présentent une structure symétrique avec des nodules issues d'une cristallisation du polymère. De 3 min à 5 min, la surface de la membrane présente des nodules de plus en plus distincts et dissociés. Ces images reflètent une démixtion de plus en plus retardée au fur et à mesure que le temps d'exposition augmente, de manière à supprimer les macrovides au bénéfice d'une structure cellulaire (démixtion L-L) dans un premier temps, puis à former des nodules sphérulitiques (démixtion S-L par cristallisation) dans un second temps.

Finalement, dans tous ces différents cas, l'ajout d'un temps d'exposition tend à inhiber la formation de structures asymétriques, ce qui s'explique essentiellement par une vitesse de démixtion plus lente [136].



**Figure 14 : Images MEB de membranes en poly(éthylène-co-alcool vinylique) réalisées à partir d'un collodion à 15 m% en polymère et dans le DMSO. (a) Influence du temps d'exposition sous air (température de l'air = 21°C et taux d'humidité de 75 %) en amont du bain de coagulation (eau). (b) Membrane réalisée avec une température de l'air de 55°C et taux d'humidité de 30 %. Images extraites de [154].**

Le taux d'humidité de l'air et la température à l'interface collodion/air sont des paramètres directement reliés aux effets induits pendant le temps d'exposition. Ces deux paramètres définissent en grande partie si la pré-étape avant le bain de coagulation sera du NIPS-VIPS ou de l'évaporation du solvant. La balance de l'un à l'autre de ces procédés repose sur la vitesse d'extraction (par évaporation) du solvant par rapport à la vitesse de pénétration du non-solvant (humidité de l'air) dans le film de collodion. Plus le taux d'humidité est grand, plus la pré-étape de NIPS-VIPS est favorisée (voir partie suivante sur le procédé NIPS-VIPS) [154–157]. A l'inverse, plus le taux d'humidité est faible et la température à l'interface solvant/air est grande, plus la pré-étape par évaporation du solvant est favorisée [154–157]. Ainsi, Young et al. ont montré qu'en diminuant le taux d'humidité de 75 % à 30 % et en augmentant la température de l'air de 21 °C à 55 °C pendant le temps d'exposition, la membrane passe de poreuse à dense comme le montre la coupe transversale (Figure 14b) [154]. Dans ces

conditions, l'inversion de phase par évaporation du solvant domine pendant la pré-étape d'exposition. Une surface poreuse reste néanmoins visible. Elle est due à une sorption partielle de l'humidité (Figure 14b).

Enfin, lors de l'étalement du collodion, la vitesse, l'épaisseur et la nature du support vont pouvoir jouer un rôle sur la microstructure finale. La vitesse d'étalement est davantage reliée aux temps d'exposition qui s'écoule entre le dépôt du collodion et son immersion dans le bain de coagulation. En d'autres termes, plus la vitesse d'étalement est lente, plus le temps avant immersion sera retardé.

L'épaisseur d'étalement a une influence plus directe sur la morphologie membranaire [158–160]. Parce que le volume de polymère augmente avec l'épaisseur d'étalement du collodion, l'épaisseur finale de la membrane augmente également. Néanmoins, la différence d'épaisseur entre l'étalement et la membrane finale, c'est-à-dire le rétrécissement, s'accroît avec la diminution de l'épaisseur d'étalement [159,160]. En effet, à plus faible épaisseur d'étalement, les membranes ont tendance à ne plus former de macrovides à l'intérieur de leur structure poreuse, ce qui favorise leur rétrécissement [158–160].

La nature du support sur lequel est préparé la membrane est également déterminante, aussi bien pour les membranes auto-supportées que pour les membranes supportées. Les membranes auto supportées sont préparées sur un support mais en sont ensuite détachées avant d'être utilisées. Pour ce genre de membranes, Aerts et al. ont comparé la formation de membranes préparées à partir d'un collodion PSf/NMP (18 m% en PSf) sur un support en verre et sur un support en polytétrafluoroéthylène (PTFE, Téflon®) [161]. Le support en PTFE a une énergie de surface plus faible que le verre et provoque donc une plus forte rétractation latérale du collodion pendant son étalement. De plus, les membranes issues d'une préparation sur le PTFE montrent une perméance à l'eau divisé par 2 par rapport à celles réalisées sur du verre, ce qui suggère une microstructure fortement liée à la nature du support. A l'inverse, certaines membranes ont besoin d'un support mécanique lors de leur utilisation, ce sont les membranes supportées. Dans ce cas, le collodion est étalé directement sur ce support. Lohokare et al. ont comparé des membranes en PAN supportées sur des supports tissés et non tissés en polyester [162]. Les supports les plus poreux ont tendances à créer une pénétration du collodion dans le support pendant l'étalement, ce qui engendre des défauts visibles sur la membrane. Les structures transversales des différentes membranes sont toutes très similaires les unes aux autres. En revanche, les auteurs ont observé une corrélation linéaire et croissante entre la porosité de surface et la porosité du support. En complément à ces études, Tian et al. ont comparé des membranes en PSf préparées sur une plaque de verre et sur un support non tissé [158]. Sur les membranes supportées, les auteurs ont mis en évidence la présence de macrovides sur la partie inférieure, issus de la pénétration du non-solvant au travers du support poreux.

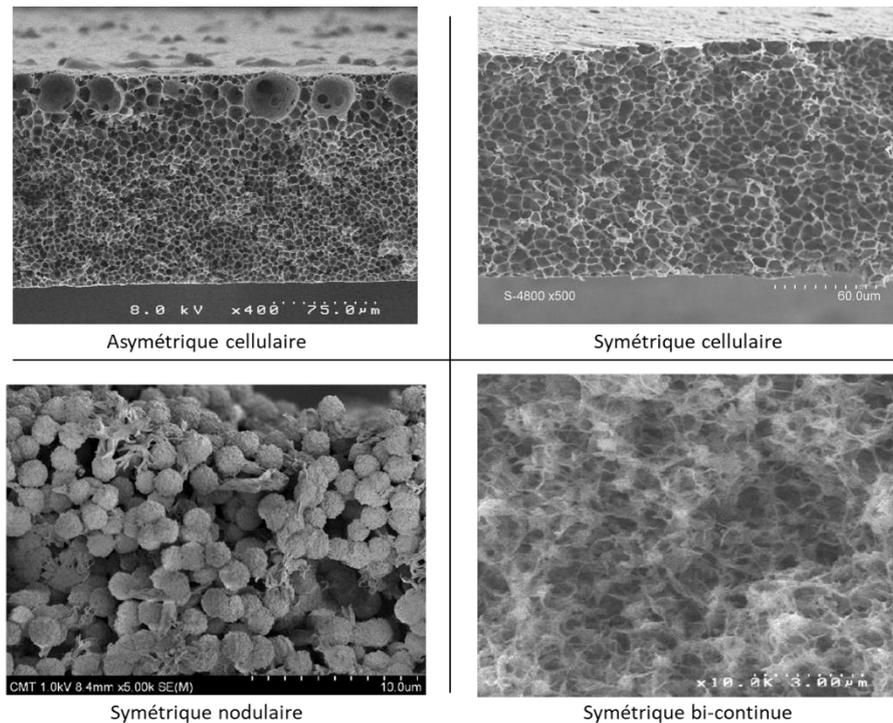
#### 1.1.2.2.2 Inversion de phase par ajout d'un non-solvant en phase gazeuse (NIPS-VIPS)

La méthode NIPS-VIPS est proche du procédé NIPS-WIPS du fait que l'inversion de phase s'initie à la suite de la pénétration d'un non-solvant dans le film de collodion. Cependant, en NIPS-VIPS le non-solvant est sous forme gazeuse et non sous forme liquide (Figure 5). Par conséquent, la pénétration du non-solvant et les transferts de matière sont beaucoup plus lents qu'en NIPS-WIPS [163].

Dans le cas où le non-solvant est l'eau, ce qui est généralement le cas [164], le taux d'humidité de l'air influence grandement la formation de la membrane. Comme mentionné dans la partie précédente, cette inversion de phase NIPS-VIPS par sorption de l'humidité ambiante est souvent observée pendant

l'intervalle de temps entre l'étalement du collodion et son immersion dans le bain de coagulation du procédé NIPS-WIPS. D'ailleurs, ces deux procédés NIPS peuvent être volontairement combinés ensemble, auquel cas il s'agit d'un procédé NIPS-VIPS/WIPS [127,165].

Quatre types de morphologies membranaires sont communément obtenues par procédé NIPS-VIPS seul (Figure 15) [127] : les structures cellulaires symétriques et asymétriques, la structure symétrique nodulaire et la structure symétrique bi-continue. Les macrovides en doigts de gant ne peuvent pas être obtenus par les procédés entièrement dictés par du NIPS-VIPS. Ici encore, la formation de la structure est liée aux phénomènes thermodynamiques et cinétiques de l'inversion de phase.



**Figure 15 : Images MEB des différentes structures communément obtenues par procédé NIPS-VIPS. Membranes cellulaires extraites de [166]. Membranes nodulaire et bi-continue extraites de [167].**

Pour les paramètres associés à la composition du collodion, augmenter la concentration en polymère dans le collodion va par exemple augmenter la viscosité de celui-ci et donc diminuer la vitesse de diffusion du non-solvant. Les conséquences sur une membranes en PVDF sont une diminution de la porosité et de la taille des pores et une augmentation de l'épaisseur [168]. Bouyer et al. ont pu mettre en évidence une évolution de la symétrie membranaire avec la concentration en polymère [166]. Des membranes en poly(éther imide) ont été préparées avec une concentration en polymère dans le collodion qui varie entre 16 m% et 25 m%. La membrane faite avec une concentration de 16 m% présentait une structure de type asymétrique cellulaire mais quand la concentration augmente le gradient de taille de pore s'estompe pour donner une membrane symétrique cellulaire à une concentration de 25 m%. Cela est dû à la fois à une diminution du gradient de concentration pendant l'inversion de phase mais aussi à une augmentation de la viscosité du collodion.

L'ajout d'un additif dans le collodion peut avoir un double effet. D'une part, il peut diminuer la solubilité du polymère, ce qui accélère la thermodynamique de démixtion. D'autre part, l'ajout d'additifs hydrophiles tels que la PVP et le PEG, peut favoriser la sorption de l'eau et donc accélérer la

démixtion. Pour ces raisons, Kang et al. ont noté une augmentation de la porosité, de la taille des pores et de la perméance à l'eau pour des membranes en PVC contenant de la PVP [169].

La volatilité du solvant a un impact important sur la membrane les membranes formées par NIPS-VIPS. Si le solvant est suffisamment volatil et que son évaporation domine par rapport à l'afflux de solvant dans le film, alors la porosité de surface va diminuer et entraîner la formation d'une couche dense [170]. Les solvants utilisés en NIPS-VIPS sont donc généralement peu volatils comme la NMP ( $T_{\text{ébullition}} = 202 \text{ °C}$ ), la DMF ( $T_{\text{ébullition}} = 153 \text{ °C}$ ), la DMAc ( $T_{\text{ébullition}} = 166 \text{ °C}$ ), le DMSO ( $T_{\text{ébullition}} = 189 \text{ °C}$ ) [164].

De manière similaire, le taux d'humidité va également influencer l'afflux de non-solvant dans le film et donc la morphologie finale de la membrane [154–157,166]. Plus le taux d'humidité est faible, plus le temps pour que la démixtion ait lieu est long [166]. A partir d'un certain taux d'humidité suffisamment bas, l'évaporation du solvant l'emporte sur l'afflux de non-solvant de telle sorte que la membrane forme un structure dense [154,156,157]. Inversement, quand le taux d'humidité augmente la porosité globale de la membrane tend à augmenter. Pour la morphologie des pores, Park et al. ont observé une diminution de la taille des pores pour des membranes en PSf lorsque le taux d'humidité augmente de 70 % à 90 %.

Enfin, la température de solubilisation du polymère est un paramètre qui peut influencer fortement la formation des membranes réalisées avec un polymère semi cristallin. Venault et al ont observé qu'en augmentant de manière graduelle la température de solubilisation du PVDF dans la NMP de 30 °C à 50 °C, la membrane passe d'une morphologie bi-continue à une morphologie nodulaire sphérulitique [171]. Plus cette température est grande, plus les nodules sont gros et moins ils sont interconnectés. Les conséquences sur les autres propriétés de la membrane sont une diminution de la porosité, du module de Young, de la résistance à la traction et de l'élongation à la rupture.

#### 1.1.2.2.3 Inversion de phase par évaporation du solvant (EIPS)

La méthode d'inversion de phase par EIPS s'initie par évaporation du solvant. Ici, à l'inverse des méthodes précédentes, le non-solvant est présent dans le collodion de départ. Ainsi, lorsque le solvant s'évapore, le collodion s'enrichit en non-solvant pour finalement se séparer en deux phases lorsque la courbe binodale est franchie. Pour que ce procédé soit possible, le solvant doit être plus volatil que le non-solvant. Les solvants généralement utilisés pour cette technique sont le dichlorométhane ( $T_{\text{ébullition}} = 40 \text{ °C}$ ), l'acétone ( $T_{\text{ébullition}} = 56 \text{ °C}$ ), le tétrahydrofurane ( $T_{\text{ébullition}} = 66 \text{ °C}$ ), le toluène ( $T_{\text{ébullition}} = 110 \text{ °C}$ ) ou l'hexane ( $T_{\text{ébullition}} = 69 \text{ °C}$ ) [123,155,172–175].

Avec ce procédé, des structures alvéolaires, bi-continues et sphérulitiques peuvent être obtenue [123]. Nguyen et al. ont obtenu ces différentes morphologies en variant la nature du polymère et du solvant [123]. Une structure nodulaire sphérulitique a été obtenue pour une membrane en PVDF mise en œuvre avec le couple solvant/non-solvant acétone/butanol (8/2 v/v). Une structure alvéolaire est observée pour une membrane en polystyrène mise en œuvre avec le couple solvant/non-solvant tétrahydrofurane/butanol (8/2 v/v). Et une structure bicontinue est observée pour une membrane en PSf mise en œuvre avec le couple solvant/non-solvant dichlorométhane/butanol (8/2 v/v).

La concentration en polymère est un premier paramètre à prendre en compte et comme cela a été le cas précédemment, une plus forte concentration en polymère tend à réduire la porosité membranaire. Pervin et al. ont ainsi diminué la porosité de leurs membranes de 37 % à 9 % en augmentant la concentration en Poly(méthacrylate de méthyle) dans le collodion de 5 m% à 15 m% [155].

L'augmentation de la quantité de non-solvant dans le collodion permet d'accroître la porosité de la membrane [123,155,173–175]. En l'absence de non-solvant, la membrane formée devient dense. L'agent chimique utilisé comme non-solvant peut cependant différer des autres techniques de fabrication par inversion de phase. En effet, des PEG et de la paraffine ont par exemple été utilisés comme des équivalents à un non-solvant [172–175]. Zhao et al. ont ajouté de la paraffine dans un collodion à base de polysiloxane et d'hexane [173]. Avec l'augmentation de la concentration en paraffine, la porosité de surface augmente, la densité des pores diminue et la taille des pores augmente de 2  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$ . Des observations similaires sont faites pour des membranes en PLA dont l'additif agissant comme non-solvant est du PEG 400  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PEG400) [175]. Les auteurs ont mis en évidence une augmentation de la porosité sur la coupe transversale de ces membranes en fonction de la quantité de PEG400 ajoutée. En contrepartie, la résistance à la traction des membranes diminue. Kim et al. ont poussé leur étude un peu plus loin en analysant l'effet de différentes masses molaires de PEG sur la formation de membranes en polystyrène [174]. Ainsi, en augmentant la masse molaire de 200  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 600  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , les pores diminuent en taille de 12  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  mais augmentent en densité. Les auteurs expliquent ce phénomène comme une augmentation de la viscosité de la phase riche en polymère qui limite la coalescence des gouttelettes (phases pauvres en polymère) après la séparation L-L.

Enfin, la température du collodion peut aussi entrer en compte dans ce genre de procédé. Par exemple, pour des membranes en polysiloxane, l'augmentation de la température de 30 °C à 50 °C diminue la taille des pores de 41  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  et augmente leur densité [173]. Les auteurs expliquent qu'avec une température plus haute, l'évaporation du solvant et la démixtion s'effectuent plus rapidement, ce qui limite la coalescence des phases pauvres en polymère.

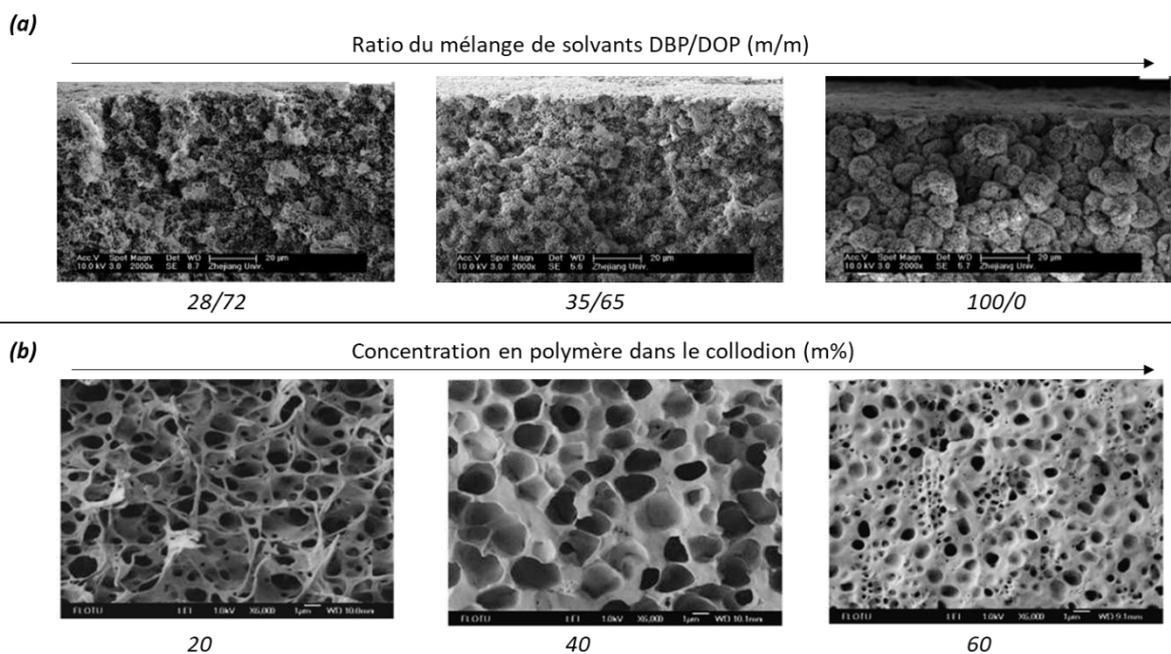
#### 1.1.2.2.4 Inversion de phase par variation de la température (TIPS)

Contrairement aux techniques précédentes, l'inversion de phase par variation de la température peut s'effectuer à l'aide d'un système binaire polymère/solvant sans addition d'un non-solvant. Ce procédé commence par l'homogénéisation à chaud du collodion. La température de solubilisation doit être au-dessus de la température critique (Figure 7b). Ensuite, le collodion est étalé avant d'être refroidi de manière contrôlée. De cette façon, la courbe binodale peut être franchie et la démixtion peut avoir lieu [176]. La dernière étape consiste ensuite à immerger la membrane solidifiée dans un bain de lavage pour extraire le solvant de la matrice.

Ce procédé requiert donc des solvants à hauts points d'ébullition capables de solubiliser le polymère à chaud mais qui ne le solubilise pas à la température de refroidissement. Les solvants ayant été utilisés avec cette technique sont très variés. Il y a eu, par exemple, le phtalate de dibutyle ( $T_{\text{ébullition}} = 340$  °C), le phtalate de dioctyle ( $T_{\text{ébullition}} = 385$  °C), le phtalate de diméthyle ( $T_{\text{ébullition}} = 282$  °C) et la benzophénone ( $T_{\text{ébullition}} = 305$  °C). Le polymère doit également avoir une bonne stabilité thermique. Généralement, les polymères utilisés pour cette méthode de mise en œuvre sont le PP [177,178] et le PVDF [111,128,179–182]. Les morphologies membranaires observées avec cette technique sont des structures alvéolaires, bi-continues ou nodulaires sphérulitiques.

Yang et al. ont étudié l'effet de la nature du solvant sur la fabrication de membranes en PP [178]. L'inversion de phase est provoquée par un abaissement de température du collodion de 140 °C à 10 °C. Le solvant est constitué d'un mélange de phtalate de dibutyle (DBP) et de phtalate de dioctyle (DOP) dont les proportions peuvent varier. Plus la teneur en DOP est grande, plus le polymère a une affinité chimique forte avec le mélange et donc plus il est soluble dans le milieu. Ainsi, la courbe binodale se

située à des températures faibles. Cet abaissement de température de la courbe binodale atteint un stade où la courbe de cristallisation se situe au-dessus de la courbe binodale. Ainsi, en augmentant la teneur en DOP, la morphologie membranaire passe d'une structure alvéolaire, issue d'une démixtion L-L, à une structure sphérolitique issue d'une démixtion S-L par cristallisation du polymère. Les conséquences sur les propriétés de la membrane sont une augmentation de la perméance à l'eau mais une diminution de la résistance à la traction et à l'élongation à la rupture. Ji et al. ont observé un phénomène similaire sur des membranes PVDF et avec les mêmes solvants [128]. En revanche, avec le PVDF, le mélange de solvants a plus d'affinité avec le polymère lorsque la teneur en DBP augmente. La Figure 16a montre l'évolution de ces structures en fonction du mélange de solvants. Il y est observé une transition progressive d'une structure bi-continue vers une structure nodulaire sphérolitique. Les auteurs ont également observé une augmentation de la teneur cristalline de la membrane à mesure que la structure sphérolitique est importante.



**Figure 16 : Coupes transversales observées MEB de membranes faites par TIPS. (a) Influence du mélange de solvants sur la structure de membranes en PVDF [128]. (b) Influence de la concentration en polymère dans le collodion sur la structure de membranes en PP [177].**

La concentration en polymère peut également dicter la formation des sphérolites. En effet, plus la concentration en polymère augmente, plus la localisation du point sur le diagramme binaire (Figure 7b) se situe vers des concentrations plus grandes. Si le point critique est dépassé, cette augmentation de la concentration engendre un abaissement de la température à partir de laquelle la démixtion L-L se produit. Cela a son importance lorsqu'il y a compétition avec une démixtion S-L par cristallisation car plus la démixtion L-L est retardée, plus la cristallisation pourra avoir lieu. En d'autres termes, la formation de sphérolites est favorisée lorsque la concentration en polymère augmente [180,181]. Yang et al. ont observé cet effet lorsque la concentration en PVDF dans la benzophénone augmente de 10 m% à 60 m% [181]. En revanche, la démixtion S-L par cristallisation ne survient pas toujours avant la démixtion L-L et dans ce cas, l'influence de la concentration est différente. Ainsi, pour des membranes en PP, à mesure que la concentration en polymère dans le phtalate de dipentyle augmente, de 10 m% à 60 m%, la structure passe de bicontinue à alvéolaire et devient moins poreuse (Figure 16b) [177].

La température de refroidissement a aussi une influence sur la formation de la structure, car plus celle-ci est faible, plus la démixtion s'effectue rapidement. Pour des membranes formées par démixtion L-L la structure passe d'une morphologie bicontinue à cellulaire [177]. Les auteurs expliquent qu'avec une température de refroidissement plus basse, les phases pauvres en polymère n'ont pas le temps de coalescer pour former des pores cellulaires. Ce phénomène de coalescence est démontré en ajoutant une pré-étape de refroidissement à 120 °C de plus en plus longue (10 sec – 120 sec) avant le bain à 0°C. Plus cette pré-étape est longue, plus la taille des pores augmente. En revanche, pour des membranes à nodules sphérulitiques, plus la température de refroidissement est faible, moins les sphérulites sont gros [180]. Encore une fois, cela s'explique par un temps de croissance des sphérulites qui décroît à mesure que la démixtion est plus rapide.

Pour ce qui est des additifs, Rajabzadeh et al. ont étudié l'effet de la PVP sur des membranes en PVDF [183]. Cet additif agit comme inhibiteur à la formation des sphérulites car il abaisse la température de cristallisation du polymère en solution. Ainsi, la membrane obtenue avec de la PVP présente moins de nodules sphérulitiques et de meilleures propriétés mécaniques [183]. Ma et al. ont ajouté des nanoparticules (montmorillonite et PTFE) aux membranes en PVDF. Ces nanoparticules tendent à diminuer la taille des sphérulites pour finalement ne plus les observer [182]. Les auteurs expliquent que ces nanoparticules agissent comme agents de nucléation pour les cristaux, ce qui permet d'en former davantage mais moins gros. Finalement, ils obtiennent un réseau constitué de lamelles cristallines interconnectées.

Enfin, Sawada et al. ont étudié l'effet de l'épaisseur d'étalement sur des membranes sphérulitiques en PVDF [179]. Avec l'augmentation de l'épaisseur, la taille des sphérulites a tendance à augmenter légèrement. Ceci s'expliquerait par un changement de température plus progressif dans l'épaisseur et donc un temps de croissance des sphérulites plus important lorsque l'épaisseur augmente. Également, en passant de 200 µm à 400 µm, l'épaisseur augmente, la porosité augmente, la résistance à la traction diminue et l'élongation à la rupture diminue.

#### 1.1.2.2.5 Panorama des techniques

Finalement, l'influence des différents paramètres de fabrication résulte d'une modification de la thermodynamique et cinétique de démixtion. Pour avoir une idée des conséquences d'un changement d'un de ces multiples paramètres, il est nécessaire d'identifier précisément le système collodion et le procédé de fabrication mis en jeu. Cependant, même de cette manière il peut être difficile de prédire l'influence d'un paramètre car les justifications à l'aide des effets cinétiques et thermodynamiques peuvent parfois mener à des résultats différents. Ainsi, le meilleur moyen pour comprendre l'impact réel de chacun de ces changements reste l'expérimentation.

Néanmoins, il est possible d'avoir une idée de l'influence des paramètres en fonction du procédé de fabrication utilisé. Bouyer et al. ont notamment répertorié l'influence relative de chaque paramètre de fabrication sur la structure de la membrane selon le procédé utilisé (Tableau 6) [98]. Ce tableau permet d'identifier les principaux paramètres qui ont une influence notable sur la structure membranaire.

**Tableau 6 : Influence relative des paramètres d'élaboration sur la structuration des membranes planes. Issu de [98].**

Paramètre	Procédé		
	EIPS	TIPS	NIPS
Polymère			++
Solvant/non-solvant	++	++ (solvant)	+++
Concentration en polymère		++	++
Composition du bain de coagulation			++
Température du bain de coagulation			+
Température collodion	+++		
Vitesse de refroidissement		+++	
Composition atmosphère gazeuse	+		++
Temps d'exposition atmosphère gazeuse	++	++	++
Additifs			++

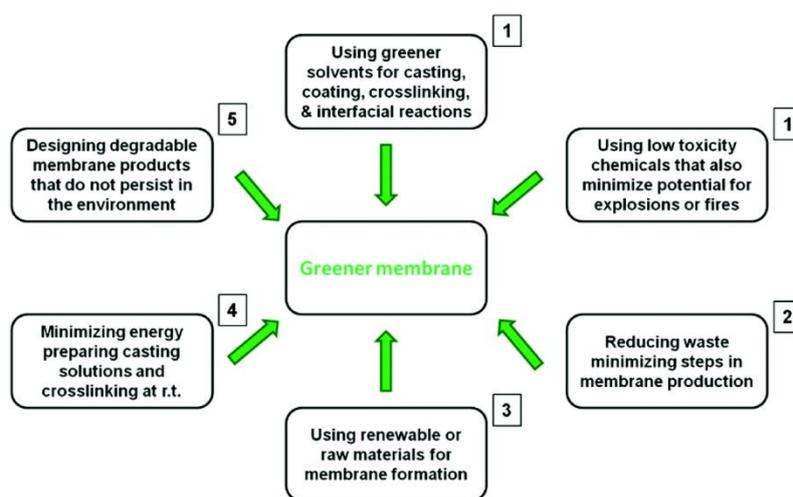
Ce genre de tableau peut aider l'expérimentateur à cibler les différents essais expérimentaux à réaliser. Par exemple, s'il faut modifier la structure d'une membrane réalisée par EIPS, il faudra d'abord s'intéresser à la température du collodion. Puis, dans un second temps, à la nature du solvant et du non-solvant, leurs concentrations et le temps d'exposition à l'atmosphère gazeuse avant le bain de lavage. Pour le procédé TIPS, c'est la différence de température entre le collodion et celle de refroidissement (vitesse de refroidissement) qui va majoritairement avoir un rôle sur la structure membranaire. La nature du solvant, la concentration en polymère et le temps d'exposition à l'atmosphère gazeuse avant le bain de lavage sont aussi à prendre en compte. Pour les procédés NIPS (NIPS-WIPS et NIPS-VIPS) en revanche, davantage de paramètres jouent un rôle sur la structure. Cela s'explique d'une part parce que ces techniques ont fait l'objet de plus d'études que le EIPS et le TIPS, ce qui permet d'avoir un meilleur aperçu des facteurs clés de la mise en œuvre de la membrane, mais également parce que ces deux procédés sont souvent combinés ensemble, de manière contrôlée ou non. En effet, le NIPS-VIPS se termine généralement par un bain liquide de coagulation [127] et le procédé NIPS-WIPS peut être réalisé dans une atmosphère humide qui, dans le cas où l'eau agit comme non-solvant, peut initier la démixtion [25]. Ainsi, pour ces procédés NIPS, cette richesse de paramètres rend la technique de fabrication très modulable mais également plus difficile à contrôler.

Enfin, dans le but de complexifier et élargir les possibilités structurelles, des procédés plus complexes et potentiellement plus modulables peuvent être développés en combinant ces différentes techniques entre elles. Ainsi, il est possible de former des membranes par un procédé mixte TIPS et NIPS-WIPS [111,184,185]. Jung et al. ont par exemple mis en œuvre des membranes en PVDF par solubilisation à chaud du polymère (140 °C) dans du Rhodiasolv® Polarclean, étalement du film collodion et immersion du film dans un bain de non-solvant (eau) entre 5 °C et 60 °C [111]. Le Rhodiasolv® Polarclean étant miscible à l'eau, une fois dans le bain de coagulation, la démixtion survient à la fois par pénétration du non-solvant dans le collodion (NIPS-WIPS) mais aussi par abaissement de la température (TIPS). Ainsi, les membranes obtenues ont une structure supérieure en doigts de gant, issue du NIPS-WIPS, et une structure inférieure sphérulitique, issue du TIPS.

## 1.2 Vers des membranes plus durables

Dans la section I.1.1 de ce chapitre, les problèmes liés aux polymères synthétiques conventionnels, pétrosourcés et non biodégradables, utilisés pour la fabrication de membranes, ont été soulignés. Ils sont notamment source de pollutions environnementales et contribuent à l'épuisement des ressources énergétiques non renouvelables. Cependant, en analysant de plus près le procédé de fabrication des membranes et leur fin de vie, il en ressort que le polymère n'est pas le seul responsable des problèmes environnementaux. Livingson et al. ont identifié et classé les différentes stratégies possibles pour la fabrication de membranes plus durables (Figure 17) [57].

Les termes « durable » (*sustainable*) et « vert » (*green*) pourront être utilisés, dans ce manuscrit, comme synonymes. Ces termes font suite au concept de « chimie verte » (*green chemistry*) introduit en 1998 [186], visant à répondre aux enjeux environnementaux de notre société. De ce fait, en plus de l'aspect environnemental, les risques physiques et sanitaires liés à l'utilisation des produits chimiques sont également considérés.



**Figure 17 : Stratégies pour développer des membranes plus durables, basées sur les principes de la chimie verte. Les nombres à côté des encadrés représentent le classement par ordre de priorité selon leurs contributions pour rendre le procédé membranaire plus durable [57].**

Ainsi, en appliquant les principes de la chimie verte aux technologies membranaires, 6 voies d'amélioration ressortent. Elles remettent en question le choix des composés mis en œuvre (polymères, solvants et additifs), le nombre d'étapes de fabrication et l'énergie requise pour ces étapes.

Les deux encadrements de priorité 1 (Figure 17) font référence aux solvants couramment utilisés pour la fabrication des membranes. Ces solvants, souvent toxiques, impactent lourdement le procédé de fabrication car ils comptent pour la majorité des déchets générés. La priorité 2 est de minimiser le nombre d'étapes pour la fabrication des membranes. La troisième priorité est d'utiliser des matériaux renouvelables et non modifiés. La priorité numéro 4 est de minimiser l'énergie utilisée pendant la fabrication en diminuant les températures de mise en œuvre. Enfin, la dernière priorité, numéro 5, est de concevoir des membranes non persistantes dans l'environnement et donc potentiellement dégradables après utilisation.

Les travaux de cette thèse abordent les points de priorité 1, 3 et 5 de la Figure 17. Un biopolymère, directement issu de la biomasse, sans modification chimique et biodégradable, sera utilisé comme

matériau membranaire. Le solvant organique conventionnel de mise en œuvre sera ensuite remplacé par un composé moins dangereux et moins toxique pour l'environnement.

### 1.2.1 Membranes en biopolymères

Les biopolymères s'opposent aux polymères synthétiques conventionnels par leur origine et leur fin de vie. D'après l'association *European Bioplastics*, un biopolymère est un polymère soit biosourcé, soit biodégradable, soit les deux à la fois [187].

Biodégradable signifie que le matériau peut être converti en eau, dioxyde de carbone, méthane ou nouvelle biomasse par l'action de microorganismes, en un temps donné [188]. Parce que la dégradation dépend énormément des conditions du test, plusieurs labels ont été établis pour clarifier l'habilité d'un matériau à se dégrader dans des conditions particulières. Par exemple, la norme EN 13432 définit les caractéristiques qu'un emballage doit remplir pour être considéré comme compostable. La compostabilité fait référence à des normes liées à la non toxicité d'un matériau décomposé dans le cas où il est relâché dans la nature. La norme EN 13432 mesure différents aspects comme la biodégradabilité, la fragmentation, la concentration en métaux lourds et la qualité du compost final.

L'aspect biodégradable de certains biopolymères présente donc une solution aux problèmes environnementaux associés à la persistance dans le temps des déchets plastiques conventionnels. Parmi ces problèmes environnementaux (énoncés dans la partie 1.1.1) il y a notamment l'accumulation des plastiques dans les océans (2,41 millions de tonnes par an) qui menace plusieurs centaines d'espèces animales mais aussi la pollution des sols qui, bien que moins souvent mentionnée, pourrait représenter 4 à 23 fois celle des océans [12,66,67].

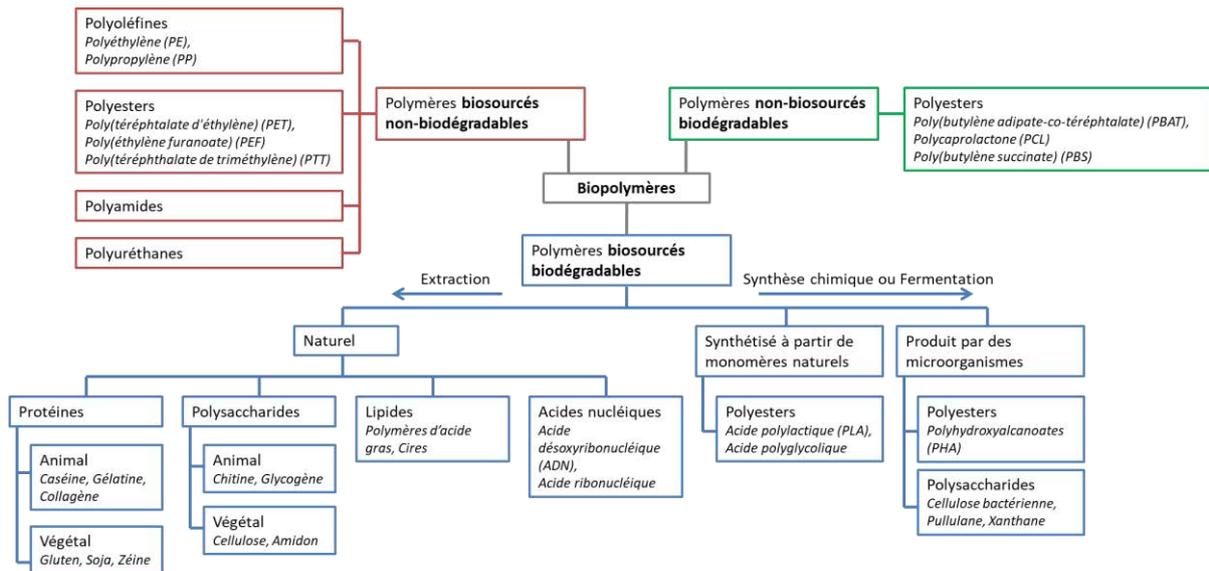
Biosourcé signifie que le matériau est complètement ou partiellement issu de la biomasse. La teneur en matière biosourcée se mesure alors par quantification du  $^{14}\text{C}$  via des méthodes standardisées décrites dans la norme EN 17228. Pour ces biopolymères, le  $\text{CO}_2$  généré lors de leur production, de leur utilisation et de leur fin de vie est en partie équilibré par le  $\text{CO}_2$  consommé par la biomasse en croissance.

Les polymères biosourcés s'opposent aux polymères conventionnels qui sont issus de ressources fossiles (pétrole et gaz naturel) dont les réserves sont limitées. Pour rappel, le marché des plastiques conventionnels est responsable de 6 % (2014) de la consommation des ressources en pétrole et ce chiffre devrait atteindre 20 % en 2050 [10]. Le  $\text{CO}_2$  qui sera généré ici, après décomposition du matériau, ne sera pas équilibré. Or, le  $\text{CO}_2$  agit comme gaz à effet de serre ce qui a pour conséquence de contribuer au réchauffement climatique. Avec l'évolution du marché actuel, les plastiques devraient coûter environ 10-13 % du budget carbone visant à limiter le réchauffement climatique à + 1,5 °C d'ici 2050 [67].

Ainsi, les biopolymères présentent de nombreux avantages par rapport aux polymères conventionnels. En considérant la demande énergétique et la quantité d'émission de gaz à effet de serre, la production et l'utilisation de biopolymères sont en général préférables par rapport aux polymères synthétiques classiques [15,16]. Cependant, les biopolymères ont tendance à avoir un plus fort impact sur l'acidification des sols et l'eutrophisation, principalement en raison de l'utilisation d'engrais et de produits chimiques dans la culture des matières premières renouvelables [15,16]. Pour pleinement mesurer l'impact environnemental d'un biopolymère par rapport à un polymère conventionnel, il convient de faire une analyse du cycle de vie comparative des produits en question. A partir du cumul

de plusieurs facteurs d'impact environnemental, une telle étude permet d'évaluer, pour une application donnée, la meilleure alternative parmi les matériaux étudiés. Les facteurs d'impact environnementaux regroupent par exemple le réchauffement climatique, l'eutrophisation, l'écotoxicité, l'acidification, l'appauvrissement de la couche d'ozone, l'effet cancérigène et l'épuisement des ressources fossiles [16]. Avec cette méthode, il a par exemple été montré que, lorsqu'il est produit à partir du maïs, le poly(acide lactique) est désavantageux pour remplacer les emballages en PE mais devient avantageux lorsqu'il est issu du blé [189].

Différentes classes de biopolymères existent en fonction de leurs aspects biosourcé et biodégradable mais aussi en fonction de leur méthode de production. La Figure 18 schématise cette classification.



**Figure 18 : Représentation schématique des différentes classes de biopolymères. Adapté de [59,69,190].**

Pour les polymères biosourcés, une première approche consiste à utiliser la biomasse pour synthétiser des monomères et polymères déjà connus et souvent non-biodégradables (en rouge sur la Figure 18). Le PE, le PP et le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) peuvent par exemple être produits à partir des ressources naturelles en carbohydrates [59]. Afin de les différencier de leurs équivalents issus de ressources fossiles, ils sont nommés avec le préfixe « bio », bio-PE, bio-PP et bio-PET. A eux trois, ils comptent pour 22,5 % des 2,11 millions de tonnes de bioplastiques produits en 2019 [187]. Le poly(éthylène furanoate) (PEF) est un polymère entièrement biosourcé dont les propriétés sont comparables au PET [59]. Bien que celui-ci soit encore au stade de développement, il devrait être commercialisé à échelle industrielle d'ici 2023 [187]. Le poly(téréphtalate de triméthylène) (PTT) est aussi un polyester biosourcé non biodégradable. Il est fabriqué par DuPont à partir du 1,3-propanediol issu du maïs [191]. Des polyamides et polyuréthanes biosourcés peuvent être synthétisés à partir d'acides gras issus d'huiles végétales ou de polyols [59]. Le nylon 11 (Rilsan® polyamide 11) commercialisé par Arkema est notamment produit avec de l'huile de ricin [59].

Les polymères non biosourcés et biodégradables constituent un autre groupe de biopolymères (en vert sur la Figure 18). Les plus connus sont des polyesters comme le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) (Ecoflex®, BASF), la polycaprolactone et le poly(butylène succinate) (PBS). Le PBAT fait partie des biopolymères les plus produits avec 13,4 % de la production en biopolymères (2019) [187]. Le PBS représente également une part non négligeable du secteur avec 4,3 %. Bien qu'il soit le plus souvent

fait à partir de ressources fossiles, le PBS peut désormais être produit à partir de ressources renouvelables grâce à de l'acide succinique conçu avec des carbohydrates [59].

Enfin, les polymères biosourcés et biodégradables (en bleu sur la Figure 18) comptent pour 36,4 % de la production en biopolymères (2019) [187]. Il existe trois méthodes de production principales : par extraction directe de la biomasse végétale ou animale, par polymérisation de monomères biosourcés ou par fermentation à l'aide de microorganismes.

Les protéines, les polysaccharides, les lipides et acides nucléiques sont les différents types de polymères directement extractibles de la biomasse. L'abondance naturelle des polysaccharides et plus spécifiquement de l'amidon et de la cellulose les rend particulièrement attractifs. L'amidon et son mélange avec d'autres biopolymères (PLA, PBAT, PBS) comptent pour 21,3 % de la production globale en bioplastiques (2019) [187]. Les protéines naturelles peuvent aussi être à l'origine de nouveaux matériaux innovants. L'entreprise française Lactips a par exemple récemment développé un film d'emballage à base de caséine du lait [192].

Tout comme les polymères biosourcés non biodégradables, le PLA et l'acide polyglycolique sont synthétisés à partir de monomères issus de la biomasse (acide lactique, lactide ou glycolide) [188]. Le PLA compte pour 13,9 % de la production globale en bioplastiques (2019).

Enfin, la dernière source est obtenue par extraction des biopolymères de microorganismes. Les plus connus sont les polyhydroxyalcanoates (PHA) qui sont des polyesters aliphatiques produits par les bactéries. Les PHA comptent pour 1,2 % de la production globale annuelle en bioplastiques soit 25 000 tonnes (2019). D'après les prévisions, ce chiffre devrait être triplé dans les 5 prochaines années [69].

D'un point de vue plus général, la production annuelle en bioplastiques (2,11 millions de tonnes en 2019) représente seulement 0,6 % du marché global des plastiques (359 millions de tonnes en 2018) [193]. Néanmoins, la capacité globale de production des bioplastiques croît de manière constante d'année en année (Figure 19). De 2018 à 2019, cette capacité a augmenté de 5,1 %. En 2024, la production en bioplastiques devrait atteindre 2,43 millions de tonnes [69].

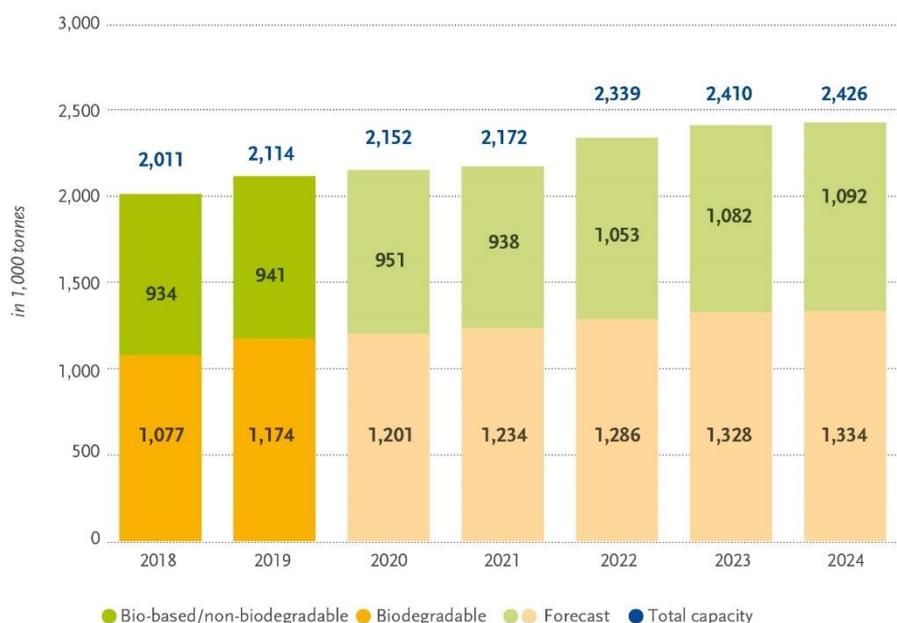


Figure 19 : Capacité globale de production des biopolymères. Extrait de [69].

Cette croissance est en partie due à une prise de conscience collective des enjeux environnementaux de plus en plus présente. Le secteur des plastiques est au cœur des réglementations internationales qui visent à réduire leur consommation et améliorer la gestion des déchets générés [13,14]. Plus de 60 pays ont mis en place des interdictions et des taxes sur les emballages en plastique. La Chine a notamment interdit, depuis Janvier 2018, l'importation des déchets plastiques. A l'échelle nationale, la France a interdit en 2016 les sacs plastiques à usage unique non compostables et, depuis Janvier 2020, la vaisselle en plastique non biosourcé et non compostable. Certaines organisations sont également à l'initiative de nombreux changements comme la fondation Ellen MacArthur qui a lancé en 2018 *The New Plastics Economy Global Commitment*, dont les signataires, entreprises, états ou autres organisations, s'engagent à lutter contre les déchets plastiques et la pollution en amont de leur chaîne de valeurs [194].

Les biopolymères sont désormais utilisés dans de nombreux secteurs et, à l'image des plastiques conventionnels, l'emballage est le premier domaine d'application avec 53 % du marché des bioplastiques [187]. Les autres secteurs d'application sont le textile (11 %), les produits divers de consommation (8 %), l'agriculture (8 %), l'automobile (7 %), les revêtements et adhésifs (6 %), le bâtiment (4 %) et l'électronique (2 %). Le médical est aussi un domaine en développement pour les biopolymères [17].

A l'instar de ces différents secteurs d'applications, les technologies membranaires ont valorisé l'usage de biopolymères, et plus exactement de dérivés cellulosiques, dès le développement des premières membranes d'osmose inverse dans les années 1960 (Figure 3). Néanmoins, comme le montre le Tableau 2, cela ne représente plus la majorité des membranes commerciales aujourd'hui. Les biopolymères sont toutefois à nouveau étudiés pour des applications en filtration membranaire [18]. Le Tableau 7 liste plusieurs biopolymères ayant été utilisés pour la fabrication de membranes.

**Tableau 7 : Exemples de biopolymères étudiés comme matériaux membranaires. Adapté de [18].**

Biopolymère	Caractéristiques	Spécificités de la membrane	Inconvénient du polymère
Cellulose et ses dérivés	Biosourcé	Déjà utilisé pour des membranes commerciales (cf. Tableau 2)	Besoin d'étapes de modification chimiques de la cellulose.
Alcool polyvinylique (PVA)	Biodégradable		Soluble à l'eau. Doit être réticulé.
Poly(acide lactique) (PLA)	Biosourcé, biodégradable, facile à mettre en œuvre	Applications en MF et PV.	/
Polybutylène succinate (PBS)	Biosourcé, biodégradable	PBS ajouté a des membranes en AC et PES.	Faiblesses mécaniques.
Polyhydroxalcanoate (PHA)	Biosourcé, biodégradable	Applications en MF et PV.	Difficile à mettre en œuvre et faiblesses mécaniques.
Alginate	Biosourcé, biodégradable, hydrophile, propriété de chélation	Membranes denses pour PV ou GS. Membranes composites pour traitement de l'eau.	Soluble à l'eau. Doit être réticulé.
Chitosane	Biosourcé, biodégradable, abondant naturellement, propriété anti bactérienne		Difficile à mettre en œuvre.
Collagène and séricine	Biosourcé, biodégradable, hydrophile	Membranes pour PV.	Séricine soluble à l'eau. Doit être réticulé.

Les dérivés de la cellulose sont utilisés pour de nombreuses applications membranaires commerciales de l'OI à la MF [195]. Cependant, pour pouvoir être mis en œuvre plus facilement avec des solvants organiques, la cellulose doit généralement être modifiée chimiquement par acétylation [196]. De plus, à cause de leur faible résistance au pH et leurs faibles stabilités chimique et thermique, ces dérivés cellulosiques sont aujourd'hui remplacés par des polyamides aromatiques pour l'OI et la NF [58].

Le PVA est le polymère le plus utilisé pour la fabrication de membranes de pervaporation [31]. Sa polarité en fait un bon candidat pour la séparation de mélanges hydro-organiques [55]. Etant soluble à l'eau, ce polymère doit être ramifié ou réticulé chimiquement pour ces applications [30].

Les autres exemples de biopolymères appliqués à la filtration membranaire, donnés dans le Tableau 7, n'ont pour le moment pas trouvé d'applications commerciales. Le PLA a par exemple été utilisé pour la fabrication de membranes de MF et PV [197–199]. Xiong et al. ont fabriqué par NIPS-WIPS des membranes en PLA aux structures contrôlées en fonction de l'agent porogène utilisé et par modification superficielle de la membrane [197]. Ainsi, la perméance à l'eau varie entre 700 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et 1500 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> (0,1 MPa) et le taux de rétention en BSA (*Bovine serum albumin*, M<sub>w</sub> = 67 000 g.mol<sup>-1</sup>) de 65 % à 83 %.

Le PBS a aussi été utilisé pour la fabrication de membranes testées pour le traitement de l'eau [200,201]. Néanmoins, afin de compenser ses faibles propriétés mécaniques, le PBS doit être mélangé avec d'autres polymères comme la PES et l'AC. Les membranes sont préparées par NIPS-WIPS et plus la teneur en PBS augmente dans la membrane, plus une structure à nodules sphérulitiques se forme. Pour les membranes PES/PBS, le ratio optimal au regard du flux à l'eau semble être 50/50 (m/m) [200]. Néanmoins, les tests de rétention effectués à l'aide de la mesure de la turbidité de l'eau et du carbone organique dissout ne permettent pas de véritablement cibler l'application potentielle de ces membranes.

Des membranes de MF et PV ont été réalisées en PHA [202–204]. L'inconvénient de ces biopolymères réside dans les propriétés mécaniques qui peuvent être faibles selon le PHA utilisé. Sa faible solubilité dans les solvants organiques peut également être un frein pour leur mise en œuvre par inversion de phase. Néanmoins, des performances intéressantes ont pu être mesurées en PV pour la séparation d'un mélange azéotrope éthanol (EtOH)/eau [202] ou méthanol (MeOH)/méthyl tert-butyl éther (MTBE) [203,204]. Des membranes destinées à de la microfiltration ont également été réalisées par NIPS-WIPS mais sans réellement confirmer le potentiel d'un tel matériau [202]. Les performances de ces membranes seront détaillées plus loin dans la partie I.3.4.

L'alginate et le chitosane sont souvent étudiés ensembles pour fabriquer des membranes composites [205,206]. En effet, les forces électrostatiques entre les anions des groupes carboxylates de l'alginate et les cations des amines protonées du chitosane permettent de créer une membrane multicouche résistante. En associant les deux polymères, Guo et al. ont fabriqué une membrane composite constituée d'un film de chitosane supporté sur des fibres réticulées d'alginate de calcium [206]. Comparée à une membrane commerciale d'UF, la perméance est grandement améliorée mais le taux de rétention en colorant (rouge congo, M<sub>w</sub> = 697 g.mol<sup>-1</sup>) chute rapidement en dessous de 95 % après 3 cycles de filtration. Séparément ces biopolymères sont plus difficiles à valoriser pour la fabrication de membranes. L'alginate est soluble à l'eau et nécessite donc une étape de complexation avec des sels pour former une structure membranaire [207]. De même, le chitosane est un polymère qui n'est

soluble qu'en milieu acide [208], ce qui peut poser problème pour sa mise en œuvre au travers des techniques d'inversion de phase classiques. La capacité de chélation de l'alginate [207] et les propriétés antibactériennes du chitosane [209] peuvent cependant être mise au profit de membranes aux caractéristiques plus spécifiques. De Paiva et al. ont par exemple réalisé un film multicouche alliant le chitosane et l'alginate pour créer un matériau aux propriétés anti bactériennes [205]. Cet effet a pu être renforcé grâce à la complexation de l'alginate avec du cuivre aux propriétés antibactériennes connues.

Enfin, le collagène et la séricine ont été utilisés pour fabriquer des membranes de PV [210–212]. Suzuki et al. ont réalisé des membranes en collagène pour la séparation d'un mélange eau/éthanol. Les performances de telles membranes sont comparables à celles obtenues avec des membranes classiques en PVA ou AC. Gimenes et al. ont préparé une membrane avec un mélange PVA/séricine qui a ensuite été réticulé avec du diméthylol urée. La polarité de cette membrane lui confère une meilleure sélectivité à l'eau, dans le mélange eau/éthanol, par rapport à une membrane en PVA seule. Pour la séparation d'un mélange eau/éthanol (8,5/91,5 m/m), la membrane est notamment capable de fournir un perméat à 94,1 m% en eau, ce qui correspond à une sélectivité de 172.

Au regard de ces différentes sources bibliographiques, les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit se sont orientés vers l'utilisation de PHA comme biopolymères pour la fabrication de membranes de séparation. D'une part, parce que les PHA font partie, avec le PLA, des biopolymères qui n'ont pas encore d'applications industrielles en séparation membranaire mais qui ont pu démontrer un certain potentiel aussi bien pour la MF (traitement de l'eau) que pour la PV. D'autre part, les PHA ont aussi l'avantage d'être une large famille de polymères aux propriétés variées [213], ce qui peut permettre de modifier les propriétés de la membrane en fonction du PHA utilisé. De plus, la bonne résistance aux solvants organiques du PHA, qui risque de le rendre difficile à mettre en œuvre par les techniques d'inversion de phase, peut être un atout pour des applications de séparation en milieux organiques [203,204]. Enfin, ce choix a également été influencé par le fait que l'équipe de recherche (Chimie et Ingénierie des Procédés de L'ISCR) de Rennes possède déjà une expertise dans l'étude et la valorisation des matériaux PHA [214–216].

### 1.2.2 Utilisation de solvants verts

La Figure 17 suggérait en priorité, pour le développement de membranes plus durables, de remplacer les solvants classiques de mise en œuvre par des alternatives moins dangereuses et moins toxiques. En effet, le Tableau 8 présente une liste des solvants couramment utilisés pour la fabrication de membranes par inversion de phase ainsi que leur toxicité [26].

**Tableau 8 : Solvants couramment utilisés pour la fabrication de membranes par inversion de phase. Associés à leurs dangers selon le règlement (CE) n°1272/2008. Tableau adapté de [26].**

Nom	Température d'ébullition	Mentions de danger	CMR 
N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)	202°C	H315 – Provoque une irritation cutanée. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H335 – Peut irriter les voies respiratoires. H360D – Peut nuire au fœtus.	Oui

Nom	Température d'ébullition	Mentions de danger	CMR 
N, N-diméthylacétamide (DMAc)	166°C	H312 + H332 – Nocif par contact cutané ou par inhalation. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H360D – Peut nuire au fœtus.	Oui
N, N-diméthylformamide (DMF)	153°C	H226 – Liquide et vapeurs inflammables. H312 + H332 – Nocif en cas de contact cutané ou d'inhalation. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H360D – Peut nuire au fœtus.	Oui
Tétrahydrofurane (THF)	66°C	H225 – Liquide et vapeurs très inflammables. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H335 – Peut irriter les voies respiratoires. H351 – Susceptible de provoquer le cancer.	Oui
Acétone	56°C	H225 – Liquide et vapeurs très inflammables. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges.	Non
Chloroforme	61°C	H302 + H332 – Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation. H315 – Provoque une irritation cutanée. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges. H351 – Susceptible de provoquer le cancer. H361d – Susceptible de nuire au fœtus. H373 – Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.	Oui
1,4-Dioxane	101°C	H225 – Liquide et vapeurs très inflammables. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H335 – Peut irriter les voies respiratoires. H351 – Susceptible de provoquer le cancer.	Oui
Toluène	111°C	H225 – Liquide et vapeurs très inflammables. H304 – Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. H315 – Provoque une irritation cutanée. H336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges. H361d – Susceptible de nuire au fœtus. H373 – Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.	Oui

Ces solvants conventionnels sont source de dangers physiques, sanitaires et environnementaux, ce qui limite leur utilisation à des environnements de travail sûrs. La plupart d'entre eux sont en effet classifiés comme cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR). A cela s'ajoute aussi des réglementations de plus en plus dures envers les vendeurs et les utilisateurs de ces produits [217]. La réglementation européenne REACH (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*) est notamment entrée en vigueur en 2007 pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances

chimiques dans l'industrie européenne [218]. En 2018, cette réglementation listait plus de 20 000 substances chimiques. Les données de toxicité et d'écotoxicité de ces produits sont connues et, à plus d'une tonne par an, seules les substances enregistrées dans cette liste peuvent être produites ou importées. De plus, Les produits jugés extrêmement préoccupants devront être remplacés rapidement et, si cela s'avère impossible, seront soumis à une autorisation limitée dans le temps. Par conséquent, en plus des problèmes environnementaux et sanitaires, l'utilisation de tels solvants peut devenir coûteux en termes de gestion, de collecte et de recyclage. De nombreuses études portent ainsi sur le remplacement de ces composés toxiques par des produits alternatifs moins impactants pour la santé et l'environnement. [26,57,110,111,142,219–223].

A l'image de la chimie verte, les solvants verts ont pour but de réduire les risques environnementaux et sanitaires liés à l'utilisation de la plupart des solvants classiques [224]. Aujourd'hui, un solvant vert idéal est défini comme polyvalent, bon marché, non toxique, recyclable et/ou biodégradable, non volatile, avec une haute température d'ébullition et qui eut être produit à partir de ressources renouvelables [225]. Si l'eau ne remplit pas la totalité de ces critères, elle est tout de même considérée comme un solvant vert de référence en raison de sa non toxicité et de son abondance naturelle [226,227].

Pour pouvoir être utilisé pour la fabrication de membranes par inversion de phase, le solvant choisi doit respecter certains critères qui dépendent du procédé utilisé (Tableau 9).

**Tableau 9 : Critères de sélection pour un solvant d'inversion inversion de phase en fonction du procédé utilisé.**

EIPS	TIPS	NIPS-VIPS ou NIPS-WIPS
- Solubilise le polymère	- Différence de solubilité du polymère à chaud et à froid	- Solubilise le polymère
- Haute pression de vapeur saturante (température d'ébullition basse)	- Faible pression de vapeur saturante (température d'ébullition élevée)	- Miscible avec l'eau
- Faible affinité avec l'eau		- Faible pression de vapeur saturante (température d'ébullition élevée)

Pour le procédé EIPS, le polymère doit être soluble dans un solvant ayant une pression de vapeur saturante élevée (température d'ébullition basse) afin d'assurer une évaporation du solvant suffisamment rapide. Si la membrane est réalisée sous atmosphère humide, il est préférable d'avoir un solvant avec une faible affinité avec l'eau afin d'éviter la sorption d'eau qui pourrait initier une inversion de phase par NIPS-WIPS.

Pour le procédé TIPS, le solvant doit solubiliser le polymère à chaud mais le précipiter à froid pour pouvoir engendrer l'inversion de phase. La pression de vapeur saturante doit donc être faible (température d'ébullition élevée).

Enfin, pour les procédés NIPS, le polymère doit être soluble dans un solvant idéalement miscible à l'eau afin qu'elle puisse jouer le rôle de non-solvant. En effet, parce que le bain de coagulation final représente un volume important de non-solvant, il est important de pouvoir le faire avec un composé non toxique et bon marché. Le solvant du procédé NIPS doit également avoir une pression de vapeur saturante suffisamment basse (température d'ébullition élevée) afin de minimiser son éventuelle évaporation en amont du bain de coagulation.

Le Tableau 10 donne une liste de différents solvants verts (ou simplement non-toxiques) qui ont été utilisés pour la fabrication de membranes par inversion de phase. Certains de ces solvants sont référencés sous des noms commerciaux tels que le Cyrène™ (*Dihydrolevoglucosenone*), le Rhodiasolv® Polarclean (5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle) et le TamiSolve® NxG (1-butylpyrrolidin-2-one). Ces solvants, relativement récents, sont utilisés pour remplacer certains solvants toxiques tels que la NMP, le DMAc, le THF ou encore le DMF, dans l'industrie des peintures et des revêtements. Il est à noter qu'aucun de ces solvants n'est CMR et que tous sont miscibles avec l'eau (sauf cas contraire précisé).

**Tableau 10 : Liste de solvants verts ou non-toxiques utilisés dans la littérature pour la fabrication de membranes par inversion de phase. HPC : Hydroxypropyl cellulose ; AC : Acétate de cellulose ; PVDF : Polyfluorure de vinylidène ; PS : Polysulfone ; PES : Polyéthersulfone ; TAC : Triacétate de cellulose ; P(VDF-HFP) : Poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) ; PEEK : Polyétheréthercétone. En partie adapté de [110,222].**

Nom	Température d'ébullition	Masse molaire	Avantage	Mentions de danger	Procédé	Polymère utilisé	Ref.
Eau	100 °C	18 g.mol <sup>-1</sup>	Solvant vert de référence	Aucune	TIPS	HPC	[223]
Monoacétine	158 °C	134 g.mol <sup>-1</sup>	Biosourcé	H302 – Nocif en cas d'ingestion.	NIPS-WIPS	AC	[110]
Diacétine	240 °C	176 g.mol <sup>-1</sup>	Biosourcé	Aucune	NIPS-WIPS	AC	[110]
Triacétine (Légèrement miscible à l'eau)	258 °C	218 g.mol <sup>-1</sup>	Biosourcé	Aucune	TIPS NIPS-WIPS	AC ; PVDF	[110,228]
γ-Valérolactone (γ-VL) (Légèrement miscible à l'eau)	207 °C	100 g.mol <sup>-1</sup>	Biosourcé	Aucune	NIPS-WIPS	AC ; PS ; PES ; TAC	[110]
Cyrène™	227 °C	128 g.mol <sup>-1</sup>	Biosourcé	H319 – Provoque une sévère irritation des yeux.	NIPS-WIPS NIPS-VIPS	PES ; PVDF	[137,222]
Lactate de méthyle	145 °C	104 g.mol <sup>-1</sup>	Biosourcé	H226 – Liquide et vapeurs inflammables. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux.	NIPS-WIPS	AC ; TAC	[110]
Rhodosolv® Polarclean	278 °C	187 g.mol <sup>-1</sup>	Issu d'un co-produit du nylon	H319 – Provoque une sévère irritation des yeux.	TIPS NIPS-WIPS NIPS-VIPS	AC ; PS ; PES ; PVDF ; Matrimid® 5218 (polyimide)	[111,142,229]
TamiSolve® NxG	241 °C	141 g.mol <sup>-1</sup>	/	H302 – Nocif en cas d'ingestion.	NIPS-WIPS	P(VDF-HFP)	[220]

Nom	Température d'ébullition	Masse molaire	Avantage	Mentions de danger	Procédé	Polymère utilisé	Ref.
				H315 – Provoque une irritation cutanée. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux.			
Phosphate de triéthyle (TEP)	215 °C	182 g.mol <sup>-1</sup>	/	H302 – Nocif en cas d'ingestion. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux.	NIPS-WIPS NIPS-VIPS	PVDF	[230]
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	189 °C	78 g.mol <sup>-1</sup>	/	H315 – Provoque une irritation cutanée. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H335 – Peut irriter les voies respiratoires.	NIPS-WIPS NIPS-VIPS	PES ; PVDF	[231–233]
γ-Butyrolactone (γ-BL)	204 °C	86 g.mol <sup>-1</sup>	/	H302 – Nocif en cas d'ingestion. H315 – Provoque une irritation cutanée. H318 – Provoque des lésions oculaires graves. H319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H331 – Toxique par inhalation. H336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges.	TIPS NIPS-WIPS	PVDF ; PEEK modifié	[234,235]

En comparaison avec le Tableau 8, ces solvants verts, non CMR, présentent moins de risques sanitaires et environnementaux que les solvants classiques et beaucoup sont biosourcés. La température d'ébullition élevée de la plupart de ces solvants permet aussi d'éviter la production de composés organiques volatils (COV).

Si l'eau est le solvant vert idéal, elle est une alternative rarement utilisée à cause de sa faible capacité à solubiliser les molécules organiques à l'exception de certaines molécules issues de la biomasse comme le PVA, l'alginate, l'amidon ou la séricine [236,237]. Cela est d'autant plus problématique que les polymères couramment utilisés dans le domaine des membranes sont hydrophobes (Tableau 2). De plus, fabriquer des membranes de filtration à partir de polymères hydrosolubles peut poser un problème évident de stabilité si celles-ci sont appliquées à du traitement de l'eau. Néanmoins, quelques études ont démontré qu'il était possible de fabriquer des structures membranaires en adaptant les procédés de fabrications [223,238,239]. Hanafia et al. ont réussi à fabriquer une membrane en hydroxypropylcellulose en utilisant de l'eau comme solvant [223]. Ce mélange polymère/eau présente une température de solution critique inférieure (*lower critical solution temperature*, LCST), c'est-à-dire que le polymère devient insoluble dans l'eau à partir d'une certaine température quand celle-ci augmente. De cette manière, le procédé TIPS peut être utilisé mais en augmentant la température du collodion au lieu de l'abaisser. Le réseau macromoléculaire formé a ensuite été réticulé chimiquement avec du glutaraldéhyde de façon à rendre la membrane insoluble dans l'eau. Cette même technique a également pu être mise en place pour la fabrication de membranes en PVA [239].

Les solvants dérivés du glycérol comme la mono-, la di- et la tri-acétine ont été utilisés pour la fabrication de membranes par TIPS et NIPS-WIPS [110,228]. Ils peuvent être biosourcés car le glycérol peut être produit par hydrolyse ou transestérification d'huiles issues de la biomasse [227,240]. La triacétine diffère néanmoins grandement des deux autres dérivés car elle ne comporte pas de fonctions alcools : moins polaire, elle n'est que peu miscible à l'eau. Par conséquent, ce solvant vert n'est utilisable que pour un procédé NIPS-WIPS, utilisant un autre non-solvant que l'eau, ou pour le procédé TIPS. Dans ce dernier cas, des structures entièrement sphérulitiques ont été obtenues pour des membranes en PVDF [228]. La monoacétine et diacétine ont été appliquées au procédé NIPS-WIPS pour la mise en œuvre de membranes en AC [110]. Une structure asymétrique avec macrovides en doigts de gant est observée avec la diacétine, ce qui est le résultat d'une démixtion instantanée. Une structure davantage cellulaire est obtenue avec la monoacétine. Cependant, ces solvants ont des viscosités relativement élevées par rapport aux solvants conventionnels. Cette viscosité est d'autant plus importante que le nombre de groupes hydroxyles dans la molécule de solvant augmente. Or, une trop grande viscosité du solvant tend à rendre le procédé d'inversion de phase moins modulable car la gamme de concentrations possibles en polymère au sein du collodion ainsi que les vitesses d'échange de matière sont réduits [110].

La  $\gamma$ -valerolactone ( $\gamma$ -VL) et la  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL) sont deux lactones constituées de 4 carbones cycliques dont la différence provient de la présence d'un groupement méthyle supplémentaire sur la  $\gamma$ -VL. La  $\gamma$ -VL est à la fois biosourcée et non toxique. A l'inverse, la  $\gamma$ -BL n'est pas produite industriellement de manière biosourcée et présente plusieurs risques pour l'opérateur (mentions H302, H315, H318, H319, H331 et H336). Les deux lactones peuvent solubiliser de nombreux polymères classiquement utilisés pour la fabrication de membranes ce qui peut s'expliquer par les faibles écarts des paramètres de Hansen polymère/solvant [26,110]. La  $\gamma$ -VL est cependant moins

miscible à l'eau. Ainsi, la méthode NIPS-WIPS, avec l'eau comme non-solvant, mène à des structures cellulaires dans le cas de la  $\gamma$ -VL et à des structures asymétriques avec macrovides dans le cas de la  $\gamma$ -BL [110,234,235].

Les solvants commerciaux, Cyrène™, Rhodiasolv® Polarclean et TamiSolve® NxG, présentent aussi un intérêt pour la fabrication de membranes. Leurs structures chimiques et leurs capacités de solubilisation sont proches des solvants classiques. Grâce à leurs températures d'ébullition élevées, respectivement 227 °C, 278 °C et 241 °C, et leur miscibilité avec l'eau, ces solvants sont applicables aux procédés TIPS, NIPS-WIPS et NIPS-VIPS [111,137,142,220,222,229]. Wang et al. ont mis en œuvre des membranes symétriques et asymétriques en PES et PSf à partir du Rhodiasolv® Polarclean [142]. Marino et al. ont fait de même pour des membranes en PES et PVDF avec le Cyrène™ [222]. Des membranes asymétriques en un dérivé de la PVDF ont été fabriquées avec le TamiSolve® NxG [220]. Parmi ces trois solvants, Le Rhodiasolv® Polarclean a l'avantage d'être fabriqué à partir d'un co-produit de la synthèse du nylon 6,6, ce qui permet de valoriser une ressource simplement utilisée comme combustible [241]. Le Cyrène™ est lui d'origine biosourcée car il est issu d'une synthèse réalisée à partir de dérivés ligno-cellulosiques [227].

Le lactate de méthyle est un solvant vert particulièrement bien adapté à la fabrication de membranes en acétate de cellulose et des structures asymétriques peuvent facilement être obtenues par le procédé NIPS-WIPS [110]. Des membranes aux morphologies cellulaires ont également été fabriquées avec du triacétate de cellulose [110].

Enfin, le phosphate de triéthyle (TEP) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont deux composés largement utilisés dans l'industrie [230–233]. Le DMSO fait d'ailleurs partie des solvants classiques pour la fabrication de membranes en PES et PVDF [231–233]. Ces deux solvants ne sont pas réellement considérés comme verts mais plutôt comme non toxiques [230,231,233] car, contrairement aux solvants organiques conventionnels (Tableau 8), ils ne sont pas CMR et ont une température d'ébullition suffisamment élevée pour ne pas se répandre facilement dans l'atmosphère ( $T_{\text{ébullition, TEP}} = 215 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{ébullition, DMSO}} = 189 \text{ °C}$ ). Ces deux solvants sont donc plus sûrs d'utilisation. Le DMSO présente cependant l'inconvénient d'être facilement absorbé par les tissus humains, pouvant par la suite vectoriser des substances dangereuses [242]. Le TEP n'est, à priori, pas le meilleur solvant envisageable sur le long terme car il contribue à l'épuisement des ressources en phosphore, un élément par ailleurs essentiel aujourd'hui à l'industrie agroalimentaire pour la production d'engrais [243].

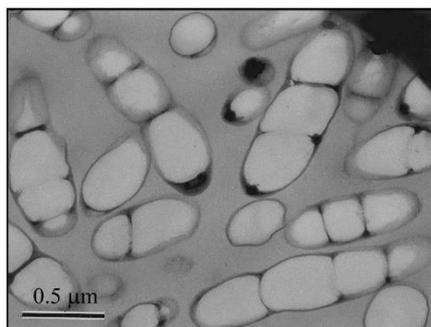
La liste présentée dans le Tableau 10 montre un aperçu des solvants verts utilisés pour la fabrication de membranes mais cette liste n'est pas exhaustive et davantage de détails sont disponibles dans l'étude de Figoli et al. [26]. Cela montre néanmoins qu'une large variété de solvants verts existe et qu'ils constituent une véritable alternative aux solvants classiques. Plusieurs polymères ont été mis en œuvre avec succès grâce à ces nouveaux solvants. Dans le cas où aucun solvant vert ne permet de solubiliser convenablement le polymère, il est possible d'utiliser un mélange solvant vert/solvant classique [110]. Cela constitue une solution intermédiaire qui permet de diminuer la quantité de solvant toxique dans le procédé de fabrication. La prédiction théorique de la solubilité d'un polymère dans un nouveau solvant (ou mélange de solvants), grâce au calcul des paramètres de Hansen, est une première approche très utile pour choisir les solvants alternatifs possibles. Cependant, à cause de certaines limitations du modèle théorique, qui ne prend pas en compte la taille, ni la forme, ni la cristallinité du polymère, les essais expérimentaux restent primordiaux pour déterminer le meilleur choix à faire [110].

### 1.3 Les polyhydroxyalcanoates (PHA)

#### 1.3.1 Propriétés et applications

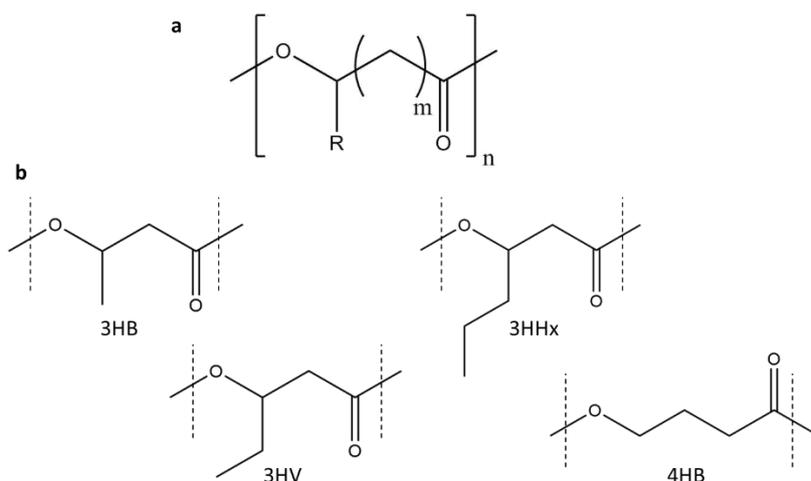
Les PHA ont été sélectionnés comme objet d'étude pendant ces travaux de thèse. Cette partie décrit les propriétés et applications de ces biopolymères.

Les PHA sont une famille de polyesters linéaires, biosourcés et biodégradables, aux structures et propriétés variées. Ils ont la particularité d'être produits par des bactéries. Les premiers polyhydroxyalcanoates (PHA) bactériens furent découverts en 1925 par le scientifique français Maurice Lemoigne [244,245]. En effet, en présence d'une source de carbone, d'azote et d'oxygène, certaines bactéries ont la capacité de générer des granules de PHA pour s'en servir comme réserve énergétique. La Figure 20 met notamment en évidence par microscopie électronique à transmission la présence de ces granules de PHA dans des bactéries de type *Ralstonia eutropha*.



**Figure 20 :** Image par microscopie électronique en transmission de bactéries (*Ralstonia eutropha*) contenant des granules de polyhydroxyalcanoate. Image extraite de [246].

Ainsi, suite à diverses étapes de fermentation, d'extraction et de séchage, il est possible de produire du PHA bactérien [243,246]. En fonction de la nature des bactéries, de leurs conditions de croissance et du substrat, la structure moléculaire du PHA obtenu varie [20,247–249]. Aujourd'hui, plus de 150 PHA différents ont été identifiés [250]. La Figure 21 montre la structure moléculaire générale des PHA et quelques exemples des monomères souvent rencontrés.



**Figure 21:** (a) Structure moléculaire générale des PHA. (b) Quelques exemples d'unités monomères couramment rencontrées dans les PHA. 3HB: 3-hydroxybutyrate, 3HV: 3-hydroxyvalerate, 3HHx: 3-hydroxyhexanoate, 4HB: 4-hydroxybutyrate.

Les PHA sont faits d'unités monomères d'hydroxyalcanoates (HA) aux longueurs et fonctionnalités différentes. La nomenclature d'une unité monomère se réfère au nombre total de carbones présents et à l'emplacement de la chaîne latérale s'il y en a une. Par exemple, pour le 3-hydroxyhexanoate (3HHx), l'affixe « hexa » indique qu'il y a 6 carbones au total dans la chaîne monomère et le chiffre « 3 » signifie que la chaîne s'étend latéralement à partir du 3<sup>ème</sup> carbone en partant du carbone de l'ester. En fonction du nombre d'atomes de carbone dans l'unité HA, les PHA sont classés en trois catégories : les PHA à chaînes courtes (*short chain length*, scl), à chaînes moyennes (*medium chain length*, mcl) et chaînes longues (*long chain length*, lcl). Les scl-PHA sont les PHA avec moins de 6 carbones dans l'unité HA (comme le 3HB, 3HV et 4HB), les mcl-PHA ont entre 6 et 14 carbones (3HHx) et les lcl-PHA, les moins courants, ont plus de 14 carbones. Les PHA peuvent être soit des homopolymères, comme le polyhydroxybutyrate (P(3HB)) soit des copolymères, comme le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (P(3HB3HV)). La majorité des bactéries étudiées pour la synthèse de PHA produisent des scl-PHA et plus particulièrement du P(3HB) et du P(3HB3HV) [20,247–249]. Par conséquent, ces deux PHA sont les plus disponibles industriellement [19,251].

Les propriétés du PHA dépendent en grande partie de la nature et de la teneur des monomères qui le constituent [19,20]. Le Tableau 11 ci-dessous décrit les propriétés de quelques PHA comparés à des polymères régulièrement utilisés pour la fabrication de membranes.

**Tableau 11 : Propriétés physiques de quelques PHA classiques, comparés à certains polymères utilisés en filtration membranaire. Adapté de [53,252,253].**

Paramètre	P(3HB)	P(3HB3HV) (20 mol% 3HV)	P(3HB3HHx) (10 mol% 3HHx)	PP	PVDF	PSf
Température de fusion (°C)	177	145	127	130-170	140-170	/
Température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> , °C)	2	-1	-1	-10/10	-41/-38	185
Cristallinité (%)	60	56	34	50-70	35-70	/
Résistance à la traction (MPa)	43	20	21	38	31-55	70
Elongation à la rupture (%)	5	50	400	400	50-200	50-100

Entre le P(3HB), le P(3HB3HV) et le P(3HB3HHx), la température de fusion diminue de 177 °C à 127 °C, la température de transition vitreuse reste stable autour de 0 °C, la cristallinité diminue de 60 % à 34 %, la résistance à la traction diminue de 43 MPa à 20 MPa et l'élongation à la rupture passe de 5 % à 400 %. La diminution de la cristallinité est notamment due à la présence des co-monomères qui agissent comme inhibiteur de formation du réseau cristallin des unités 3HB [254].

Ces cristallinités relativement importantes, du même ordre de grandeur que celles du PP (50-70 %) et du PVDF (35-70 %), peuvent s'avérer être un avantage pour conférer des propriétés barrières au matériau. En effet, Les PHA ont beaucoup été étudiés en raison de leurs bonnes propriétés barrières aux gaz [216,255,256]. Certains PHA peuvent ainsi présenter des perméances à l'oxygène plus de 10 fois inférieures aux polymères classiques, comme le PP ou le polystyrène [216]. La perméance à la vapeur d'eau des PHA reste toutefois légèrement supérieure à celle du polypropylène [216]. En comparaison au poly(acide lactique) (PLA), qui est aussi un biopolyester, les PHA sont jusqu'à 6 fois moins perméables à la vapeur d'eau et 11 fois moins perméable à l'oxygène [216].

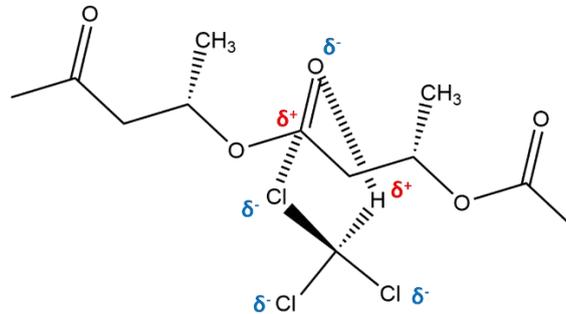
En ce qui concerne les propriétés thermiques des PHA, leurs températures de fusion sont du même ordre de grandeur que celles du PP (130-170 °C) et du PVDF (140-170 °C). Les températures de

transition vitreuse varient davantage et descendent jusqu'à  $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour le PVDF. Néanmoins, les PHA présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance thermique pendant leur mise en œuvre par les procédés classiques d'extrusion à chaud [257]. En effet, les chaînes macromoléculaires des PHA peuvent subir une dégradation thermique à partir de  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  qui tend à diminuer la masse molaire du polymère et ses propriétés mécaniques [258–260]. Pour le P(3HB) cela pose un problème car le polymère se dégrade avant d'avoir atteint sa température de fusion ( $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). C'est pour cette raison que les copolymères de PHA sont préférés pour les procédés de mise en œuvre thermiques [19]. Pour la fabrication de membranes par inversion de phase, cela ne devrait pas poser de problème sauf si le procédé TIPS est envisagé.

La différence majeure parmi ces différents polymères vient de l'élongation à la rupture. Le P(3HB) possède une valeur particulièrement faible (5 %) par rapport au P(3HB3HV) (50 %) qui lui-même est faible par rapport aux autres polymères qui vont jusqu'à 400 %, pour le P(3HB3HHx) et le PP. Cette fragilité du P(3HB) est bien connue de la littérature et pour beaucoup d'applications cela est un frein pour son utilisation. Cette faible propriété mécanique provient à la fois de la haute teneur cristalline du polymère mais également de la présence de parties appelées « fractions amorphes rigides » [19,261]. Ces parties rigides amorphes sont des chaînes macromoléculaires amorphes reliées par liaisons covalentes à des parties cristallines [261]. Ces phases amorphes se situent à l'interface des phases cristallines. La mobilité de ces fractions amorphes dépend de la mobilité des phases cristallines auxquelles elles sont reliées et sont donc rigides. La température de vitrification de cette phase amorphe rigide se situe à des températures supérieures à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), correspondant aux parties amorphes mobiles [261]. Pour un tel polymère il y a donc présence d'une phase cristalline, d'une phase amorphe rigide et d'une phase amorphe mobile. Seule la phase amorphe mobile permet d'apporter de la souplesse au matériau. Or, pour ce P(3HB) avec une teneur cristalline de 60 %, la teneur en phase rigide amorphe peut atteindre 20 %, ce qui ne laisse que 20 % de phase amorphe mobile pour contribuer à la souplesse du matériau [261]. C'est pour cette raison que, malgré son taux de cristallinité similaire au PP et PVDF, l'élongation à la rupture du P(3HB) est particulièrement faible. En diminuant le taux de cristallinité du PHA, le taux de phases rigides amorphes diminue également et l'élongation à la rupture augmente. C'est pourquoi les P(3HB3HV) et le P(3HB3HHx) ont des meilleures élongations à la rupture. Pour la fabrication de membranes, il est donc préférable d'avoir recours à un copolymère de PHA comme le P(3HB3HV).

Les PHA sont solubles dans très peu de solvants organiques, sauf dans certains solvants halogénés comme le chloroforme ou le dichlorométhane [262]. La bonne solubilité des PHA dans le chloroforme peut s'expliquer par une interaction électrostatique entre l'atome de chlore, porteur d'une charge partielle  $\delta^-$  et l'atome de carbone du carbonyle, porteur d'une charge  $\delta^+$ , associée à la liaison hydrogène qui se forme entre l'hydrogène du chloroforme et l'oxygène du carbonyle (Figure 22). La bonne solubilité dans ces solvants chlorés peut s'expliquer, d'un point de vue théorique, en prenant en compte les paramètres de Hansen [24,262,263]. Jacquel et al. ont par exemple calculé les distances  $D_{sp}$  (équation 6) entre les paramètres de Hansen du P(3HB) et ceux de différents solvants organiques [24]. Théoriquement, plus  $D_{sp}$  est petit, plus le solvant est enclin à solubiliser le polymère. Les auteurs ont effectivement obtenu les valeurs de  $D_{sp}$  les plus faibles pour le chloroforme et le dichlorométhane (entre  $2\text{ MPa}^{1/2}$  et  $3\text{ MPa}^{1/2}$ ). Cependant, mis à part pour ces solvants chlorés, la corrélation entre leurs tests expérimentaux et prédictions théoriques est assez limitée. Par exemple, la pyridine a une faible valeur de  $D_{sp}$  ( $4\text{ MPa}^{1/2}$ ) mais ne solubilise que très peu le P(3HB). La limite observée ici est due aux parties cristallines du PHA qui ne sont pas prises en compte dans les paramètres de Hansen et qui sont plus difficiles à solubiliser que les parties amorphes [264]. L'influence de la cristallinité sur la solubilité

du PHA est justement mise en évidence par ces même auteurs qui ont testé plusieurs solvants sur des PHA aux cristallinités différentes [24]. Les PHA sont des P(3HB3HHx) avec des teneurs en 3HHx différentes (0 ; 3,9 ; 7,3 et 10,5 mol%). Les auteurs ont observé, à mesure que la cristallinité du polymère diminue, des solubilités qui augmentent mais également une meilleure corrélation entre les calculs théoriques et les essais expérimentaux.



**Figure 22: Schématisation des interactions entre le P(3HB) et le chloroforme.**

Les PHA sont biodégradables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être dégradés par des microorganismes et convertis en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, méthane et une nouvelle biomasse [265]. Ce processus se déroule en trois étapes (i) formation d'un biofilm par l'adhésion des microorganismes à la surface du matériau, (ii) dépolymérisation des chaînes macromoléculaires par les microorganismes et (iii) bio assimilation et minéralisation des molécules organiques [266,267]. La présence de microorganismes capables de produire les enzymes catalytiques appelées PHA dépolymérase est déterminante sur la vitesse de dégradation du PHA. Par exemple, dans un milieu aqueux artificiel ne contenant pas de microorganismes ni leurs enzymes, l'hydrolyse du polymère met plusieurs centaines de jours pour engendrer une perte de masse de 2 % à 18 % dans le cas du P(3HB) et du P(3HB3HV) [268] [269]. En revanche, dans un milieu enrichi artificiellement en PHA dépolymérase, le PHA peut perdre plus de 50 % de sa masse en seulement quelques heures [270]. Dans des conditions naturelles, de nombreux autres facteurs impactent la vitesse de dégradation comme les matières organiques présentes, la température, l'exposition aux UV, le taux d'oxygène ou encore le pH [266,271–273]. Le P(3HB) se dégrade ainsi en quelques mois seulement dans des eaux usées anaérobies alors que ce processus prend plusieurs années dans l'eau de mer [274].

La vitesse de biodégradation dépend également fortement des propriétés physico-chimiques du polymère [272]. Ainsi, les facteurs qui ont le plus d'influence sur la biodégradabilité sont (i) la stéréo configuration des monomères (les configurations R se dégradent plus facilement que les configurations S), (ii) la cristallinité (la vitesse de dégradation est d'autant plus élevée que la cristallinité est faible), (iii) la taille des chaînes de PHA (plus les masses molaires sont élevées, plus la dégradation est lente) et (iv) la composition chimique du monomère [272]. Tout cela est dû aux capacités d'action enzymatique des PHA dépolymérase sur le polymère [272]. En effet, il existe plusieurs PHA dépolymérase, chacune d'entre elles étant spécifique à la dégradation d'un PHA particulier. Or, les PHB dépolymérase, spécifiques à la dégradation du P(3HB), semblent être celles les plus produites par les microorganismes présents naturellement, ce qui expliquerait une meilleure dégradation du P(3HB) par rapport aux autres PHA [275]. Cependant, ceci n'est pas tout le temps vérifié car des P(3HB3HV) peuvent se dégrader plus rapidement que le P(3HB) [276]. La cristallinité plus importante du P(3HB) (Tableau 11) peut par exemple inhiber l'approche des sites actifs de l'enzyme vers les fonctions hydrolysables au sein du réseau cristallin. Cette cristallinité est d'ailleurs inhérente aux PHA

extracellulaires car quand le polymère se trouve dans les cellules bactériennes en tant que réserve énergétique, celui-ci est en fait complètement amorphe et est donc davantage assimilable par le microorganisme [272]. De plus, en milieux naturels, il faut également prendre en compte la présence d'autres bactéries capables de produire d'autres enzymes ayant aussi la capacité d'hydrolyser les esters. Les lipases auront par exemple plus de facilité à dégrader un P(4HB), qui n'a pas de fonctions latérales, plutôt qu'un P(3HB) ou P(3HB3HV) [277,278]. Finalement, il est difficile de prédire la vitesse de dégradation du matériau étant donné que cela dépend de nombreux paramètres liés au polymère et au milieu. Les tests expérimentaux en conditions réelles restent donc le meilleur moyen pour évaluer la dégradabilité du matériau [71,266,267,271,273,275,276,279–281].

Pour l'industrie de l'emballage et en particulier pour les emballages alimentaires, les PHA font partie des alternatives biosourcées et biodégradables de choix en raison de leurs bonnes propriétés barrières aux gaz et à l'humidité. En effet, pour éviter des croissances microbiennes ou des réactions de détérioration de l'aliment emballé, celui-ci doit généralement être préservé du dioxygène (O<sub>2</sub>) et de l'eau (H<sub>2</sub>O) à l'aide d'un emballage barrière aux gaz [282]. En comparaison avec les polymères conventionnels pétrosourcés utilisés dans le secteur de l'emballage, tels que le polypropylène, le polyéthylène ou encore le polystyrène, les PHA ont notamment une plus faible perméance à l'O<sub>2</sub> et au CO<sub>2</sub> [19,282,283]. Le niveau de résistance thermique de l'emballage est également important pour les étapes de pasteurisation et de stérilisation. Il a été démontré que les PHA ont une résistance à ces températures similaire au PP [282]. Grâce à leur hydrophobie, les PHA sont aussi utilisés pour rendre les surfaces résistantes à l'eau ou comme revêtements scellables pour les emballages en carton [284].

Dans le domaine médical, les implants nécessitent un matériau structuré agissant, sans effets secondaires, comme substitut aux tissus endommagés. L'avantage du PHA pour ce genre d'applications réside dans sa biodégradabilité mais aussi sa biocompatibilité, ce qui signifie que le polymère et ses produits de dégradation n'ont pas d'effets toxiques démontrés sur les organismes vivants [248,251,285]. Désormais, l'enjeu majeur, dans ce domaine, est de pouvoir mettre en œuvre et de contrôler la structure finale du matériau [286]. Les PHA peuvent également être utilisés comme systèmes vecteurs de principes actifs [287–289]. La vitesse de libération du médicament peut être contrôlée par ajustement de la composition du PHA. Par exemple dans le cas du P(3HB), il a été démontré qu'une plus grande masse molaire tend à augmenter la vitesse de diffusion du principe actif encapsulé [289].

Finalement, le verrou principal à une utilisation plus répandue des PHA est d'ordre économique. Parmi la vingtaine de fabricants de PHA qui existent actuellement dans le monde, le prix de vente varie entre 4 €/Kg à presque 10 €/kg selon le type de PHA [247]. Ces prix sont bien supérieurs à ceux des plastiques synthétiques conventionnels, souvent inférieurs à 1,5 - 2€/kg [247]. Fabriquer des PHA nécessite notamment plusieurs étapes dont la fermentation, la séparation de la biomasse du milieu, le séchage de la biomasse, l'extraction du PHA et son séchage. Dans ce genre de procédé, 50 % du coût est lié au substrat de fermentation qui est souvent à base de glucose, sucrose ou acides gras [247,251]. Par conséquent, l'une des solutions envisagées pour réduire le coût de production des PHA est de substituer ces substrats par des déchets ou des co-produits peu valorisés [290,291]. La mélasse, le lactosérum, le glycérol, les dérivés ligno-cellulosiques, les graisses, les huiles et les eaux usées (industrielles ou urbaines) ont par exemple déjà été utilisés pour produire des PHA [20,290].

### I.3.2 Amélioration des propriétés mécaniques des PHA

L'une des problématiques rencontrées lors de l'utilisation de PHA comme matériaux membranaires est liée à la fragilité de certains d'entre eux. Comme décrit dans la partie précédente, certains PHA, et plus particulièrement le P(3HB), présentent de faibles propriétés mécaniques (faibles elongations à la rupture (Tableau 11)). Cette partie examine donc les solutions possibles pour améliorer les propriétés mécaniques des PHA.

L'ajout de plastifiants dans une matrice PHA est une première solution facile à mettre en place. Un plastifiant est défini comme une substance incorporée dans un matériau afin d'augmenter sa flexibilité [292]. Il permet d'améliorer la mobilité des chaînes macromoléculaires des régions amorphes par diminution des forces d'interactions intermoléculaires de faible énergie et par augmentation du volume libre au sein du matériau. En général, il en résulte une diminution de la température de transition vitreuse, de la rigidité et du module élastique, pour une elongation à la rupture plus élevée. Quelques exemples de plastifiants utilisés en mélange avec des PHA sont rapportés dans le Tableau 12.

**Tableau 12 : Exemples d'additifs testés comme plastifiants pour des films denses en PHA. Les concentrations en additifs sont par rapport à la masse totale de l'échantillon.**

PHA	Additif		Méthode de fabrication du film	Effets sur le matériau	Ref.
	Nature	Concentration			
P(3HB3HV) (8 mol% HV)	Polyéthylène glycol (PEG) (200 -1000 - 4000 g.mol <sup>-1</sup> )	10 m%	Mélange à l'état fondu suivi d'un moulage par compression.	↗ Perméance à la vapeur d'eau	[293]
	Acide laurique (AL)			↘ Module de Young ↘ Résistance à la traction ↗ Elongation à la rupture avec PEG ↘ Elongation à la rupture avec AL ↘ Température de perte de masse	
	Acide stéarique (AS)			↘ Perméance à la vapeur d'eau ↗ Module de Young ↘ Résistance à la traction ↘ Elongation à la rupture ↘ Température de perte de masse	
P(3HB) M <sub>w</sub> = 380 000 g.mol <sup>-1</sup>	PEG (300 g.mol <sup>-1</sup> )	0 à 40 m%	Mélange P(3HB)/additif dans le chloroforme, étalement, puis évaporation du solvant.	↗ Elongation à la rupture ↘ Température de fusion (T <sub>f</sub> ) ↗ Perméance à la vapeur d'eau ≈ Taux de cristallinité (χ <sub>c</sub> ) ↗ Vitesse de biodégradation	[294]
P(3HB)	Dodécanol Acide laurique Tributyryne Trilaurine	0 à 23 m%	Mélange P(3HB)/additif dans le chloroforme, étalement, évaporation du	↘ Température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> ) ↘ T <sub>f</sub> ≈ χ <sub>c</sub> ↗ Vitesse de biodégradation	[295]

PHA	Additif		Méthode de fabrication du film	Effets sur le matériau	Ref.	
	Nature	Concentration				
			solvant puis moulage par compression.			
P(3HB3HV) (6 mol% HV), $M_w = 680\ 000$ $\text{g.mol}^{-1}$	Huile de soja	20 m%	Mélange	↗ $T_g$	[296]	
			P(3HB)/additif dans le chloroforme,	↘ Elongation à la rupture		
	Huile de soja époxydée		étalement,	↘ $T_g$		
			évaporation du solvant puis moulage par compression.	↗ Elongation à la rupture		
	Phtalate de dibutyle			↘ $T_g$		
	Citrate de triéthyle			↘ $T_f$		
				↗ Elongation à la rupture		
P(3HB3HV) (8 mol% HV), $M_w = 340\ 000$ $\text{g.mol}^{-1}$	Huile de brocoli	0 à 15 m%	Extrusion du mélange puis laminage.	↘ $T_g$	[215]	
	époxydée					$\approx \chi_c$
				↘ Module de Young		
				↗ Elongation à la rupture		
				$\approx \chi_c$		
P(3HB3HV) (12 mol% HV), $M_w = 210\ 000$ $\text{g.mol}^{-1}$	Huile de tournesol	13 à 31 m%	Mélange des composants dans le dichlorométhane, étalement, évaporation du solvant et réticulation sous rayonnements UV.	↘ $T_g$	[297]	
	réticulée					↘ $\chi_c$
						↘ Module de Young
						↘ Contrainte à la rupture
				↗ Elongation à la rupture		
P(3HB)	Terpènes : linalol, géraniol et acétate de géranyle (AG)	9 et 17 m%	Extrusion du mélange puis injection.	↘ $T_g$	[298]	
				↘ $\chi_c$ avec AG		
				↘ Module de Young		
				↘ Contrainte à la rupture		
				↗ Elongation à la rupture		

Les PHA additivés ci-dessus sont soit du P(3HB) soit du P(3HB3HV) avec une teneur en (3HV) inférieure à 12 mol%. Ces PHA ont une cristallinité élevée et une faible élongation à la rupture (Tableau 11). Tous les additifs sont, ou peuvent être, biosourcés et/ou biodégradables. Ces additifs sont aussi étudiés pour des applications dans la formulation des polymères conventionnels [292]. Parmi ces études, la concentration maximale en additif est de 40 m% et correspond à un PEG 300  $\text{g.mol}^{-1}$ . La plupart des mélanges sont mis en œuvre en passant d'abord par une solubilisation du polymère et de l'additif dans le chloroforme pour ensuite former le film par évaporation du solvant. Si l'additif joue le rôle de non-solvant alors cette méthode s'apparente à l'inversion de phase par EIPS (cf. partie I.1.2.2.3). Néanmoins, les auteurs finissent généralement la mise œuvre du matériau par une étape de moulage et de compression à chaud [293,295,296]. Audic et al. ainsi que Mangeon et al. sont les seuls de ces différents exemples à avoir utilisé une technique de mise en œuvre qui ne nécessite pas la solubilisation du mélange dans un solvant [215,298].

En analysant leurs effets sur les propriétés du matériau, la plupart des additifs tendent à diminuer le module de Young et à augmenter l'élongation à la rupture [215,293,294,296–298]. Cela souligne l'effet plastifiant recherché via l'augmentation du volume libre au sein du matériau qui se traduit aussi par une diminution de la température de transition vitreuse [215,295–298]. Le taux de cristallinité diminue dans certains cas, comme avec l'ajout de l'huile de tournesol réticulée et d'acétate de géranyle [297] [298]. La température de fusion peut aussi parfois diminuer légèrement, ce qui serait dû à une diminution de la taille des cristaux de la phase cristalline [294–296].

Certains de ces additifs ne semblent cependant pas convenir comme plastifiant pour les PHA. C'est le cas de l'acide stéarique et de l'huile de soja. Cela se reflète par les propriétés mécaniques du matériau qui diminuent et s'explique par une mauvaise compatibilité entre le polymère et l'additif [293,296].

La perméance à l'eau est également modifiée en présence d'additifs. Avec des PEG, la perméance augmente quel que soit leurs masses molaires (200 à 4000 g.mol<sup>-1</sup>) et leurs concentrations [293]. En revanche, avec l'huile de brocoli époxydée, la perméance dépend de la concentration ajoutée [215]. En effet, aux concentrations de 3 m%, 5 m% et 10 m%, la perméance diminue par rapport à l'échantillon de référence alors que la perméance augmente pour une concentration en huile de 15 m%. Les auteurs l'expliquent par une augmentation de l'hydrophobie du matériau aux faibles concentrations en huile qui est ensuite compensée, à plus haute concentration, par l'augmentation du volume libre.

Une accélération de la vitesse de biodégradation a également été observée avec certains additifs dont la tributyrine et le PEG [294,295]. En dehors des éventuels changements de microstructures, cela pourrait être dû à l'amélioration de la mobilité des chaînes macromoléculaires, une diminution de la taille des cristaux et un accroissement de la polarité du matériau qui faciliteraient l'hydrolyse enzymatique.

Outre les plastifiants, d'autres additifs ont été utilisés pour l'amélioration des propriétés mécaniques des PHA. Le nitrure de bore a par exemple été utilisé comme agent de nucléation pour le P(3HB) et le P(3HB3HV) afin d'améliorer la cristallisation à haute température et ainsi éviter la post-cristallisation à température ambiante [299,300]. Des nanotubes de carbone, des nanocristaux de cellulose, des nanofibres de cellulose, des argiles et des oxydes de zinc ont également été utilisés comme agents de nucléation avec le même objectif [301–308].

Les PHA peuvent aussi être mélangés avec d'autres biopolymères. Cela permet, par exemple lorsque le polymère utilisé est moins coûteux que le PHA, d'abaisser les coûts de production. Les PHA ont ainsi été mélangés à du poly(acide lactique) (PLA), de la polycaprolactone, de la cellulose, de l'amidon ou encore du chitosane [309]. Le mélange PHA/PLA est actuellement l'un des plus utilisés en raison des structures et propriétés similaires de ces deux polymères [310–312]. De plus, le PLA est le biopolymère le plus produit dans le monde, près de 300 000 tonnes en 2019, et son prix devient presque compétitif avec celui des polymères conventionnels [313]. La bonne compatibilité de ces deux polyesters permet de réaliser des mélanges homogènes en toutes proportions [310,311]. A mesure que la concentration en PLA dans le (P3HB) augmente les propriétés mécaniques du matériau s'améliorent via l'augmentation de la résistance à la traction et de l'élongation à la rupture [310,311]. Cela s'explique par la diminution de la taille des sphérulites [310]. Des observations similaires ont été faites sur des mélanges P(3HB3HV)/PBAT [314].

Enfin, une dernière option est la modification chimique des PHA. Ces modifications peuvent être réalisées par copolymérisation par greffage ou par copolymérisation en bloc [250]. Par exemple, la copolymérisation des PHA avec des PEG permet d'obtenir des polymères amphiphiles aux propriétés idéales pour les systèmes de délivrance et d'encapsulation de médicaments [315]. Néanmoins, ces méthodes de modification chimique nécessitent soit la présence d'insaturations sur les chaînes latérales, soit la rupture de la chaîne principale (hydrolyse) afin de faire réagir les fonctions esters. Or, il n'existe pas encore de PHA produits industriellement présentant des insaturations sur leurs chaînes

latérales [19,20,251]. De plus, scinder la chaîne principale peut modifier considérablement les propriétés mécaniques et l'intégrité du matériau.

### I.3.3 Mise en œuvre de PHA par inversion de phase

S'il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques du PHA au travers des méthodes citées au-dessus, une autre problématique risque d'être rencontrée lors de l'utilisation des PHA comme matériaux membranaires, liée à leur mise en œuvre par inversion de phase. Comme cela a été développé dans la partie I.3.1, les PHA à haute teneur cristalline sont solubles dans très peu de solvants organiques et seuls les solvants chlorés, chloroforme et dichlorométhane, semblent être adaptés [24,262,263]. Or, il a été montré dans la partie I.1.2.2 que la nature du solvant et ses propriétés physico-chimiques sont déterminantes pour la formation des membranes par inversion de phase. Le chloroforme et le dichlorométhane ont notamment des points d'ébullition faibles, respectivement 61 °C et 40 °C, ce qui signifie qu'ils risquent de s'évaporer rapidement durant l'étape d'étalement du collodion. De plus, ces solvants ne sont pas miscibles avec l'eau. L'utilisation de ces solvants chlorés limiterait donc la fabrication des membranes par la technique de EIPS (cf. Tableau 9). Dans le but d'élargir les possibilités en termes de procédé de fabrication, de morphologies membranaires et de performances membranaires, il sera donc nécessaire de trouver une alternative au chloroforme. Par ailleurs, le chloroforme et le dichlorométhane sont, en plus d'être hautement volatiles, des produits CMR, ce qui les rend tout aussi délicats d'utilisation que les solvants toxiques communément employés en inversion de phase (Tableau 8) [226].

Le Tableau 13 résume différentes études qui ont mis en œuvre des matériaux en PHA par des techniques nécessitant la solubilisation du polymère. A l'exception de trois de ces études [202,203,316], les applications recherchées ne sont ici pas liées à la filtration membranaire mais plutôt au domaine biomédical. Le point commun de ces exemples est l'utilisation d'une technique de mise en œuvre qui puisse permettre de contrôler la structure finale du matériau. Beaucoup d'entre eux utilisent donc un procédé de fabrication qui est, ou s'apparente fortement, à de l'inversion de phase telle que décrite dans la partie I.1.2.

**Tableau 13 : Exemples de matériaux en PHA mis en œuvre par inversion de phase ou techniques qui requièrent la solubilisation du polymère. n.i. : non indiqué.**

PHA	Conditions de préparation			Morphologie membranaire	Objectif	Ref.	
	Solvant	Concentration en polymère	Additif				Précipitation du polymère par
P(3HB) ( $M_w = 430\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ ), P(3HB3HV) (9 mol% HV) ( $596\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ ) et P(3HB3HV) (22 mol% 3HV) ( $670\ 900\ \text{g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme / tétrahydrofurane (THF) (différents ratio)	10 m%	Aucun	Evaporation du solvant	Dense	Membrane de pervaporation	[202]
			Aucun	EIPS NIPS-WIPS	Poreux asymétrique	Membrane de microfiltration	
P(3HB) ( $M_n = 87\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ ), P(3HB3HV) (8 mol% 3HV) ( $92\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ ), P(3HB3HV) (14 mol% HV) ( $56\ 000\ \text{g/mol}$ ), et P(3HB3HV) (22 mol% HV) ( $100\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme	1 % m/v	Aucun	Evaporation du solvant	Dense	Membrane de pervaporation	[316]
P(3HB) ( $M_w = 524\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme	6 % m/v	Aucun	Evaporation du solvant	Dense	Membrane de pervaporation	[203]
P(3HB) ( $M_w = 3\ 500\ \text{g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme	0,6 m%	Aucun	Evaporation du solvant	Dense	Tests de sorption et diffusion de l'eau	[317]
P(3HB4HB) (13 mol% 4HB)	N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)	10, 12 and 17 m%	PEG 1000 g/mol	NIPS-WIPS	Poreux asymétrique	Matériau antibiofilm	[80]
P(3HB4HB) (13 mol% 4HB) ( $M_w = 310\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ )	NMP	17 m%	PVP 40000 g/mol and 360000 g/mol	NIPS-WIPS	Poreux asymétrique	Matériau antibiofilm	[81]
P(3HB3HHx) (12 mol% 3HHx) ( $M_w = 550\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ )	Dioxane	5 m%	Aucun	TIPS	Poreux symétrique	Application biomédicale	[82]

PHA	Conditions de préparation			Morphologie membranaire	Objectif	Ref.
	Solvant	Concentration en polymère	Additif			
P(3HB) ( $M_w = 822\,000\text{ g.mol}^{-1}$ )	Dioxane	1 %, 2,3 %, 3,3 % m/v	Aucun	TIPS	Poreux symétrique	Echafaudage hydrophile [83]
P(3HB3HV) (8 mol% 3HV)	Chloroforme / dichlorométhane (1/2 v/v)	4 %, 6 %, 8 % m/v	Sucrose	Evaporation du solvant	Poreux symétrique	Application biomédicale [84]
P(3HB3HV) (3 mol% 3HV) ( $M_w = 300\,000\text{ g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme	14 % m/v	NaCl	Evaporation du solvant	Poreux symétrique	Application biomédicale [85]
P(3HB3HHx) (12 mol% 3HHx)	Chloroforme	2 % m/v	NaCl	Evaporation du solvant	Poreux symétrique	Application biomédicale [86]
P(3HB3HV) (12 mol% 3HV)	Chlorure de méthylène	5 m%	Mélange avec PLA à différents ratios	Evaporation du solvant	De dense à poreux. Dépend du ratio PLA/PHA.	Application biomédicale [87]
P(3HB)	Chloroforme	3 m%	Particules de verre	Evaporation du solvant	Poreux symétrique	Application biomédicale [88]
P(3HB) ( $M_n = 450\,000\text{ g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme	n.i.	Mélange avec du poly(p-dioxane) à différents ratios	Evaporation du solvant	Poreux	Application biomédicale [89]
P(3HB) ( $M_w = 430\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) ( $M_n = 290\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) ( $I_p = 1,49$ )	Chloroforme	3% m/v	Mélange avec PEG à différents ratios	Evaporation du solvant	n.i.	Application biomédicale [90]
P(3HB) ( $M_w = 437\,000\text{ g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme	0,5 %, 1 %, 2%, 3 % m/v	Aucun	NIPS-WIPS	Poreux. Aérogel nanofibreux.	Echafaudage à structure contrôlée [91]
P(3HB)	Chloroforme / méthanol	0,045 mol.L <sup>-1</sup>	CuCl <sub>2</sub> and NiCl <sub>2</sub>	Evaporation du solvant	Poreux	Echafaudage à structure contrôlée [92]

PHA	Conditions de préparation			Morphologie membranaire	Objectif	Ref.
	Solvant	Concentration en polymère	Additif			
P(3HB3HV) (3 mol% HV) ( $M_w = 303\,000\text{ g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme	5 % m/v	Aucun	Evaporation du solvant	Dense	Tests de sorption et diffusion de l'eau [93]
P(3HB3HHx) (17 mol% 3HHx) et P(3HB3HHx) (30 mol% 3HHx)	Méthylisobutylcétone	2,5 % m/v	Aucun	Evaporation du solvant	Poreux symétrique	Matériau antibiofilm [94]
P(3HB) ( $M_w = 600\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) et P(3HB3HV) (12 mol% 3HV) ( $M_w = 252\,000\text{ g.mol}^{-1}$ )	Chloroforme	2 % m/v	Diéthylène glycol	Evaporation du solvant	Poreux	Matériau à la biocompatibilité améliorée [95]
P(3HB)	Chloroforme	n.i.	Cellulose bactérienne	Evaporation du solvant	Composites denses et poreux	Matériau avec propriétés mécaniques améliorées [96]

La majorité des PHA mentionnés sont des P(3HB) ou P(3HB3HV). D'autres PHA sont néanmoins utilisés tels que le P(3HB4HB) [80,81] ou le P(3HB3HHx) [82,86,94]. Le chloroforme est majoritairement employé comme solvant de solubilisation. La NMP, le dioxane et la méthylisobutylcétone ont néanmoins été utilisés dans certaines études [80–83,94], mais ces derniers semblent être employés pour solubiliser des PHA comme le P(3HB4HB) et le P(3HB3HHx) qui ont des taux de cristallinité d'environ 30-35 % (Tableau 11) [81] et donc inférieurs au P(3HB) ( $\chi_c = 60\%$ ). Ces exemples démontrent l'influence de la cristallinité sur la solubilité des PHA. Les concentrations et additifs employés sont très variés. Des additifs organiques, comme le PEG ou la PVP [80,81], ainsi que des additifs inorganiques, comme des sels et des particules de verre [85,86,88,92], ont été utilisés.

Dans certaines études, le matériau a été formé par des techniques communes à la fabrication de membranes dont l'inversion de phase EIPS, NIPS-WIPS et TIPS [80–83,91,202]. Les techniques NIPS-WIPS et TIPS ont notamment pu être mises en place grâce à une substitution du chloroforme par de la NMP ou du dioxane [80–83].

Dans beaucoup de ces études le matériau est obtenu par évaporation du solvant [84,85,95,96,203,316,317,86–90,92–94]. Or, lorsqu'un additif y est ajouté et qu'une démixtion a lieu pendant l'évaporation pour former les pores finaux de la structure, alors le procédé s'apparente à du EIPS [172–174]. Cependant, certains auteurs créent leur réseau poreux grâce à la lixiviation de particules emprisonnées dans la matrice PHA pendant un lavage après évaporation [84–86,92]. Cette technique de lixiviation tend à former des macropores de l'ordre de la dizaine à la centaine de micromètres.

Au regard des structures obtenues, denses, poreuses symétriques et poreuses asymétriques, il est possible de moduler la structure du matériau PHA en fonction des paramètres de mise en œuvre. Bien que les matériaux ne soient pas destinés à des applications en filtration, les études de Marcano et al. se rapprochent fortement de ce qu'il se fait en développement de nouveaux matériaux membranaires [80,81]. Les auteurs ont réalisées des films poreux par NIPS-WIPS, à partir du système ternaire P(3HB4HB) (13 mol% 4HB)/NMP/eau. Différents paramètres ont été étudiés dont l'affinité solvant/non-solvant, la concentration en polymère dans le collodion, l'épaisseur d'étalement, la température du bain de coagulation et l'ajout de différents agents porogènes. Des structures poreuses asymétriques avec macrovides sont obtenues mais avec des changements structuraux qui dépendent de ces changements de paramètres. Par exemple, l'ajout de PVP permet de former des pores sur la couche de surface initialement dense et d'augmenter la porosité globale de la membrane. Leurs observations sont finalement en adéquation avec ce qui peut être observé lors de la formation de membranes faites à partir de matériaux plus classiques (cf. partie I.1.2.2).

Finalement, malgré leur faible solubilité dans les solvants organiques conventionnels, les PHA peuvent être mis en œuvre par inversion de phase et différents types de structures peuvent être obtenues. Compte tenu du caractère toxique des solvants employés dans le Tableau 13, peu compatible avec la synthèse d'un matériau « vert », il apparaît indispensable d'explorer des alternatives plus respectueuses de l'environnement.

#### I.3.4 Performances de séparation des membranes en PHA

Les PHA ont donc un potentiel intéressant pour des applications en filtration membranaire. Ils sont biosourcés et biodégradables. Ils présentent une grande diversité en termes de propriétés mécaniques et thermiques et ils peuvent égaler d'autres matériaux membranaires communs comme le PP et le

PVDF (Tableau 11). La résistance aux solvants organiques est un atout supplémentaire pour de potentielles applications de séparation en milieux organiques. Bien que les propriétés mécaniques des PHA disponibles aujourd’hui à échelle industrielle soient parfois limitées, des solutions simples à mettre en place sont possibles pour les améliorer, comme l’utilisation d’agents plastifiants (Tableau 12). La mise en œuvre du matériau par inversion de phase s’avère envisageable au regard des études menées jusqu’à ce jour et il est même possible de moduler la structure en fonction du procédé utilisé (Tableau 13). Pour toutes ces raisons, la valorisation des PHA comme matériaux membranaires a été envisagée dans plusieurs études [202–204,318–321].

Mas et al. furent les premiers à fabriquer des membranes en PHA pour des applications en pervaporation [202]. Des membranes denses ont été préparées par EIPS avec du P(3HB) et des P(3HB3HV) ayant différentes teneurs en 3HV (9 mol % et 22 mol %). Si la présence du co-monomère 3HV peut avoir un rôle bénéfique sur les propriétés mécaniques du matériau, les tests mécaniques pour le prouver n’ont pas été réalisés dans cette étude. Les performances des membranes ont été évaluées grâce à la séparation d’un mélange azéotrope éthanol (EtOH)/eau. Le flux varie de 0,008 à 0,0027 Kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et la sélectivité de 5,0 à 12,6 en faveur de la perméation de l’eau (Tableau 14). Bien que les membranes gonflent davantage dans l’éthanol, les auteurs justifient le transport préférentiel de l’eau par l’effet plastifiant de l’éthanol qui aurait plus d’affinité avec le polymère et tendrait donc à rester dans la matrice membranaire. Aucune corrélation entre la teneur en 3HV et les performances n’a été développée. Cependant, la sélectivité tend à diminuer avec l’augmentation du temps de filtration tandis que le flux augmente. Ce phénomène est décrit comme étant lié à une déformation progressive des chaînes macromoléculaires accentuée par l’effet plastifiant de l’éthanol.

**Tableau 14 : Performances, en fonction du temps, de membranes en P(3HB3HV), à différentes teneurs en 3HV, pour la pervaporation d’un mélange EtOH/Eau 96/4 (m/m). Alimentation à 25°C. Membranes de 50 μm d’épaisseur. α : sélectivité; j : flux total (Kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>). Adapté de [202].**

	5 heures		10 heures		20 heures		30 heures	
	α	j	α	j	α	j	α	j
P(3HB)	6,5	0,020	7,2	0,018	5,6	0,027	5,0	0,027
P(3HB3HV) (9 mol% 3HV)	12,6	0,008	10,2	0,012	6,5	0,020	5,8	0,015
P(3HB3HV) (22 mol% 3HV)	7,2	0,013	6,4	0,020	6,2	0,022	4,9	0,026

Galego et al. ont étudié le gonflement de membranes en PHA en présence d’éthanol et d’eau à l’état gazeux afin d’évaluer la sélectivité de ce matériau [316]. Les auteurs ont également étudié différents PHA dont le P(3HB) et des P(3HB3HV) aux teneurs en 3HV de 8, 14 et 22 mol %. Malgré l’ajout de 3HV, la teneur cristalline du matériau ne diminue que très peu, pour passer de 62 % à 58 %. Tous les films montrent un taux de gonflement identique à l’eau. Lorsque le pourcentage d’éthanol augmente, le gonflement augmente également. Cependant, le film en P(3HB) a un taux de gonflement bien supérieur à l’éthanol par rapport aux films en P(3HB3HV). Les auteurs soulignent le meilleur potentiel de la membrane en P(3HB), par rapport à celles en P(3HB3HV), pour la séparation d’un mélange gazeux eau/éthanol. Néanmoins, rien ne semble justifier les différences de performances observées en fonction de la teneur en 3HV. L’une des raisons évoquées pourrait être des différences de densités au sein des phases amorphes.

Villegas et al. ont évalué les performances de membranes en PHA pour la pervaporation d'un mélange méthanol (MeOH)/méthyl tert-butyl éther (MTBE) [203]. Les membranes denses en P(3HB) ont été préparées par EIPS. Les performances ont été mesurées en fonction de la température et de la composition de la solution d'alimentation. Pour un mélange MeOH/MTBE 20/80 (m/m), les performances optimales sont obtenues à une température d'alimentation de 50 °C (Tableau 15). Un flux de 0,392 Kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et une sélectivité de 3,98 en faveur de la perméation du méthanol sont alors mesurés. Quand la température du mélange augmente, les flux des deux composés augmentent ainsi que la sélectivité, le flux du MeOH augmentant davantage que celui du MTBE. Dans un second article, les auteurs sont allés plus loin dans l'évaluation des performances en utilisant cette fois des membranes denses en PHA modifiées chimiquement par greffage d'acide acrylique par plasma [204]. Après modification des membranes, en raison de la présence d'une couche superficielle de polyacrylate, le flux, initialement situé entre 8,9 Kg.µm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et 14,5 Kg.µm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, a été réduit à 3-7 Kg.µm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Cependant, la sélectivité augmente significativement jusqu'à 18,6 en raison d'une meilleure affinité entre la couche superficielle en polyacrylate et le méthanol.

**Tableau 15 : Performances à différentes températures d'une membrane en P(3HB) pour la pervaporation d'un mélange MeOH/MTBE 20/80 (m/m). Membranes de 37 µm d'épaisseur.  $\alpha$  : sélectivité;  $j$  : flux total (Kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>);  $j_n$  : flux total normalisé avec l'épaisseur (Kg.µm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>). Adapté de [203].**

Température de l'alimentation	$\alpha$	$j$	$j_n$
25 °C	2,73	0,240	8,9
40 °C	3,48	0,297	11
50 °C	3,98	0,392	14,5

Des membranes en PHA ont également été fabriquées pour être utilisées dans le traitement de l'air. Ainsi, Nicosia et al. ont fabriqué des filtres à base de mélanges PLA/P(3HB) [319]. Ils ont été réalisés par électrofilage à partir de mélanges préparés dans le chloroforme. Les performances ont été évaluées par mesure de la pénétration d'un aérosol contenant des particules de tailles comprises entre 20 et 600 nm. Les auteurs ont étudié l'influence de la compacité des fibres sur les performances de séparation des particules. La compacité peut être abaissée en diminuant le temps de dépôt d'électrofilage des couches fibreuses du mélange PLA/P(3HB). Les membranes les plus efficaces sont obtenues avec la compaction la plus faible et le meilleur taux de rejet a été mesuré à 98,5 % pour des particules de 0,3 µm. De plus, l'addition d'un sel d'ammonium (nitrate de didécyldiméthylammonium) sur la membrane permet de lui conférer des propriétés anti-bactériennes.

Finalement, deux études ont visé à fabriquer des membranes en PHA pour des applications de séparation en phase liquide [202,322]. Mas et al. ont fabriqué des membranes de microfiltration en P(3HB3HV) [202]. L'influence de la teneur en 3HV du polymère a été étudiée (0 mol %, 9 mol % et 22 mol %). Pour la fabrication de ces membranes, les auteurs ont utilisé la technique EIPS suivie du NIPS-WIPS. En ce qui concerne la composition du collodion, des mélanges de chloroforme et de THF en différentes proportions ont été utilisés pour solubiliser le polymère. Ici, le THF joue le rôle de non-solvant pendant l'étape de EIPS. Le bain de coagulation, pour l'étape de NIPS-WIPS, est constitué d'un mélange éthanol/eau (4/1 v/v). Le film collodion est exposé à l'air pendant 1 min pour évaporer le chloroforme et initier l'inversion de phase par EIPS avant d'être immergé dans le bain de coagulation pour l'étape de NIPS-WIPS. L'efficacité des membranes a été déterminée par la mesure des

perméances à l'eau. Parmi les membranes en P(3HB) et P(3HB3HV), les meilleures perméances sont obtenues pour un taux de non-solvant (THF) de 8 % dans le collodion de départ. Pour des concentrations supérieures à 8 %, la solubilité du polymère au sein du collodion diminue et mène à une densification de la membrane. La perméance à l'eau la plus élevée ( $600 \text{ L.m}^{-2}\text{.h}^{-1}\text{.bar}^{-1}$ ) a été mesurée pour la membrane en P(3HB) mais aucun test de rétention n'a été réalisé. La perméance diminue quand la teneur en 3HV augmente mais les caractérisations effectuées ne permettent pas d'en justifier la raison. La taille des pores des membranes ainsi fabriquées, estimées à l'aide des images de microscopie électronique à balayage (MEB), se situerait entre 0,25 et 2  $\mu\text{m}$ .

Enfin, des membranes composites de nanofiltration à base de P(3HB), d'alginate de calcium et de nanotubes de carbone ont été réalisées par électrofilage [322]. Les performances ont été évaluées en termes de perméance à l'eau, de séparation d'une émulsion huile-eau et de rétention du colorant bleu brillant ( $M_w = 793 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Les meilleures performances sont atteintes avec un flux à l'eau de  $35 \text{ L.m}^{-2}\text{.h}^{-1}$  à 2 bar associé à une rétention du colorant de 98,2 % et une rétention de l'huile de l'émulsion de 98 %.

#### 1.4 Conclusion

Les technologies membranaires apportent de nouvelles solutions de séparation/purification innovantes et énergétiquement bénéfiques aux industries. Elles répondent à des enjeux mondiaux importants tels que la récupération de matières premières critiques et l'accès à l'eau potable pour tous dans le monde [323] et sont amenées à se développer de manière importante dans le futur. Néanmoins, au sein d'une société évoluant vers une économie circulaire, les procédés membranaires et plus précisément les composés impliqués dans leur fabrication doivent évoluer. Les solvants et les polymères utilisés pour l'inversion de phase des membranes sont issus de ressources fossiles, ne sont pas toujours sans dangers pour l'homme et peuvent être à l'origine de pollutions environnementales. De nombreuses recherches se sont donc focalisées sur l'étude d'alternatives plus durables pour la fabrication de membranes [18,110,222].

Parmi les différents biopolymères considérés (Tableau 7), les PHA présentent des propriétés intéressantes. Ces biopolyesters possèdent des propriétés physico-chimiques dictées par leur composition en co-monomères et pouvant être améliorées par mélange avec des additifs organiques ou inorganiques. Ces polymères étant déjà beaucoup étudiés pour la fabrication de matériaux aux morphologies contrôlées, pour des applications biomédicales notamment, ils présentent un bon potentiel comme matériaux membranaires. Cela a été confirmé par quelques études qui ont examiné les performances de membranes en PHA pour de la pervaporation, filtration de l'air et filtration membranaire en phase liquide [202–204,318,319,321].

Dans l'optique de l'utilisation de PHA comme matériaux membranaires, il fait sens d'étudier l'utilisation de solvants verts, moins toxiques et éventuellement biosourcés, pour la mise en œuvre de la membrane. Or le chloroforme est majoritairement utilisé comme solvant de mise en œuvre de PHA (Tableau 13). Au regard de sa toxicité et de sa volatilité, ce solvant est à remplacer dans la mesure du possible. D'autres solvants comme la NMP et le dioxane ont également été utilisés pour la fabrication de structures poreuses en PHA, néanmoins, tout comme le chloroforme, ces solvants sont CMR (Tableau 8). La synthèse bibliographique montre qu'il existe des solvants verts compatibles avec l'inversion de phase permettant d'obtenir des membranes (Tableau 10). Une partie des travaux de cette thèse aura donc pour but de trouver une alternative verte pour la mise en œuvre des membranes en PHA. Néanmoins, les propriétés physico-chimiques du solvant impactant le choix du procédé d'inversion de phase (Tableau 9), si le solvant change, le procédé de fabrication risque de changer lui aussi. Dans le cas des PHA, remplacer le chloroforme par un autre solvant pourra permettre de moduler davantage le procédé de fabrication de la membrane et ses propriétés finales.

La première partie de cette thèse consiste donc à sélectionner les solvants et procédés de fabrication qui seront développés dans les parties suivantes. Cette sélection se base sur une approche théorique basée sur les paramètres de solubilité de Hansen mais aussi sur une approche expérimentale de type essais-erreurs. Les chapitres suivants se focaliseront sur les résultats obtenus lors de la fabrication de membranes à l'aide de chacun des procédés sélectionnés.

## II Matériels et Méthodes



## II.1 Produits chimiques

Le PHA sélectionné est un P(3HB3HV) (Figure 23) vendu sous le nom commercial Enmat Y1000P par Tianan Biologic Material. Ce PHA est l'un des seuls copolymères de PHA commercialisés à grande échelle, la plupart des autres PHA disponibles étant du P(3HB). Or, les copolymères ont l'avantage d'avoir de meilleures propriétés mécaniques que le P(3HB). Cf. Chapitre 1), c'est pourquoi l'Enmat Y1000P a été utilisé.

Le polymère brut est disponible sous forme de granulés. Il est purifié par dissolution dans le chloroforme puis précipitation dans le méthanol. Ensuite, le polymère purifié est séché dans une étuve à 50 °C jusqu'à obtenir une masse constante en polymère. Puis, le polymère est broyé à l'aide d'un moulin à café et tamisé sur 0,5 mm. Une poudre blanche est finalement obtenue. Toutes les membranes ont été fabriquées à partir de ce PHA purifié.

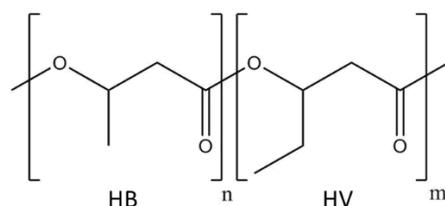
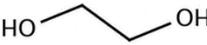
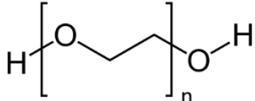
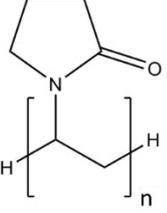


Figure 23 : Structure moléculaire du P(3HB3HV).

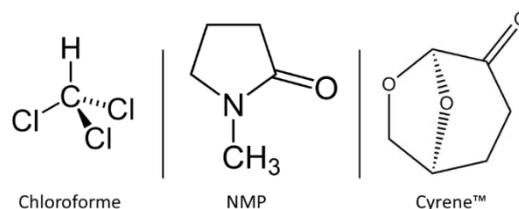
L'éthylène glycol, des polyéthylène glycols et des polyvinylpyrrolidones de différentes masses molaires ont été utilisés comme additifs. Le Tableau 16 liste ces composés en fonction de leurs masses molaires et des fournisseurs. Tous les additifs ont été utilisés comme reçu.

Tableau 16 : Liste des additifs utilisés, avec la masse molaire et le fournisseur.

Additif	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Fournisseur
 Ethylène glycol (EG)	62	VWR
 Polyéthylène glycol (PEG)	200	Sigma Aldrich
	300	VWR
	400	Acros Organics – Alpha Aesar
	600	Alfa Aesar – Sigma Aldrich
	1 000	Alfa Aesar
	1 500	Sigma Aldrich
	2 000	Sigma Aldrich
	4 000	Sigma Aldrich
 Polyvinylpyrrolidone (PVP)	8 000	Sigma Aldrich
	35 000	Fluka AG
	10 000	Sigma Aldrich
	17 000	BASF
	30 000	BASF
	90 000	BASF
40 000	Sigma Aldrich	

Une huile de brocoli époxydée (HBE) a également été utilisée comme additif biosourcé. Cette huile est produite par l'équipe Chimie Organique et Interfaces (CORInt) de l'ENSCR [215]. Elle est synthétisée par époxydation d'une huile de graine de brocoli. Cette huile est un co-produit issu de la fabrication d'un principe actif ; elle est fournie par l'entreprise Sojasun. L'huile est composée de 15 acides gras différents et a la particularité d'être riche en acides gras à longues chaînes, principalement en acide érucique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$ ). Pour cette raison, cette huile n'a pas d'utilisation alimentaire (peu digeste). La masse molaire de cette huile est de  $1\,017\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [215] (voir Annexe 1).

Trois solvants seront particulièrement employés pour la fabrication des membranes par inversion de phase : le chloroforme, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et Le Cyrène™ (*Dihydrolevoglucosenone*). Le chloroforme à 99 % est fourni par Fisher Scientific. La NMP à 99 % est fournie par Prolabo. Le Cyrène™ (99 %), solvant biosourcé, est fourni par Sigma Aldrich. Les structures moléculaires de ces trois solvants sont représentées sur la Figure 24. Ces produits ont été utilisés comme reçu.



**Figure 24 : Structures moléculaires des solvants principalement utilisés pour l'inversion de phase.**

L'acétone, le diméthylacétamide (DMAC), le tétrahydrofurane (THF), le 1,4 dioxane, le Rhodiasolv® Polarclean (*Methyl-5-(dimethylamino)-2-methyl-5-oxopentanoate*), le phosphate de triéthyle, le TamiSolve® NxG (*1-butylpyrrolidin-2-on*) et la diacétine ont également été utilisés pour des tests de solubilisation du polymère et la fabrication de membranes. L'acétone à 99 % est fournie par VWR. Le DMAC (99 %), le THF (99,9 %), le phosphate de triéthyle (99,8 %) et la diacétine (solvant biosourcé), sont fournis par Sigma Aldrich. Le 1,4 dioxane à 95 % est fourni par Fisher Scientific. Le Rhodiasolv® Polarclean, qui est issu d'un co-produit du nylon, est fourni par Solvay.

Dans certains cas, un support à base de fibres non tissées en polypropylène et polyéthylène, a été utilisé pour assurer la tenue mécanique des membranes en PHA. Le support utilisé est disponible sous le nom commercial Novatexx 2471 et a été aimablement fourni par l'entreprise Freudenberg.

Pour évaluer les capacités de rétention des membranes poreuses, une suspension de bactéries (1-3  $\mu\text{m}$ ) ainsi qu'une suspension d'argile (0,65  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisées.

Les bactéries sont des *Escherichia Coli* (*E. Coli*) et ont été fournies par DSMZ (réf. 10198). Les bactéries sont cultivées et conservées dans un milieu nutritif (*LB broth*, Sigma Aldrich). Afin de préparer une solution de diluant à récupération maximale (*maximum recovery diluents*, MRD), qui servira à diluer la solution bactérienne, des peptones de soja et du chlorure de sodium sont utilisés et proviennent de Acros Organics. Enfin, des géloses lactosées au Tergitol 7 et TTC 12,5mg (*triphenyltetrazolium chloride*) sont employées pour l'énumération des bactéries par la méthode du milieu coulé en boîte de Pétri (*pour plate method*). Le Tergitol 7 et le TTC 12,5mg proviennent de Biokar Diagnostics.

L'argile utilisée pour réaliser la suspension est du kaolin, principalement composé d'aluminosilicate hydraté ( $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ), fourni par Prolabo.

Pour les tests de pervaporation appliqués aux membranes denses, du méthanol (MeOH) fourni par Merck et du méthyl tert-butyl éther (MTBE) à 99,7 % fourni par Sigma Aldrich ont été utilisés.

Les différents protocoles de filtration sont détaillés à la fin de ce chapitre.

## II.2 Détermination des paramètres de solubilité du polymère

Les paramètres de solubilité partielle de Hansen,  $\delta_d$  (lié aux forces dispersives),  $\delta_p$  (lié aux interactions polaires) et  $\delta_h$  (lié aux interactions dues aux liaisons hydrogène) ainsi que le paramètre de Hildebrand  $\delta_t$  ont été utilisés pour comparer les affinités entre les différents composés. Ces paramètres permettent de quantifier les forces de cohésion intermoléculaire liées aux forces de Van Der Waals et aux liaisons hydrogène présentes au sein d'un composé.

Parmi les produits chimiques étudiés pendant ces travaux, seuls les paramètres de solubilité du P(3HB3HV) ne sont pas répertoriés dans la littérature. Par conséquent, les paramètres de Hansen du polymère ont été calculés à l'aide de modèles théoriques basés sur la contribution des groupes [49].

Cette méthode de prédiction est applicable aux polymères en prenant en compte la composition de l'unité répétitive (le monomère) pour les calculs [49,263,324]. Le principe est de séparer l'unité répétitive du polymère en plusieurs groupements. En fonction de la nature des groupements et de leur nombre, leurs contributions sur les paramètres de Hansen sont différentes. Le Tableau 17 illustre comment le P(3HB3HV) peut être scindé en différents groupements chimiques en fonction de ses motifs répétitifs 3HB et 3HV.

**Tableau 17 : Nombre de groupements dans une unité 3HB et 3HV. Conséquence sur le nombre moyen de groupements dans un motif répétitif P(3HB3HV) (2,3 mol%).**

Groupement	Nombre de groupements dans une unité		
	3HB	3HV	P(3HB3HV) (2,3 mol%)
- CH <sub>3</sub>	1	1	1
- CH <sub>2</sub> -	1	2	1.02
- CH <	1	1	1
- COO -	1	1	1

Dans le cas présent, le P(3HB3HV) comporte 2,3 mol% de 3HV (Cf. Chapitre 3). Ainsi, le motif répétitif moyen est composé de 1,02 groupement - CH<sub>2</sub> -, 1 groupement - CH<sub>3</sub>, 1 groupement - CH < et 1 groupement - COO -.

Des fonctions molaires seront ensuite associées à chacun de ces groupements chimiques afin de calculer les paramètres de solubilité de ce P(3HB3HV). Cependant, deux modèles de contribution des groupes existent : le modèle de Hoftzyer – Van Krevelen et le modèle de Hoy. Les valeurs des fonctions molaires et les méthodes de calcul diffèrent dans ces deux modèles. Le modèle de Hoy se distingue principalement de la méthode de Hoftzyer – Van Krevelen par la possibilité de prendre en compte l'environnement des groupes. Cependant, les deux méthodes ont le même ordre de précision et aucune des deux méthodes n'a démontré être meilleure que l'autre dans la prédiction des paramètres [49,325]. Par conséquent, comme cela a été suggéré et effectué dans la littérature [49,263], chacune des deux méthodes est appliquée et les paramètres de Hansen gardés sont issus de la moyenne des deux.

Pour le modèle de Hoftzyer – Van Krevelen, le volume molaire du motif ( $V_m$ ) doit être déterminé en amont. Ce volume molaire est égal à (équation 7) :

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (7)$$

Avec  $M$  la masse molaire du motif séquentiel et  $\rho$  sa masse volumique. Il est donc possible de calculer  $V_m$  facilement si  $\rho$  est préalablement connu. Ici, les données du fournisseur indiquent une densité de ce PHA (Enmat Y1000P) de 1,25. Le volume molaire est donc égal à :

$$V_m = \frac{1 \times M_{CH_3} + 1,02 \times M_{CH_2} + 1 \times M_{CH} + 1 \times M_{COO}}{1,25}$$

$$V_m = 69,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le volume molaire d'une unité répétitive de ce P(3HB3HV) est donc de  $69,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Terada et al. avaient calculé une valeur très similaire ( $73,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) pour le (P3HB) [263].

Le volume molaire étant connu, le modèle de Hoftzyer – Van Krevelen peut être utilisé. Le Tableau 18 présente les calculs des paramètres de Hansen *via* les méthodes de Hoftzyer – Van Krevelen et de Hoy.

**Tableau 18 : Méthodes de la contribution des groupes pour le calcul des paramètres de Hansen ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) et du paramètre de solubilité de Hildebrand ( $\delta_t$ ). Calculs à partir des fonctions molaires de Hoftzyer – Van Krevelen ( $F_d$ ,  $F_p$ ,  $E_h$ ) et de Hoy ( $F_t$ ,  $F_p$ ,  $\Delta_T$ ,  $V_m$ ). Valeurs des fonctions molaires issues de [49].  $F_d$  ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ): *dispersion component*,  $F_p$  ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ): *polar component*,  $E_h$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ): *hydrogen bonding energy*,  $F_t$  ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ): *molar attraction function*,  $\Delta_T$ : *Lydersen correction*,  $V$  ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ ): *molar volume*,  $\alpha$ : *molecular aggregation number*,  $n$ : *number of repeating units per effective chain segment of the polymer*,  $B$ : *base value* (= 277 pour les monomères).**

		Hoftzyer – Van Krevelen			Hoy				
Fonctions molaires		$F_d$	$F_p^2$	$E_h$	$F_t$	$F_p$	$\Delta_T$	$V_m$	
		1 – CH <sub>3</sub>	420	0	0	303,5	0	0,022	21,55
		1.02 – CH <sub>2</sub> –	275	0	0	274,4	0	0,020	15,86
		1 – CH <	80	0	0	176	0	0,013	9,56
		1 – COO –	390	240100	7000	640	528	0,050	23,7
	P(3HB3HV) (somme $\Sigma$ )	1165	240100	7000	1393,9	528	0,105	70,67	
Etapas de calcul supplémentaires	/				$\alpha = 777 \times \Delta_T / V_m$ $\alpha = 777 \times 0,105 / 70,67$ $\alpha = 1,15$				
	/				$n = 0,5 / \Delta_T$ $n = 0,5 / 0,105$ $n = 4,76$				
Paramètres de Hansen (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_t$	$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$ $\delta_t = (16,9^2 - 7,09^2 - 10,1^2)^{1/2}$ $\delta_t = 20,9$			$\delta_t = (\Sigma F_t + B/n) / V_m$ $\delta_t = (1393,9 + 277/4,76) / 70,67$ $\delta_t = 20,5$				
	$\delta_d$	$\delta_d = \Sigma F_d / V$ $\delta_d = 1165 / 69,0$ $\delta_d = 16,9$			$\delta_d = (\delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2)^{1/2}$ $\delta_d = (20,5^2 - 11,5^2 - 7,6^2)^{1/2}$ $\delta_d = 15,2$				
	$\delta_p$	$\delta_p = \sqrt{\Sigma F_p^2 / V}$ $\delta_p = \sqrt{240100 / 69,0}$ $\delta_p = 7,1$			$\delta_p = \delta_t \times \left( \frac{\Sigma F_p}{\alpha \times (\Sigma F_t + B/n)} \right)^{1/2}$ $= 20,5 \times \left( \frac{528}{1,16 \times (1393,9 + 277/4,76)} \right)^{1/2}$ $\delta_p = 11,5$				
	$\delta_h$	$\delta_h = \sqrt{\Sigma E_h / V}$ $\delta_h = \sqrt{7000 / 69,0}$ $\delta_h = 10,1$			$\delta_h = \delta_t \times [(\alpha - 1) / \alpha]^{1/2}$ $\delta_h = 20,5 \times [(1,16 - 1) / 1,16]^{1/2}$ $\delta_h = 7,6$				

Le  $V_m$  estimé avec la densité du polymère ( $69,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et utilisé pour la méthode Hoftzyer – Van Krevelen, est très proche de celui issu de la méthode de Hoy qui est de  $70,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (Tableau 18).

Les modèles de Hoftzyer – Van Krevelen et de Hoy mènent à des paramètres de Hildebrand relativement proches, respectivement de  $20,9 \text{ MPa}^{1/2}$  et  $20,5 \text{ MPa}^{1/2}$ . Les paramètres  $\delta_d$  sont également assez similaires entre les deux méthodes, avec  $16,9 \text{ MPa}^{1/2}$  et  $15,2 \text{ MPa}^{1/2}$  pour les modèles respectifs de Hoftzyer – Van Krevelen et de Hoy. En revanche, les écarts sont plus importants pour les deux autres paramètres  $\delta_p$  et  $\delta_h$ . Le modèle de Hoftzyer – Van Krevelen donne un  $\delta_p$  plus petit que le modèle de Hoy ( $7,1 \text{ MPa}^{1/2}$  contre  $11,5 \text{ MPa}^{1/2}$ ) mais un  $\delta_h$  plus grand ( $10,1 \text{ MPa}^{1/2}$  contre  $7,6 \text{ MPa}^{1/2}$ ).

Le Tableau 19, ci-dessous, résume les résultats obtenus avec les deux méthodes et fait la moyenne des deux modèles.

**Tableau 19 : Résultats des paramètres de Hansen du P(3HB3HV) (2,3 mol% 3HV) par les deux méthodes de contribution des groupes et valeurs moyennes.**

	Hoftzyer – Van Krevelen	Hoy	Moyenne
$\delta_d$ (MPa <sup>1/2</sup> )	16,9	15,2	<b>16,1</b>
$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	7,1	11,5	<b>9,3</b>
$\delta_h$ (MPa <sup>1/2</sup> )	10,1	7,6	<b>8,9</b>

Les valeurs moyennes obtenues pour les paramètres de Hansen de ce P(3HB3HV) (2,3 mol% 3HV) sont de 16,1 MPa<sup>1/2</sup> ( $\delta_d$ ), 9,3 MPa<sup>1/2</sup> ( $\delta_p$ ) et 8,9 MPa<sup>1/2</sup> ( $\delta_h$ ). Ces méthodes de calcul ont par ailleurs déjà été appliquées au P(3HB) et les paramètres de Hansen moyens obtenus par les auteurs étaient de 15,5 MPa<sup>1/2</sup> ( $\delta_d$ ), 9,0 MPa<sup>1/2</sup> ( $\delta_p$ ) et 8,6 MPa<sup>1/2</sup> ( $\delta_h$ ) [263]. Les valeurs obtenues ici sont donc très similaires au P(3HB), ce qui est normal étant donné le faible ratio en 3HV (2,3 mol%) dans ce P(3HB3HV).

### II.3 Caractérisation du P(3HB3HV)

#### II.3.1 Masse molaire

Les masses molaires des polymères sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (*SEC, size exclusion chromatography*). Cette technique permet de séparer les molécules dissoutes selon leur taille en les véhiculant dans des colonnes contenant des gels polymères poreux qui constituent la phase stationnaire. Plus la molécule est petite, plus elle pénètre dans les pores de la phase stationnaire et plus elle mettra de temps à éluer. A l'inverse, les grosses molécules sont détectées à des temps de rétention plus faibles car elles sont totalement ou partiellement exclues des pores. Grâce à la courbe d'étalonnage préalablement réalisée à l'aide de polymères étalons (des polystyrènes) de masses molaires connues et de faibles dispersités ( $\text{Đ} < 1,1$ ), la masse molaire d'un échantillon peut être déterminée.

L'appareil utilisé est équipé de trois colonnes montées en série : 2 × ResiPore (Agilent) (7,5 mm x 300 mm) et 1 × PL gel Mixed C (Agilent) (7,5 mm x 300 mm). Un détecteur UV de chez Waters positionné à la longueur d'onde de 241 nm permet de détecter l'élution des polymères. L'éluant utilisé est du chloroforme de grade HPLC (99 +%). Le débit imposé est de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>. Le volume d'injection est de 100 µL. Les colonnes sont chauffées à 45 °C.

Les échantillons de PHA sont solubilisés dans le chloroforme par une agitation de 3 heures à 50 °C et avec une concentration de 10 mg.mL<sup>-1</sup>. Les solutions sont filtrées par un filtre H-PTFE de 0,45 µm avant introduction dans les vials d'injection.

La gamme étalon est réalisée à partir de polystyrènes de masses molaires comprises entre 9000 g.mol<sup>-1</sup> et 900 000 g.mol<sup>-1</sup> (Tableau 20). Les étalons sont solubilisés dans une même solution, dans le chloroforme et à une concentration de 0,6 mg.mL<sup>-1</sup> chacun.

**Tableau 20 : Gamme étalon des polystyrènes, pour analyse par chromatographie d'exclusion stérique.**

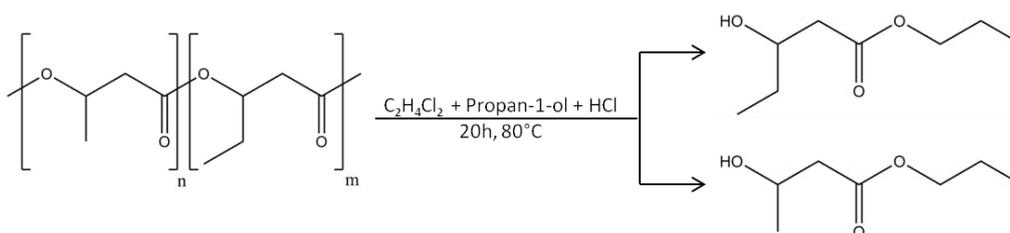
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Dispersité
900 000	1,01
310 000	1,05
90 000	1,04
30 000	1,06
9 000	1,03

### II.3.2 Teneur en co-monomère

La teneur en 3HV est mesurée par deux méthodes différentes : par propanolyse suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse ou par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ).

#### II.3.2.1 Propanolyse – Chromatographie gazeuse

La première méthode consiste à réaliser la propanolyse du P(3HB3HV) par catalyse acide afin d'obtenir les esters propyliques des acides hydroxycarboxyliques correspondants [326]. La réaction a lieu dans du dichloroéthane ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ). La Figure 25 illustre la réaction en jeu.



**Figure 25 : Réaction de propanolyse sur le P(3HB3HV) avant analyse par chromatographie gazeuse pour détermination de la teneur en 3HV.**

Environ exactement 10 mg du P(3HB3HV) sont dissous dans 2 mL de dichloroéthane. 2 mL d'un mélange propan-1-ol/acide chlorhydrique (HCl) (1 volume de HCl concentré + 4 volumes de propan-1-ol) contenant 0,8 g.L $^{-1}$  d'acide benzoïque (étalon interne) sont ajoutés. La réaction se déroule à 80 °C pendant 20 heures sous agitation. Après retour à température ambiante, 2 mL d'eau ultra pure sont ajoutés. Le mélange est agité vigoureusement. Après séparation, la phase organique est filtrée au travers d'un filtre H-PTFE 0,45  $\mu\text{m}$  avant analyse par chromatographie en phase gazeuse.

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les analytes grâce à leurs différences d'affinité avec la phase mobile. Plus un analyte a des affinités physico-chimiques proches avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à éluer.

La chromatographie utilisée ici est une Clarus 480 de chez PerkinElmer. Elle est constituée d'une colonne Agilent HP5 et se termine par un détecteur à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est un mélange air/hydrogène (10/1 v/v). L'injecteur est à 250 °C, le four à 70 °C et le détecteur à 320 °C.

La teneur en 3HV est calculée à partir de l'intégration des pics du chromatogramme qui correspondent aux différents produits de la réaction de propanolyse (Cf. Chapitre 3).

#### II.3.2.2 Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

La deuxième méthode utilisée pour déterminer la teneur en 3HV est la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . Cette technique est basée sur les propriétés magnétiques du noyau d'hydrogène (proton). Lorsque ce noyau est placé dans un champ magnétique et qu'il est soumis à des rayonnements électromagnétiques, il peut absorber l'énergie d'un rayonnement puis se relaxer. Ce phénomène de résonance correspond à une fréquence bien précise et dépend de l'environnement électronique du proton et donc des atomes ou groupes d'atomes voisins. L'interprétation du spectre obtenu permet d'identifier et de quantifier les différents protons présents dans la molécule.

Expérimentalement, le polymère est solubilisé dans du chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). L'appareil utilisé est un Bruker 400 MHz. L'analyse se fait avec 32 scans et un temps de relaxation de 5 secondes. Le spectre est calibré avec le pic du  $\text{CDCl}_3$  comme référence à 7,26 ppm. La teneur en 3HV est déterminée par intégration des signaux correspondants au groupement méthyle du 3HV et au groupement méthyle du 3HB (Cf. Chapitre 3).

### II.3.3 Cristallinité

La cristallinité du polymère est mesurée par analyse enthalpique différentielle (*differential scanning calorimetry*, DSC).

La DSC permet d'étudier les transitions thermiques au sein d'un polymère. En augmentant la température de l'échantillon et en le comparant à une capsule de référence (ne contenant pas le polymère), les phénomènes endothermiques et exothermiques des différentes transitions de phase peuvent être observés.

L'appareil utilisé est un Q10 DSC de TA instruments. Environ 10 mg du polymère sont introduits dans la capsule. Les analyses se font sous atmosphère inerte avec flux de diazote. Deux cycles de chauffe sont effectués. Un cycle est composé d'une montée en température jusqu'à 210 °C, à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup>, d'une isotherme à 210 °C pendant 5 min puis d'une descente en température jusqu'à 30 °C à 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Les pics de fusion sont intégrés pour déterminer les enthalpies de fusion. La cristallinité est ensuite calculée en faisant le ratio de l'enthalpie de fusion mesurée ( $\Delta H_f$ ) avec l'enthalpie de fusion du P(3HB) 100 % cristallin ( $\Delta H_{PHB}^0 = 146 \text{ J.g}^{-1}$ ) (équation 8) [327] :

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{PHB}^0} \times 100 \quad (8)$$

### II.3.4 Résistance thermique

La résistance thermique du matériau et plus exactement la température à laquelle il commence à perdre en masse a été déterminée par analyse thermogravimétrique (*Thermogravimetric analysis*, TGA). Cette technique d'analyse thermique consiste à mesurer la masse d'un échantillon en fonction de la température.

Pour cela, l'appareil utilisé est le SDT-Q600 de TA Instruments. Environ exactement 10 mg de l'échantillon sont introduits dans le creuset en oxide d'aluminium (alumine). La montée en température se fait sous air à 10 °C.min<sup>-1</sup>, de 20 °C jusqu'à 700 °C.

### II.3.5 Transition vitreuse

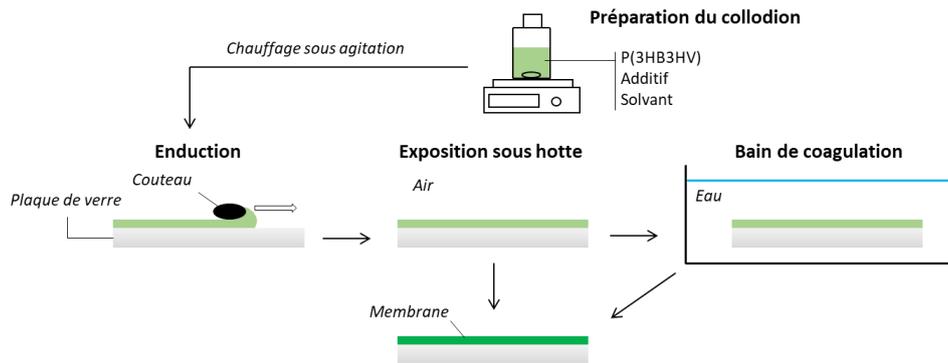
La transition vitreuse du polymère a été déterminée par analyse thermomécanique dynamique (*Dynamic mechanical thermal analysis*, DMTA). En DMTA, les propriétés viscoélastiques de l'échantillon sont déterminées grâce à la réponse mécanique du matériau lorsque celui-ci est soumis à une contrainte périodique. Ces propriétés viscoélastiques sont déterminées en fonction de la température du matériau, ce qui permet ensuite d'identifier la température de transition vitreuse.

L'appareil utilisé est un DMA Q800 de TA Instruments. Les essais sont effectués avec un module de flexion 3 points. Une déformation constante de 0,01 % est appliquée à une fréquence de 1 Hz. La température évolue de -50 °C à 150 °C à une vitesse de 3 °C.min<sup>-1</sup>. Le facteur de perte ( $\tan \delta$ ) est mesuré en fonction de la température. Les dimensions de la section de l'échantillon rectangulaire sont de 15,3 mm de largeur et de 2,3 mm d'épaisseur. La longueur entre les deux mors extérieurs du module de flexion 3 points est de 35 mm.

## II.4 Fabrication des membranes

Plusieurs méthodes de fabrication de membranes ont été utilisées pendant ces travaux de thèse. Ces différentes méthodes présentent trois étapes communes (Cf. Chapitre 1) : (i) préparation du collodion, (ii) étalement du collodion, (iii) inversion de phase du collodion. En fonction du collodion étudié,

l'inversion de phase se fait soit par exposition à l'air sous hotte (évaporation), soit par introduction dans un bain de non-solvant, soit par une combinaison de ces deux méthodes (Figure 26).



**Figure 26 : Etapes de fabrication des membranes par inversion de phase.**

Dans le cas des membranes fabriquées par évaporation du solvant, le collodion est préparé par solubilisation du P(3HB3HV) et de l'additif dans le chloroforme, sous agitation et à reflux pendant 4 heures. Le collodion est ensuite refroidi à température ambiante et étalé automatiquement à une vitesse de  $3 \text{ cm.s}^{-1}$  pour une épaisseur de  $250 \mu\text{m}$ , réglable à l'aide d'un applicateur de film de type Baker (Elcometer 3530), sur une plaque de verre thermostatée à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'applicateur automatique est un Elcometer 4340. Le film liquide est ensuite laissé 10 min sous la hotte jusqu'à évaporation du solvant et formation de la membrane. La membrane obtenue est ensuite trempée 5 min dans un bain d'eau ultra pure à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , de façon à la détacher du support en verre et à la laver. La membrane est ensuite séchée délicatement avec du papier absorbant avant d'être disposée, au minimum pendant 12 heures, dans un dessiccateur sous vide. Finalement, la membrane est stockée dans une boîte fermée à température ambiante.

Pour les membranes fabriquées par introduction dans un bain de non-solvant, deux méthodes différentes ont été utilisées en fonction du solvant. Dans le premier cas, les membranes sont préparées en utilisant la NMP comme solvant. Le collodion est alors préparé par solubilisation du polymère et des additifs dans la NMP sous agitation à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. La température du collodion est ensuite abaissée à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  avant de réaliser l'application automatique à une vitesse de  $3 \text{ cm.s}^{-1}$  et une épaisseur de  $250 \mu\text{m}$  sur une plaque de verre thermostatée à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (pour les membranes non supportées). L'applicateur automatique est également le Elcometer 4340. Dans le cas des membranes supportées, le support non tissé est préalablement scotché, comme reçu, sur la plaque de verre. Directement après application, le film est placé dans un bain d'eau ultra pure à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 min. La membrane obtenue est finalement stockée dans de l'eau ultra pure au réfrigérateur à  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Enfin, d'autres membranes ont été fabriquées en utilisant le Cyrène™ comme solvant. Ces membranes ont été réalisées à l'ITM-CNR en Italie. Le P(3HB3HV) est solubilisé avec les additifs dans le Cyrène™ sous agitation à  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Le collodion est ensuite appliqué automatiquement avec une épaisseur de  $300 \mu\text{m}$  sur une plaque en verre à  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ici, l'applicateur automatique de film a été fabriqué par l'ITM-CNR. Le réglage de l'épaisseur du couteau d'étalement se fait manuellement à l'aide d'un système de vis pointeau et d'une plaque étalon dont l'épaisseur est de  $300 \mu\text{m}$ . En amont du bain de coagulation, eau ultra pure à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , des temps d'exposition à l'air (sous hotte), de 0 min à 5 min, ont été ajoutés. Après le bain de coagulation, la membrane est lavée dans 3 bains successifs d'eau ultra pure à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  d'une heure chacun. Les membranes sont ensuite stockées dans l'eau ultrapure à température ambiante.

## II.5 Caractérisation des membranes

### II.5.1 Microstructure

#### II.5.1.1 Microscopie électronique à balayage

Les morphologies membranaires ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Le principe de fonctionnement de cette analyse repose sur des interactions électrons/matériaux. Lorsque la surface de l'échantillon est balayée par un fin faisceau d'électrons, des interactions se produisent entre les électrons incidents et le matériau, créant ainsi l'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. C'est la détection des électrons secondaires, émis de manière différente en fonction de la morphologie de surface, qui permet de reconstituer l'image topographique du matériau.

La surface et la coupe des membranes sont analysées. Pour les analyses en coupe, les membranes sont fracturées après refroidissement dans l'azote liquide. Pour les membranes caractérisées à l'ISCR (France), les échantillons sont recouverts d'un mélange palladium/or et sont observés avec un appareil JSM-7100F (JEOL), avec un voltage de 5,0 kV. Pour les membranes caractérisées à l'ITM-CNR (Italie), les échantillons sont recouverts d'or et sont observés avec un appareil Zeiss EVO, MA10.

#### II.5.1.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosité et la distribution de taille des pores des membranes ont été mesurées avec un porosimètre par intrusion de mercure. Le principe de cette technique est d'injecter sous pression un liquide non mouillant, le mercure, dans le réseau poreux de l'échantillon préalablement mis sous vide. Le mercure pénètre dans les pores dont le diamètre d'entrée est d'autant plus petit que la pression exercée est élevée. Le volume de mercure qui pénètre la membrane est donc suivi en fonction de la pression. L'équation de Laplace appliquée à des pores cylindriques, aussi connue comme équation de Washburn, permet d'associer un diamètre de pore à chaque pression (équation 9) [328,329] :

$$D = - \frac{4 \times \gamma \times \cos \theta}{P} \quad (9)$$

Avec D le diamètre des pores (m),  $\gamma$  la tension superficielle du mercure ( $0,485 \text{ N.m}^{-1}$ ),  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et le matériau ( $140^\circ$ ) et P la pression d'intrusion (Pa).

Ainsi, la distribution volumique pour chaque taille de pore est obtenue et représentée graphiquement. La porosité de la membrane est également donnée à l'issue de cette analyse.

L'appareil utilisé est un AutoPore IV 9500 (Micromeritics). La gamme de pression d'intrusion est de 17 PSI ( $117.10^3 \text{ Pa}$ ) à 60.10<sup>3</sup> PSI ( $413.10^6 \text{ Pa}$ ).

Pour les membranes supportées sur un support non tissé, cette gamme de pression permet de s'abstenir de l'effet du support car celui-ci s'imprègne de mercure avant ces pressions. Par conséquent, pour les membranes supportées, seuls les pores de la couche de PHA (appelée couche active) sont pris en compte avec cette analyse.

#### II.5.1.3 Porosité de surface par analyse d'image

Dans le cas de certaines membranes trop fragiles pour être analysées avec le porosimètre à mercure, seule la porosité de surface a pu être déterminée par simple analyse des images prises par MEB avec un grossissement de 2500x. Les images sont traitées avec le logiciel ImageJ. La luminosité et le contraste de chaque image sont ajustés afin de visualiser les pores sous forme de pixels noirs. La porosité de surface est alors déterminée grâce à la fonction analyse de particules qui permet de calculer la surface occupée par les pixels noirs par rapport à l'ensemble de l'image. Cette analyse ne donne pas un résultat absolu de porosité mais est utilisée comme outil comparatif parmi certaines membranes, comme cela a déjà été fait dans la littérature [142,328,330].

II.5.1.4 Porosité par la méthode gravimétrique

Au sein de l'ITM-CNR (Italie), la porosité a été mesurée par la méthode gravimétrique. Trois échantillons de la membrane à analyser sont pesés après séchage pendant 24 h à 40 °C. Ensuite, les échantillons sont immergés dans un liquide mouillant, du kérosène, pendant 24 heures. Les échantillons imprégnés sont ensuite pesés, après avoir délicatement éliminé l'excès de kérosène en surface à l'aide d'un papier absorbant. La porosité est calculée à l'aide de l'équation suivante (équation 10) et en faisant la moyenne des mesures sur les trois échantillons [222] :

$$Porosité (\%) = \left( \frac{\frac{m_m - m_s}{\rho_k}}{\frac{m_m - m_s}{\rho_k} + \frac{m_s}{\rho_p}} \right) \times 100 \quad (10)$$

Avec  $m_m$  la masse de l'échantillon mouillé,  $m_s$  la masse de l'échantillon sec,  $\rho_k$  la masse volumique du kérosène (0,80 g.cm<sup>-3</sup>) et  $\rho_p$  la masse volumique du polymère (1,25 g.cm<sup>-3</sup>).

II.5.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des membranes ont été déterminées grâce à des essais de traction uniaxiale. Cette technique consiste à étirer un échantillon à une vitesse constante tout en mesurant la force appliquée et la déformation. La courbe de contrainte ( $\sigma$ ) en fonction de la déformation ( $\epsilon$ ) est ainsi produite (Figure 27). La contrainte correspond à la force appliquée sur l'échantillon divisé par sa section (S). La déformation correspond à la différence de longueur ( $\Delta L$ ) divisée par sa longueur initiale (L). Avec cette courbe, les grandeurs caractéristiques du matériau, telles que le module élastique (E) (module de Young), la contrainte maximale et la déformation à la rupture sont déterminées. Le module élastique correspond à la pente de la droite qui se trouve dans le domaine de déformation élastique.

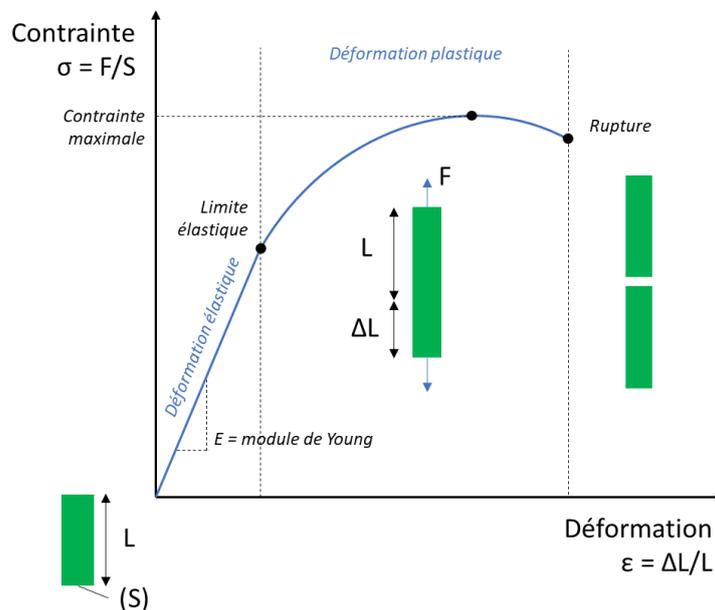


Figure 27 : Allure d'une courbe de déformation-contrainte obtenue lors d'un test de traction uniaxiale.

L'appareil utilisé est un Zwick Roell Z 2.5. Un échantillon de 1 cm de largeur et de 2 cm de longueur subit une élongation à une vitesse constante de 5 mm.min<sup>-1</sup>. La distance initiale entre les mors de serrage est de 50 mm. Une moyenne sur trois mesures est réalisée.

### II.5.3 Chimie du matériau

Les membranes ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR). Cette technique repose sur l'absorption des infrarouges par les molécules organiques. Cette absorption se traduit par une déformation des liaisons covalentes au sein de la molécule. La longueur d'onde d'absorption dépend des atomes et groupes d'atomes présents. Le spectromètre donne l'absorbance en fonction du nombre d'onde. Après identification des bandes d'absorption, il est possible de déterminer les fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'appareil utilisé est un spectromètre Jasco FT/IR-4100 équipé d'un module de réflectance totale atténuée et d'un cristal en séléniure de zinc. La membrane est mise en contact avec le cristal à l'aide d'une vis pointeau. Le spectre est réalisé dans la gamme de nombre d'onde de 600-4000  $\text{cm}^{-1}$ , à température ambiante, avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  et avec 128 scans.

### II.5.4 Dégradabilité

La capacité de dégradation en milieux aqueux a été évaluée sur deux des membranes réalisées. Les deux milieux aqueux étudiés sont de l'eau de mer et une solution enzymatique.

L'eau de mer est prélevée directement dans la mer Tyrrhénienne au sud-ouest de l'Italie. L'eau est préalablement laissée à décanter afin d'éliminer les algues et autres résidus en suspension. L'eau est ensuite stockée dans un réfrigérateur à 5°C.

La solution enzymatique est composée d'une lipase fongique issues du *Candida Rugosa*. Elle est faite dans une solution tampon à pH = 7,5. La concentration en lipase est de 150 U.mL<sup>-1</sup>.

Pour chaque cas, 4 échantillons de membrane d'environ 40 mg sont coupés et introduits individuellement dans une boîte de Pétri. 2 mL du milieu de dégradation (eau de mer ou solution enzymatique) sont ajoutés dans la boîte de Pétri afin de recouvrir l'échantillon. Les échantillons sont ensuite gardés dans une étuve à 25 °C.

Pour évaluer la dégradation des échantillons, la masse de l'échantillon est suivie au cours du temps. Pour cela, les échantillons sont retirés de l'étuve et de la boîte de Pétri, puis séchés à 50 °C pendant 4 heures afin de peser les échantillons secs.

Enfin, pour reprendre le test de dégradation, les mêmes échantillons sont réintroduits dans les boîtes de Pétri. La solution enzymatique et l'eau de mer sont renouvelées et ajoutées comme précédemment dans les boîtes de Pétri. Puis les échantillons sont de nouveau gardés dans l'étuve à 25 °C.

### II.5.5 Evaluation des performances de séparation des membranes

Les performances membranaires ont été évaluées par mesure de la perméance à l'eau et du taux de rétention de bactéries ou d'une dispersion d'argile dans le cas des membranes poreuses. Pour les membranes denses, des tests de pervaporation d'un mélange méthanol (MeOH) / méthyl tert-butyl éther (MTBE) ont été réalisés.

#### II.5.5.1 Membranes poreuses – Conditionnement et perméance

Les membranes poreuses préparées à l'ISCR ont été testées avec un module de filtration frontale représenté schématiquement sur la Figure 28. La cellule de filtration, une cellule Amicon 5122, présente un volume 50 mL. Elle dispose d'un système d'agitation magnétique. La surface utile de filtration est de 12,6  $\text{cm}^2$ . Un réservoir de 5L en inox (Sartorius Stedim Biotech) est ajouté en amont de la cellule pour assurer un volume suffisant d'alimentation du système. La différence de pression transmembranaire est assurée par pressurisation du bac d'alimentation au moyen d'air reconstitué pressurisé connecté. Un manomètre et un détendeur permettent d'assurer le contrôle de la pression.

Pour les tests, un échantillon de membrane circulaire de 44 mm de diamètre est prélevé à l'aide d'un emporte-pièce. Il est ensuite immergé dans l'eau ultra pure pendant 12 heures avant utilisation.

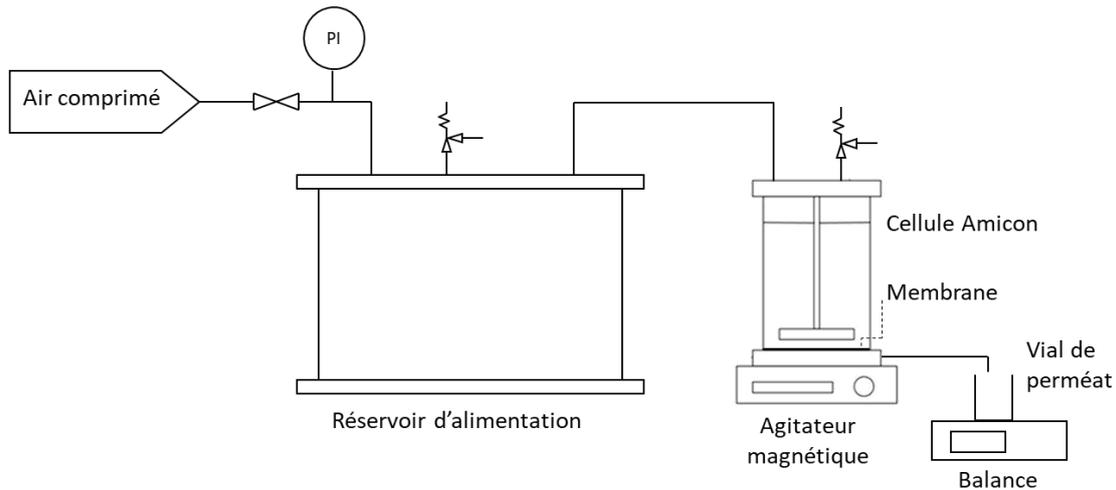


Figure 28 : Schéma du montage de filtration frontale utilisé à l'ISCR.

Pour déterminer la perméance à l'eau ( $L_p$ ,  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ ), la moyenne de trois mesures est faite en appliquant la formule suivante (équation 11) :

$$L_p = \frac{Q}{S \times PTM} \quad (11)$$

Avec  $Q$  le flux à l'eau ( $L \cdot h^{-1}$ ),  $S$  la surface utile de la membrane ( $m^2$ ) et  $PTM$  la pression transmembranaire (1 bar).

Les membranes poreuses réalisées en Italie à l'ITM-CNR, ont été testées suivant le même principe mais avec un montage légèrement différent (Figure 29). La cellule de filtration frontale est remplacée par une cellule de filtration tangentielle. Cette cellule, fabriquée par DeltaE S.R.L. est en acier inoxydable. La surface utile de la membrane est de  $8 \text{ cm}^2$ . L'arrivée d'eau dans la cellule est assurée par une pompe à engrenages (Tuthill Pump Co.). La pression transmembranaire est réglée grâce à la vanne et au manomètre du côté rétentat.

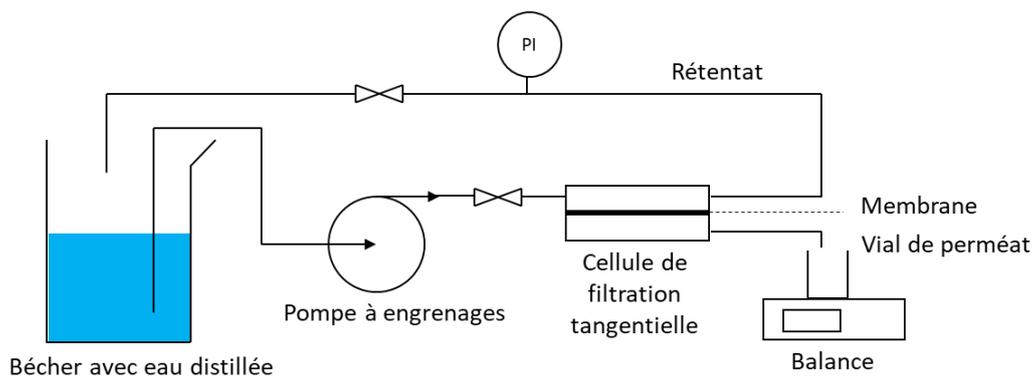


Figure 29 : Schéma du montage de filtration tangentielle utilisé à l'ITM-CNR.

II.5.5.2 Membranes poreuses – Rétention en bactéries

La capacité de rétention de certaines membranes est évaluée par filtration d’une suspension de bactéries de type *Escherichia Coli* (*E. Coli*) (1-3 µm). Pour ce test, l’ensemble du module de filtration est placé sous un poste de sécurité biologique afin de limiter toute contamination.

Les suspensions de bactéries sont préparées en diluant le bouillon de culture mère, contenant les *E. Coli*, dans une solution de diluant à récupération maximale (*maximum recovery diluents*, MRD) afin d’obtenir une concentration en *E. Coli* de 10<sup>4</sup> colonies par mL.

La solution MRD permet de garder les bactéries en vie sans qu’elles ne se multiplient dans les 45 minutes qui suivent. Cela permet donc de garder une concentration stable tout au long du test de filtration. Cette solution est initialement préparée en solubilisant 0,9 g de peptone de soja et 7,65 g de chlorure de sodium dans 900 mL d’eau ultra pure. Le mélange est ensuite mis à l’autoclave à 121°C pendant 15 min.

50 mL de la suspension de *E. Coli* à 10<sup>4</sup> colonies par mL sont filtrés dans la cellule Amicon, sous agitation, avec une pression transmembranaire de 1 bar. Avant de collecter le premier échantillon de perméat, 10 mL sont préalablement filtrés et éliminés. Puis, les échantillons de perméat sont collectés dans des vials stérilisés. Finalement, le fluide d’alimentation et les échantillons de perméat sont analysés par énumération des bactéries.

L’énumération des bactéries se fait par la méthode du milieu coulé en boîte de Pétri (*pour plate method*) (Figure 30). D’abord, l’échantillon à analyser est dilué plusieurs fois dans de l’eau ultrapure, avec un facteur de dilution allant de 10<sup>-1</sup> à 10<sup>-4</sup>. Pour chaque dilution, 0,1 mL de la solution est étalé dans une boîte de Pétri contenant le milieu solide de croissance composé d’une gélose sélective TTC Tergitol 7 agar. Cette dernière étape est réalisée en triplicat. Les boîtes de Pétri sont ensuite incubées à 37°C pendant 24h avant que les colonies formées (*colony forming unit*, CFU) dans chaque boîte de Pétri ne soient énumérées.

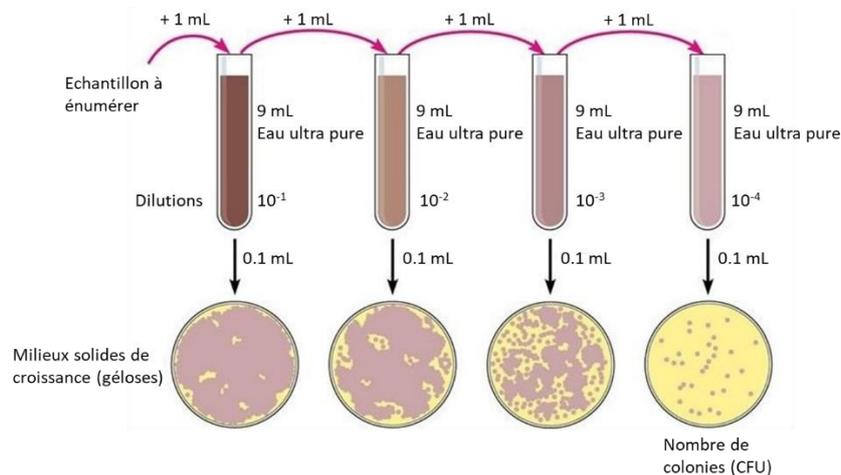


Figure 30 : Méthode du milieu coulé en boîte de Pétri pour l’énumération des colonies de bactéries.

La concentration de l’échantillon analysé correspond à (équation 12) :

$$C(CFU.mL^{-1}) = \frac{CFU \times \text{Facteur de dilution}}{0,1} \tag{12}$$

La rétention est ensuite calculée avec la formule suivante (équation 13) :

$$\text{Rét} = \left( \frac{C_{\text{alimentation}} - C_{\text{perméat}}}{C_{\text{alimentation}}} \right) \times 100 \quad (13)$$

Avec  $C_{\text{alimentation}}$  et  $C_{\text{perméat}}$  qui sont respectivement les concentrations en bactéries (en CFU.mL<sup>-1</sup>) dans l'alimentation et dans le perméat.

#### II.5.5.3 Membranes poreuses – Rétention d'une argile en dispersion

La capacité de rétention des membranes a également été évaluée par filtration d'une dispersion aqueuse de particules d'argile de Kaolin.

La dispersion est préparée en mélangeant 0,4 g de kaolin dans 800 mL d'eau ultra pure. Le mélange est agité magnétiquement pendant 15 min puis placé dans un bain à ultrason pendant 10 min avant d'être centrifugé pendant une heure pour éliminer les particules instables. La concentration finale se situe entre 110 et 150 mg.L<sup>-1</sup> pour des particules d'une taille moyenne de  $0,65 \pm 0,03 \mu\text{m}$ . Une analyse par diffusion dynamique de la lumière a montré que la taille des particules et l'homogénéité de la dispersion sont stables pendant au moins 1 heure (voir Annexe 2). Les concentrations dans l'alimentation et le perméat sont déterminées par analyse gravimétrique.

La rétention est ensuite calculée avec la formule suivante (équation 14) :

$$\text{Rét} = \left( \frac{C_{\text{alimentation}} - C_{\text{perméat}}}{C_{\text{alimentation}}} \right) \times 100 \quad (14)$$

$C_{\text{alimentation}}$  et  $C_{\text{perméat}}$  correspondent respectivement aux concentrations en argile (en mg.L<sup>-1</sup>) dans l'alimentation et dans le perméat.

#### II.5.5.4 Membranes denses – Pervaporation du mélange MeOH/MTBE

Les performances des membranes denses réalisées à l'ITM-CNR ont été évaluées par pervaporation d'un mélange azéotropique méthanol (MeOH) / méthyl tert-butyl éther (MTBE) de composition 14,3/85,7 (m/m).

La Figure 31 illustre le montage utilisé pour ces tests de pervaporation. La cellule de pervaporation a été fabriquée par l'entreprise Sempas Membrantechnik GmbH : elle est constituée de deux demi-cylindres en acier inoxydable hermétiquement joints à l'aide d'écrous et de boulons entre lesquels la membrane est posée sur une plaque poreuse en acier inoxydable. La surface utile de la membrane est de 8,55 cm<sup>2</sup>. La cellule, munie d'une agitation mécanique, est thermostatée à l'aide d'une double enveloppe avec circulation d'eau. Du côté du perméat, les vapeurs sont piégées par condensation dans un collecteur en verre placé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Le vide du côté perméat est de  $0,5 \pm 0,1 \text{ mbar}$  et est mesuré à l'aide d'un manomètre APG-M-NW16 AL (Edwards). Le vide est assuré avec une pompe à palettes RV5 (Edwards).

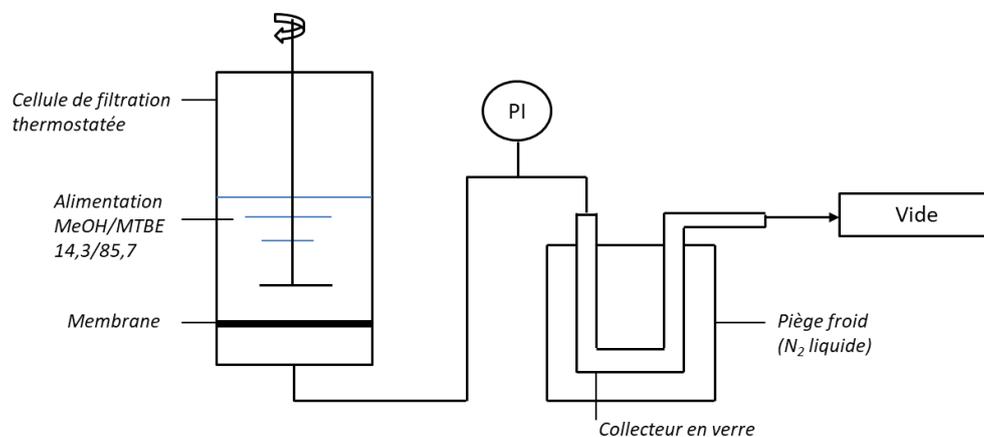


Figure 31 : Schéma simplifié du montage utilisé pour les tests de pervaporation à l'ITM-CNR.

Environ 200 mL du mélange azéotropique sont disposés dans la cellule de filtration à des températures de 25 °C, 35 °C et 45 °C. Le premier échantillon de perméat est collecté après 10 min, afin de permettre la mise en équilibre du système. Pour chaque test, deux échantillons de perméat sont récoltés sur une durée d'au moins 2h30min chacun. Le flux total de perméat  $J_t$  ( $\text{Kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) est calculé comme suit (équation 15) :

$$J_t = \frac{m}{S \times t} \quad (15)$$

Avec  $m$  la masse de perméat prélevé (Kg),  $S$  la surface utile de la membrane ( $\text{m}^2$ ) et  $t$  la durée de prélèvement du perméat (h).

Les concentrations dans l'alimentation et les perméats sont déterminées par réfractométrie. A l'aide d'une courbe d'étalonnage réalisée à partir des indices de réfraction de solutions MeOH/MTBE aux concentrations connues, les concentrations dans l'alimentation et les perméats peuvent être déterminées par simple détermination de l'indice de réfraction. La sélectivité de la membrane est ensuite calculée comme suit (équation 16) :

$$\alpha = \frac{y_{\text{MeOH}}/y_{\text{MTBE}}}{x_{\text{MeOH}}/x_{\text{MTBE}}} \quad (16)$$

$y_{\text{MeOH}}$  et  $y_{\text{MTBE}}$  correspondent aux concentrations respectives en MeOH and MTBE dans le perméat et  $x_{\text{MeOH}}$  et  $x_{\text{MTBE}}$  les concentrations respectives en MeOH and MTBE dans l'alimentation.

### III Etude du système polymère/solvant



Dans le but de réaliser des membranes de filtration en PHA par inversion de phase, un PHA disponible en suffisamment grande quantité, permettant d'assurer une disponibilité pour toutes les expériences à réaliser, a dû être sélectionné. Parmi les PHA disponibles industriellement, la plupart sont des homopolymères de P(3HB) [247,251]. Or, le P(3HB) a la particularité d'être un PHA rigide et cassant, ce qui est notamment dû à une cristallinité élevée par rapport aux copolymères comme le P(3HB3HV) et le P(3HB3HHx) (Cf. chapitre 1). Ainsi, l'élongation à la rupture passe de 5 % pour le P(3HB) à 50 % pour un P(3HB3HV) (20 mol% 3HV) et 400 % pour un P(3HB3HHx) (10 mol% 3HHx) [252]. Par conséquent, grâce à leurs meilleures propriétés mécaniques, l'usage de copolymères de PHA est préférable au P(3HB). Pour cette raison, le PHA commercial employé dans cette étude est un copolymère de P(3HB3HV) produit par Tianan Biologic Material sous le nom ENMAT Y1000P. La première partie de ce chapitre traite donc de la caractérisation de ce P(3HB3HV), incluant des analyses moléculaires et thermiques.

La fabrication de membranes par inversion de phase passe dans un premier temps par la solubilisation du polymère dans un solvant pour former le collodion. Or, les PHA ont la particularité d'être solubles dans peu de solvants [24] (Cf. chapitre 1), ce qui risque de limiter les possibilités de mise en œuvre de telles membranes. La deuxième partie de ce chapitre a donc pour but d'identifier les potentiels solvants pour la solubilisation du PHA et son inversion de phase. Pour ce faire, une approche théorique, basée sur les paramètres de Hansen, associée à une approche empirique, a été utilisée. Parmi les solvants étudiés, des solvants verts, alternatives non toxiques aux solvants organiques CMR, sont également envisagés.

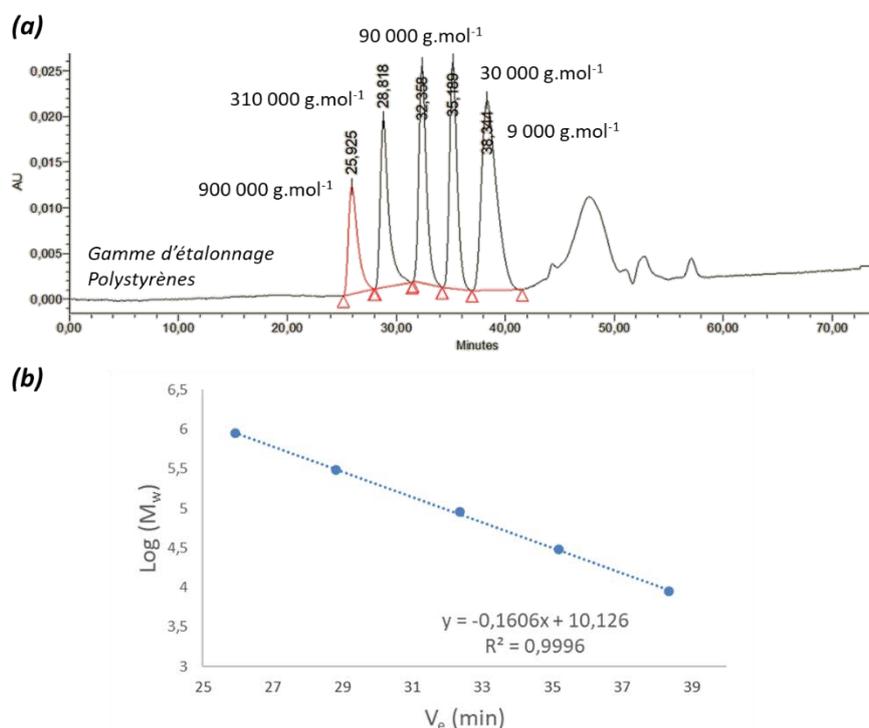
### III.1 Caractérisation du P(3HB3HV)

La structure moléculaire du P(3HB3HV) a été déterminée, incluant sa masse molaire et sa teneur en co-monomère (3HV). Pour déterminer la masse molaire, l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été réalisée. En revanche, pour déterminer la teneur en 3HV, deux techniques d'analyse différentes ont été employées : la chromatographie en phase gazeuse après propanolyse de l'échantillon (propanolyse-GC) et la spectroscopie RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ). Les résultats obtenus par ces deux techniques sont comparés à l'aide d'un P(3HB3HV) témoin (P(3HB3HV) Sigma Aldrich) dont la teneur en 3HV est de 8 mol%.

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de fusion ( $T_f$ ) et de perte de masse ainsi que le taux de cristallinité du P(3HB3HV) ont également été déterminés. Pour cela, l'analyse thermogravimétrique (TGA), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) ont été utilisées.

#### III.1.1 Analyses moléculaires

La masse molaire du P(3HB3HV) a, dans un premier temps, été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. La gamme d'étalonnage a été réalisée à partir de polystyrènes aux masses molaires allant de 9 000 g.mol $^{-1}$  à 900 000 g.mol $^{-1}$ . La Figure 32 représente le chromatogramme obtenu à partir de la gamme d'étalonnage de polystyrènes dans le chloroforme (Cf. Chapitre 2) (Figure 32a) ainsi que la régression linéaire reliant la masse molaire du polymère avec son temps d'éluion (Figure 32b).

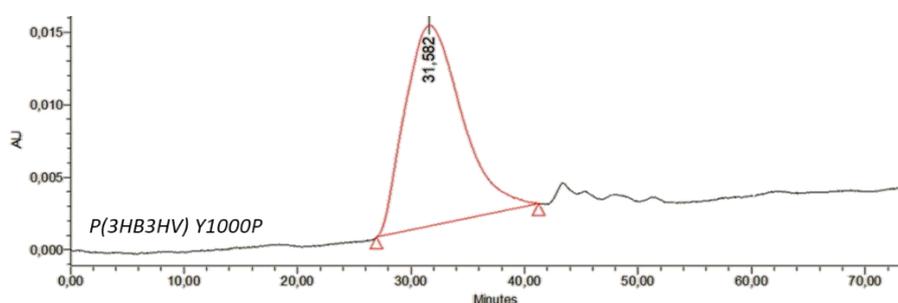


**Figure 32 : (a) Chromatogramme de la gamme d'étalonnage et (b) régression linéaire reliant le logarithme de la masse molaire du polymère au volume d'éluion de l'étalon ( $V_e$ ).**

Le chromatogramme de la Figure 32a montre 5 pics correspondants à des temps d'éluion compris entre 25,9 min à 38,4 min. Pour des temps supérieurs à 42 min, plusieurs pics plus larges et moins intenses que les précédents, sont observés.

Les temps d'élution sont associés aux différentes masses molaires grâce au principe d'exclusion stérique. Ainsi, plus le polymère a une masse molaire importante, plus le volume hydrodynamique des macromolécules en solution est important et moins elles diffusent au sein des pores de la phase stationnaire, ce qui a pour conséquence de conduire à une élution plus rapide. Ainsi, plus la masse molaire du polystyrène est grande, plus son temps d'élution est faible. Les masses de 900 000 g.mol<sup>-1</sup>, 310 000 g.mol<sup>-1</sup>, 90 000 g.mol<sup>-1</sup>, 30 000 g.mol<sup>-1</sup> et 9 000 g.mol<sup>-1</sup> sont donc associées aux temps d'élution respectifs de 25,9 min, 28,8 min, 32,4 min, 35,2 min et 38,3 min, comme indiqué sur la Figure 32a. Les pics présents au-delà de 42 min proviennent probablement d'impuretés provenant de l'étape de solubilisation, ils ne sont donc pas à prendre en compte.

A partir du chromatogramme, le logarithme de la masse molaire des molécules étalons est tracé en fonction du temps d'élution mesuré afin d'obtenir une relation linéaire (Figure 32b). Cette régression linéaire donne un coefficient de détermination ( $R^2$ ) de 0,9996. La relation linéaire permet ensuite de déterminer la masse molaire de l'échantillon de P(3HB3HV) de masse molaire inconnue. Le chromatogramme de l'échantillon de P(3HB3HV) est représenté sur la Figure 33.



**Figure 33 : Chromatogramme du P(3HB3HV) dans le chloroforme.**

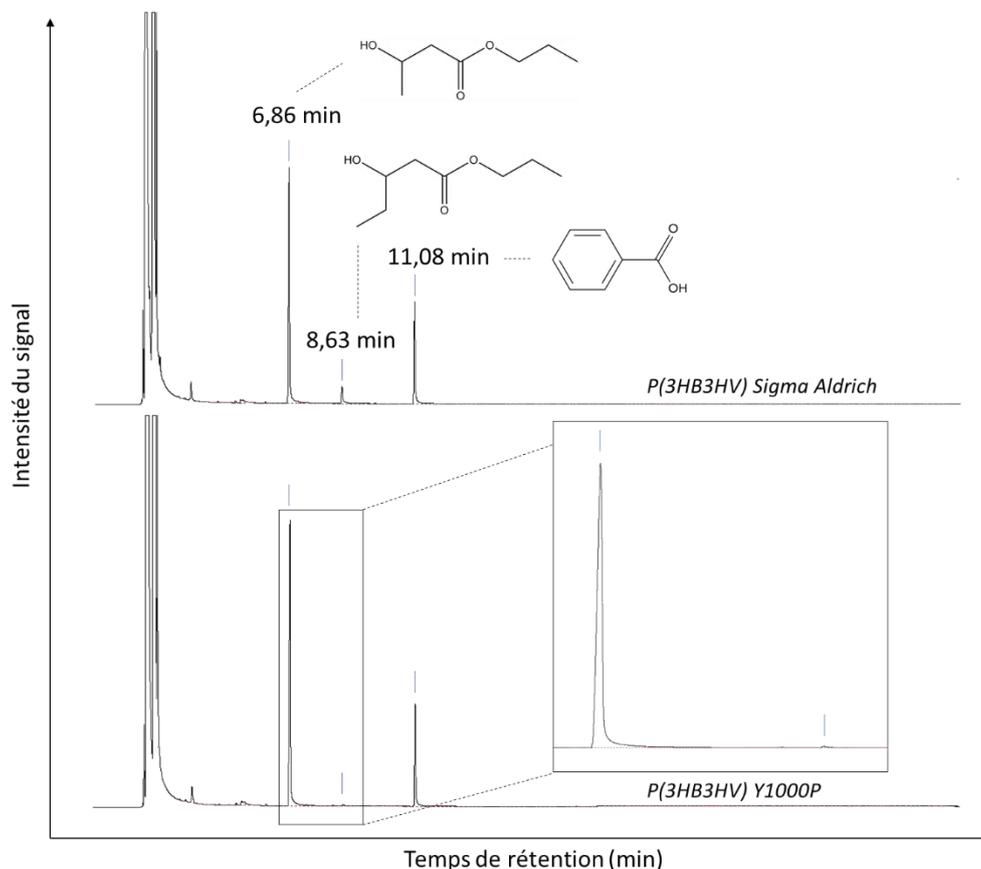
Sur ce chromatogramme, un pic principal avec un maximum à 31,6 min est observé. Les pics obtenus pour des temps d'élution supérieurs à 42 min, potentiellement dus aux impuretés, sont également visibles. A l'aide de la relation linéaire issue de la droite d'étalonnage et de ce pic correspondant au P(3HB3HV), la masse molaire du PHA peut être calculée. Deux mesures sont faites et la moyenne et l'écart type sont calculés. La masse molaire finalement mesurée est de 116 400 g.mol<sup>-1</sup> avec un écart type de 4 500 g.mol<sup>-1</sup>.

La masse molaire du PHA varie en fonction de nombreux paramètres, dont la nature des microorganismes le produisant, les conditions de culture bactérienne et la méthode d'extraction. Ainsi, les masses molaires peuvent varier de 50 000 à plus d'un million de g.mol<sup>-1</sup> [331].

Pour déterminer la teneur en 3HV dans le polymère, deux méthodes différentes ont été utilisées, la méthode par propanolyse-GC et celle par RMN <sup>1</sup>H [332]. Pour chacune de ces deux méthodes, en plus du P(3HB3HV) à caractériser (P(3HB3HV) Y1000P), le P(3HB3HV) témoin de Sigma Aldrich, ayant une teneur en 3HV connue de 8 mol%, est également analysé afin de sélectionner la méthode de caractérisation la plus adaptée.

Pour réaliser le dosage par GC, il est nécessaire de réaliser au préalable une propanolyse du P(3HB3HV) par catalyse acide avant de quantifier les produits de la réaction par chromatographie. Cette méthode est similaire à celle de la méthanolyse [332,333] et consiste à dépolymériser la macromolécule pour former les esters propyliques des acides hydroxyalcanoïques [326] (Cf. chapitre 2). Les unités 3HB présentes dans la chaîne forment alors du 3-hydroxybutanoate de propyle tandis que les unités 3HV forment du 3-hydroxypentanoate de propyle. Ensuite, ces deux produits formés sont séparés et

quantifiés par GC. Les chromatogrammes correspondants au P(3HB3HV) Y1000P et au P(3HB3HV) Sigma Aldrich après propanolyse-GC sont représentés sur la Figure 34.



**Figure 34 : Exemples des chromatogrammes obtenus après propanolyse et chromatographie gazeuse des P(3HB3HV) Sigma Aldrich et P(3HB3HV) Y1000P.**

Le chromatogramme du P(3HB3HV) Sigma Aldrich montre des premiers pics entre 2 min et 3 min de temps de rétention. Puis trois pics, d'intensités variables, se succèdent à 6,86 min, 8,63 min et 11,08 min. Le chromatogramme du P(3HB3HV) Y1000P est semblable à celui du P(3HB3HV) Sigma Aldrich, à la différence que le pic à 8,63 min n'est presque plus visible.

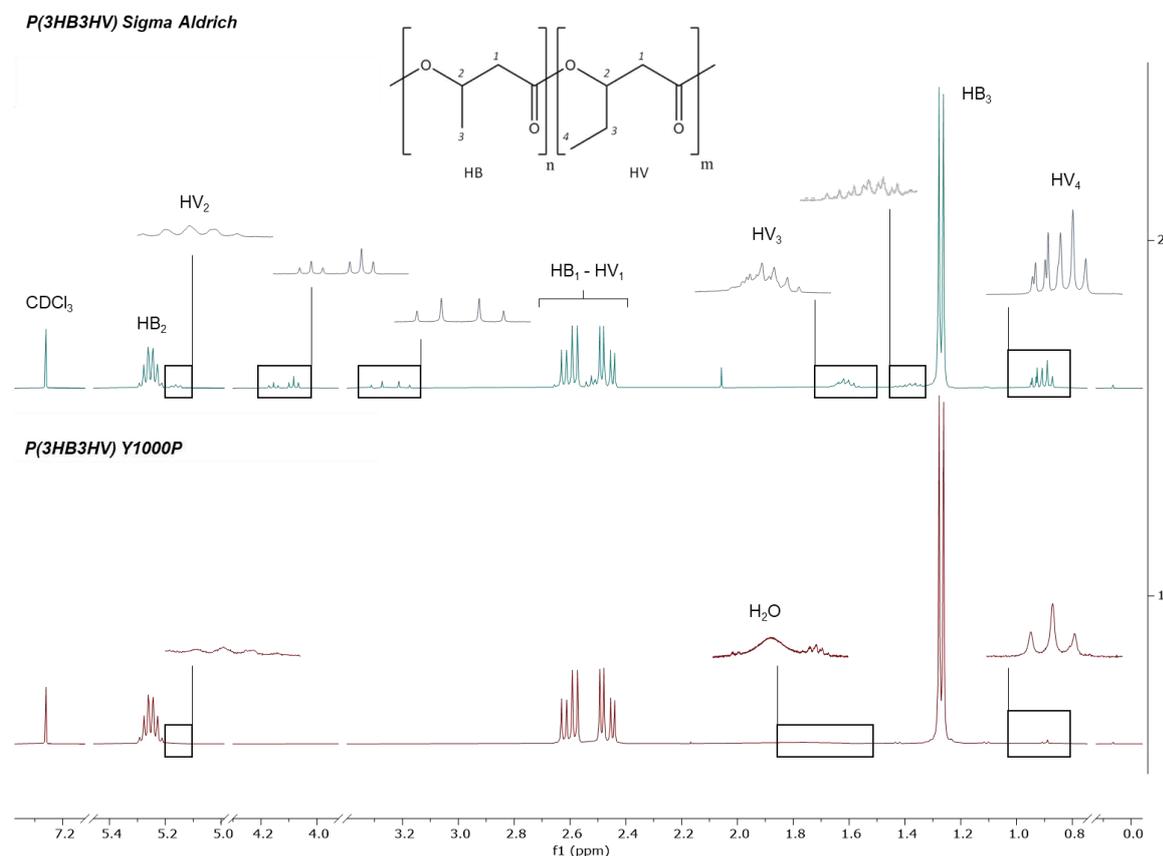
Les premiers pics, pour des temps de rétention inférieurs à 3 min, correspondent à l'élution du dichloroéthane et du propan-1-ol utilisés respectivement comme solvant et réactif pendant l'étape de propanolyse [326]. Le pic à 11,08 min correspond à l'acide benzoïque qui est ajouté dans le milieu réactionnel comme étalon interne. Les pics à 6,86 min et à 8,63 min correspondent respectivement au 3-hydroxybutanoate de propyle (issu du 3HB) et au 3-hydroxypentanoate de propyle (issu du 3HV). Au regard des intensités relatives des pics, la teneur en 3HV apparaît, comme attendu, nettement inférieure à celle du 3HB pour les deux types de P(3HB3HV) analysés. La teneur en 3HV ( $T_{3HV, \text{propanolyse-GC}}$ ) peut être déterminée par le calcul suivant (équation 17) :

$$T_{3HV, \text{propanolyse-GC}} = \frac{A_{8,63}}{A_{6,86} + A_{8,63}} \quad (17)$$

Avec  $A_{6,86}$  et  $A_{8,63}$ , les aires respectives des pics à 6,86 min et 8,63 min.

La teneur moyenne en 3HV déterminée par propanalyse-GC est de  $9,3 \pm 0,1$  % pour le P(3HB3HV) Sigma Aldrich et de  $1,3 \pm 0,4$  % pour le P(3HB3HV) Y1000P.

La seconde mesure de la teneur en co-monomère a été réalisée par RMN  $^1\text{H}$  [92,332,334–337]. Cette fois ci, les polymères ne sont pas dépolymérisés mais sont solubilisés directement dans du chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). La Figure 35 montre les spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus pour le P(3HB3HV) Sigma Aldrich et le P(3HB3HV) Y1000P.



**Figure 35 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du (a) P(3HB3HV) Sigma Aldrich et (b) du P(3HB3HV) Y1000P. Echantillons solubilisés dans du chloroforme deutéré.**

Le singulet du chloroforme deutéré est utilisé comme référence à 7,26 ppm. Les multiplets à 5,25 ppm et 5,16 ppm correspondent respectivement aux protons des carbones tertiaires du 3HB ( $\text{HB}_2$ ) et du 3HV ( $\text{HV}_2$ ). Le quadruplet dédoublé à 2,55 ppm correspond aux protons méthyléniques du 3HB ( $\text{HB}_1$ ) et 3HV ( $\text{HV}_1$ ). Le signal à 1,62 ppm est caractéristique de la présence d'eau résiduelle. Le doublet à 1,26 ppm est assigné aux protons méthyliques du 3HB ( $\text{HB}_3$ ). Le triplet à 0,89 ppm est attribué aux protons méthyliques du 3HV ( $\text{HV}_4$ ). Ces signaux sont en accord avec ce qui a été observé dans la littérature pour des P(3HB3HV) [92,332,334–337].

Néanmoins, des signaux supplémentaires sont présents pour le P(3HB3HV) Sigma Aldrich. Il apparaît sur ce dernier un multiplet à 0,93 ppm qui chevauche le signal du méthyle 3HV ( $\text{HV}_4$ ), un multiplet à 1,36 ppm qui chevauche légèrement le doublet des protons méthyliques 3HB ( $\text{HB}_3$ ), un quadruplet à 3,24 ppm et deux triplets à 4,08 ppm et 4,15 ppm. Ces nouveaux signaux ne correspondent pas à des unités monomériques et sont potentiellement issues d'une impureté dans le polymère (voir Annexe 3 pour plus de détails avec les spectres RMN-2D).

Les aires des signaux étant proportionnelles aux concentrations en co-monomères présents, la teneur en 3HV ( $T_{3HV, RMN}$ ) dans le polymère peut être déterminée en calculant le ratio des intégrales des signaux du 3HB et du 3HV, comme suit (équation 18) [332] :

$$T_{3HV, RMN} = \frac{I_{5,16}}{I_{5,16} + I_{5,25}} \quad (18)$$

Avec  $I_{5,16}$  et  $I_{5,25}$ , les intégrales des signaux respectifs à 5,16 ppm et 5,25 ppm.

La teneur moyenne en 3HV déterminée par RMN  $^1H$  est de  $8,6 \pm 0,1$  % pour le P(3HB3HV) Sigma Aldrich et de  $2,3 \pm 0,2$  % pour le P(3HB3HV) Y1000P.

Afin de comparer les résultats issus des deux méthodes différentes de détermination de la teneur en 3HV, la propanolyse-GC et la RMN  $^1H$ , le Tableau 21 récapitule les valeurs obtenues dans les différents cas.

**Tableau 21 : Teneurs en 3HV dans P(3HB3HV) Sigma Aldrich et le P(3HB3HV) Y1000P, déterminées à partir des deux différentes méthodes d'analyse, la propanolyse-GC et la RMN  $^1H$ .**

	Teneur en 3HV (%) mesurée par		Teneur en 3HV (%) indiquée par le fournisseur
	Propanolyse-GC	RMN $^1H$	
P(3HB3HV) Sigma Aldrich (8 mol% 3HV)	$9,3 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$	8,0
P(3HB3HV) Y1000P	$1,3 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,2$	<i>Non indiquée</i>

Pour le P(3HB3HV) Sigma Aldrich, la méthode par propanolyse-GC donne une teneur en co-monomère 3HV de 9,3 % qui est supérieure à celle par RMN  $^1H$  de 8,6 %. Concernant le P(3HB3HV) Y1000P, la méthode par propanolyse-GC donne une valeur de 1,3 % qui est inférieure à celle par RMN  $^1H$  de 2,3 %.

Pour le P(3HB3HV) Sigma Aldrich, la teneur 3HV mesurée par RMN  $^1H$  (8,6 %) est plus proche de la valeur réelle de 8 mol%, donnée par le fabricant, que la teneur déterminée par propanolyse-GC (9,3 %). Par conséquent, la méthode de dosage par RMN  $^1H$  est plus précise que celle par propanolyse-GC.

Le dosage par propanolyse-GC nécessite la mise en place de plusieurs étapes (Cf. chapitre 2) qui sont autant de sources d'erreurs possibles. En effet, cette analyse requiert une étape de dépolymérisation de la macromolécule suivie d'une étape de séparation des produits formés avant analyse par chromatographie. Ces sources d'erreurs n'existent pas dans la méthode RMN  $^1H$ , bien plus aisée à mettre en place et ne nécessitant que la solubilisation du polymère dans le chloroforme deutéré. De plus, par RMN  $^1H$ , des signaux caractéristiques sont associés à chaque type de proton et donc plusieurs déplacements chimiques sont associés à un même monomère, ce qui facilite l'identification de la structure chimique. A l'inverse, par propanolyse-GC, un unique pic caractérise chaque monomère, ce qui nécessite des caractérisations et un développement de la méthode de séparation au préalable pour identifier ces pics. Enfin, au niveau pratique, la technique par RMN  $^1H$  consomme moins de produits chimiques et est plus rapide à réaliser que la propanolyse-GC. Pour toutes ces différentes raisons, l'analyse par RMN  $^1H$  est retenue pour l'identification des monomères présents dans le PHA et la mesure de leurs concentrations [332].

La teneur en 3HV retenue pour ce P(3HB3HV) Y1000P est donc celle mesurée par la méthode de RMN  $^1H$  à savoir  $2,3 \pm 0,2$  %. Pour toute la suite de ces travaux de thèse, le P(3HB3HV) utilisé sera le P(3HB3HV) Y1000P.

## III.1.2 Analyses thermiques

Les températures de transition vitreuse, de fusion et de perte de masse ainsi que la cristallinité du polymère ont pu être déterminées par des analyses thermiques réalisées sur le P(3HB3HV), incluant la TGA, la DSC et la DMTA.

La Figure 36 affiche les thermogrammes DSC et TGA du matériau.

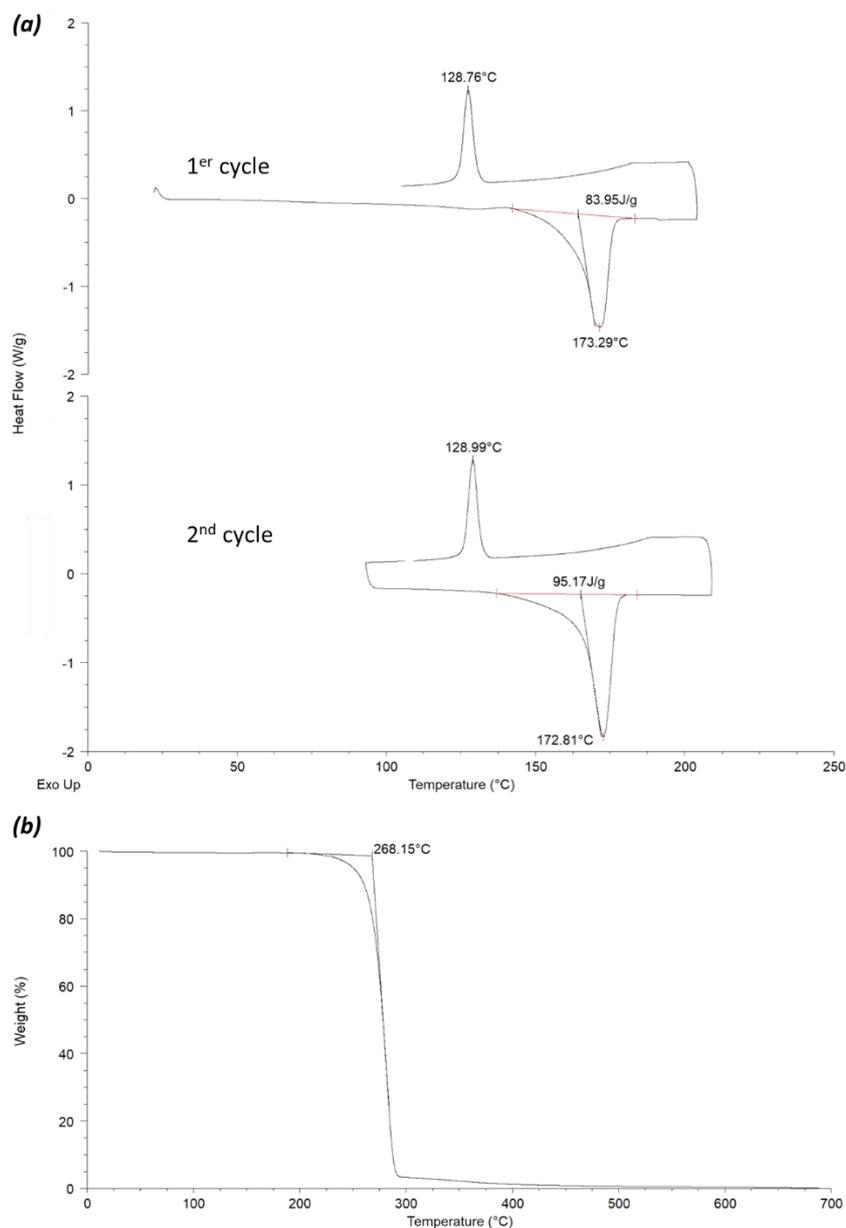


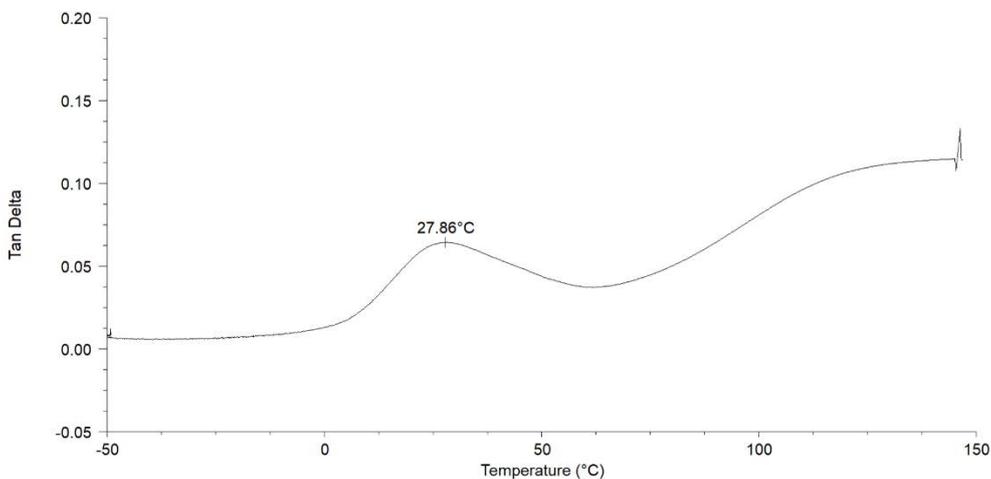
Figure 36 : Exemple de thermogrammes (a) DSC et (b) TGA obtenus pour le P(3HB3HV).

Par DSC, deux transitions de phase se manifestent, par un pic endothermique à environ 170 °C correspondant à la fusion du polymère lors de la montée en température puis par un pic exothermique à environ 130 °C qui correspond à la cristallisation lors de la descente en température. Entre le premier cycle et le second cycle de chauffe, ces températures restent similaires pour la fusion (173,29 °C et 172,81 °C) et pour la cristallisation (128,76 °C et 128,99 °C). En revanche, l'enthalpie de fusion, qui est déterminée par intégration du pic de fusion, augmente de 83,95 J.g<sup>-1</sup> à 95,17 J.g<sup>-1</sup> entre le premier et deuxième cycle. L'analyse TGA montre quant à elle une chute unique de la masse de l'échantillon à 268°C.

Ces température caractéristiques sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour ce même P(3HB3HV) commercial ou pour des P(3HB3HV) aux teneurs en co-monomère similaires [92,215,216]. Le fait que l'enthalpie de fusion augmente au deuxième cycle de chauffe indique une plus grande portion de phase cristalline après le premier cycle.

La cristallinité est calculée en faisant le ratio de l'enthalpie de fusion mesurée au premier cycle sur l'enthalpie de fusion d'un PHA 100% cristallin ( $146 \text{ J.g}^{-1}$ ) [327] (Cf. chapitre 2). Ainsi, la cristallinité calculée pour ce P(3HB3HV) est de  $60 \pm 3 \%$ , ce qui correspond aux mesures précédemment réalisées dans la littérature pour ce P(3HB3HV) commercial (62,3%) [216].

La température de transition vitreuse n'a pas pu être déterminée par DSC car l'appareillage ne permet pas de descendre en dessous de la température ambiante (environ  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Une analyse par DMTA, plus précise et munie d'un système de refroidissement, a donc été réalisée pour la détermination de la température de transition vitreuse, sur une plage de température allant de  $-50^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$  (Cf. Chapitre 2). La Figure 37 représente l'évolution du facteur de perte (Tan  $\delta$  ou Tan Delta) en fonction de la température.



**Figure 37 : Tan  $\delta$  en fonction de la température du P(3HB3HV). Réalisé par analyse DMTA.**

Tan  $\delta$  est constant jusqu'à environ  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  où le paramètre commence à augmenter et un pic, avec un maximum à  $27,86 \text{ }^\circ\text{C}$ , est observé.

Ce pic est lié à un changement d'état au sein des phases amorphes du polymère, d'un état vitreux vers état caoutchouteux. La valeur maximale du pic de Tan  $\delta$  est généralement utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [215,216,338]. Ce P(3HB3HV) a donc une  $T_g$  mesurée par DMTA proche de  $28^\circ\text{C}$ , ce qui est conforme aux valeurs issues de la littérature ( $23^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$ ) [215,216].

Le Tableau 22 résume les différentes propriétés, issues des différentes caractérisations ci-dessus, du P(3HB3HV) (Y1000P) étudié et les compare aux valeurs rencontrées pour le polypropylène et quelques-uns des polymères communément utilisés pour la fabrication de membranes poreuses.

**Tableau 22 : Propriétés du P(3HB3HV) en comparaison avec d'autres polymères utilisés en filtration membranaire. Adapté de [53,252,339,340].**

	P(3HB3HV)	PP	PVDF	PES
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	116400			
Teneur en 3HV (%)	2,3			
Cristallinité (%)	60	50/70	35/70	
Température de transition vitreuse (°C) (DMTA)	28	-10/10	-41/-38	210/230
Température de fusion (°C)	173	130/170	140/170	
Température de perte de masse (°C)	268	396	375	400

Ce PHA possède une cristallinité de 60 % qui est donc du même ordre de grandeur que celles du PP (50-70 %) et du PVDF (35-70 %). Pour ce qui est des propriétés thermiques, la température de fusion du P(3HB3HV) est du même ordre de grandeur que celles du PP (130-170 °C) et du PVDF (140-170 °C) tandis que sa température de transition vitreuse (28 °C) est supérieure au PP (-10/10 °C) et au PVDF (-41/-38 °C) mais inférieure par rapport au PES (210-230 °C). Enfin, la température de fusion du P(3HB3HV) (173 °C) se situe dans la gamme haute de celles associées au PP et PVDF qui peuvent aller jusqu'à 170°C. Finalement, la différence majeure avec ces trois polymères couramment utilisés pour la fabrication de membranes, PP, PVDF et PES, vient de la température de dégradation thermique du P(3HB3HV). Ce dernier voit sa masse diminuer sous la chaleur à partir de 268 °C, ce qui est au moins 100 °C inférieur aux autres polymères cités dans le tableau. Cette relativement faible résistance à la dégradation thermique est caractéristique de cette famille de polymères [257–260]. Néanmoins, pour des applications en filtration membranaire, il est peu probable que cette température de dégradation entrave la bonne utilisation du produit final car ces procédés n'ont généralement pas recours à de si hautes températures.

### III.2 Choix des solvants de mise en œuvre

L'inversion de phase est la technique de fabrication de membranes envisagée pour ce P(3HB3HV). En effet, comme mentionné dans le chapitre 1, l'inversion de phase est une technique de fabrication polyvalente adaptée pour beaucoup de polymères et de structures membranaires recherchées [22].

Afin d'élaborer les membranes par inversion de phase, le PHA doit être solubilisé dans un solvant afin de préparer le collodion. Cependant, les PHA ont la particularité d'être faiblement solubles dans la majorité des solvants organiques [262]. L'identification des potentiels solvants pour la solubilisation du PHA et l'inversion de phase du collodion a dû être réalisée.

L'identification de ces solvants de mise en œuvre se fait en 3 étapes [341] : (i) pré-sélection d'une liste de solvants potentiels *via* une approche théorique prédictive (paramètres de Hansen), (ii) test de solubilité et (iii) essai de formation d'un film par précipitation du collodion. En effet, étant donné la diversité des solvants existants [226], la pré-sélection de solvants est nécessaire pour réduire le nombre d'essais expérimentaux et se fait à l'aide d'une approche théorique basée sur les paramètres de Hansen. Cette pré-sélection se base également sur les quelques articles scientifiques qui ont étudié la mise en œuvre de matériaux en PHA par inversion de phase (Cf. chapitre 1). Une fois les solvants pré-sélectionnés, des tests de solubilisation sont réalisés, suivis d'essais de formation d'un film par précipitation du collodion.

Cette étude est subdivisée en deux parties. Dans un premier temps, les solvants communément employés par l'industrie pour la fabrication de membranes, comme la NMP, le DMF et le DMAc (Cf. chapitre 1), sont étudiés. Cependant, parce que ces solvants communs présentent souvent des risques d'utilisation liés à leur toxicité, les solvants verts sont étudiés dans un second temps. Les solvants verts sont moins toxiques et peuvent aussi être biosourcés (Cf. chapitre 1), ce qui les rend avantageux aussi bien d'un point de vue environnemental que sanitaire en comparaison aux solvants communs [226,236,341].

#### III.2.1 Solvants communs à la fabrication de membranes

L'approche théorique de présélection des solvants repose sur la comparaison des paramètres de Hansen entre le polymère et les solvants. Plus les paramètres de Hansen du polymère et du solvant sont proches, plus ils sont compatibles entre eux et donc meilleure est la solubilité du polymère dans le solvant. La distance  $D_{sp}$  entre les paramètres du solvant et du polymère peut être calculée à partir de la formule suivante (équation 19) [108] :

$$D_{sp} = \sqrt{4(\delta_d^p - \delta_d^s)^2 + (\delta_p^p - \delta_p^s)^2 + (\delta_h^p - \delta_h^s)^2} \quad (19)$$

Avec  $\delta_d^p$  et  $\delta_d^s$  les paramètres de dispersion respectifs du polymère et du solvant,  $\delta_p^p$  et  $\delta_p^s$  les paramètres liés aux polarités respectives du polymère et du solvant, et  $\delta_h^p$  et  $\delta_h^s$  les paramètres liés aux interactions hydrogènes respectives du polymère et du solvant.

Plus la valeur de  $D_{sp}$  est faible, meilleure est la solubilité du polymère dans le solvant. Le Tableau 23 liste par ordre croissant du  $D_{sp}$  différents solvants couramment utilisés pour la fabrication de membranes. Les solvants surlignés en bleus ont déjà été utilisés pour mettre en œuvre des films ou des membranes à base de PHA (Cf. chapitre 1).

**Tableau 23 : Paramètres de Hansen du polymère et des solvants communs ainsi que le  $D_{sp}$ . Les solvants surlignés en bleu ont déjà été employés pour mettre en œuvre des films à base PHA.**

Produit chimique		$\delta_d$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_h$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$D_{sp}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	Ref.
Polymère	P(3HB3HV) (2,3 mol% HV)	16,1	9,3	8,9	/	Calculé
Solvants communs	Acétone	15,5	10,4	7,0	2,5	[108]
	Diméthylacétamide (DMAc)	16,8	11,5	10,2	2,9	[108]
	Tétrahydrofurane (THF)	16,8	5,7	8,0	4,0	[108]
	N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)	18,0	12,3	7,2	5,1	[108]
	N, N-diméthylformamide (DMF)	17,4	13,7	11,3	5,6	[108]
	Chloroforme	17,8	3,1	5,7	7,8	[108]
	1,4-Dioxane	19,0	1,8	7,4	9,6	[108]
	Toluène	18,0	1,4	2,0	11,2	[108]

Les  $D_{sp}$  varient entre 2,5 MPa<sup>1/2</sup> et 11,2 MPa<sup>1/2</sup> pour les 8 solvants différents cités dans le tableau. D'après cette approche théorique, les solvants peuvent donc se classer par ordre décroissant de compatibilité avec le polymère de la manière suivante : acétone > DMAc > THF > NMP > DMF > chloroforme > 1,4 dioxane > toluène.

Bien que le chloroforme soit le solvant le plus employé pour la solubilisation des PHA (Cf. chapitre 1), ce modèle théorique prédit une affinité chimique du chloroforme ( $D_{sp} = 7,8$  MPa<sup>1/2</sup>), avec le P(3HB3HV), plus faible que l'acétone ( $D_{sp} = 2,5$  MPa<sup>1/2</sup>), le DMAc ( $D_{sp} = 2,9$  MPa<sup>1/2</sup>), le THF ( $D_{sp} = 4,0$  MPa<sup>1/2</sup>), la NMP ( $D_{sp} = 5,1$  MPa<sup>1/2</sup>) et le DMF ( $D_{sp} = 5,6$  MPa<sup>1/2</sup>). De plus, les deux autres solvants ayant déjà été mentionnés dans la littérature pour mettre en œuvre du PHA, la NMP et le 1,4-dioxane [80–83], n'ont pas non plus les valeurs de  $D_{sp}$  les plus faibles. En d'autres termes, d'après cette approche théorique, l'acétone, le DMAc et le THF permettraient de solubiliser mieux le P(3HB3HV) que les solvants utilisés expérimentalement dans la littérature pour solubiliser les PHA, dont le chloroforme, la NMP et le 1,4-dioxane.

Pour les essais de solubilisation du PHA et la fabrication de membranes en PHA, 6 solvants parmi les 8 solvants du Tableau 23 ont donc été conservés. Ceux avec les  $D_{sp}$  les plus faibles : l'acétone, le DMAc et le THF, ainsi que les trois solvants les plus communément employés dans la littérature pour mettre en œuvre des PHA : la NMP, le chloroforme et le 1,4-dioxane.

Le P(3HB3HV) est introduit à 10 % en masse dans chacun des 6 solvants sélectionnés. Les solutions sont mises sous agitation et chauffées progressivement jusqu'à obtention d'une solution homogène. L'aspect homogène de la solution se base ici sur un critère strictement visuel. Une fois la solution homogène obtenue, celle-ci est étalée et précipitée soit par introduction dans un bain de non-solvant (eau) (NIPS-WIPS) soit par évaporation du solvant. Le Tableau 24 décrit, en fonction des solvants, les températures minimales nécessaires à l'homogénéisation de la solution de polymère, la méthode de précipitation employée et les observations sur le film obtenu après précipitation.

**Tableau 24 : Tests de fabrication de membranes à partir des solvants communs à la fabrication de membranes. Collodions concentrés à 10 m% en polymère et chauffés pendant 4 heures.**

Solvant	Fabrication de la membrane		
	Température du collodion	Méthode	Observations
Acétone	Non soluble		
Diméthylacétamide (DMAc)	120 °C	NIPS-WIPS – Coagulation dans un bain d'eau, 20 min	Formation d'un film friable
Tétrahydrofurane (THF)	Non soluble		
N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)	120 °C	NIPS-WIPS – Coagulation dans un bain d'eau, 20 min	Formation d'un film cohésif
Chloroforme	60 °C	Evaporation sous hotte, 10 min	Formation d'un film cohésif
1,4-Dioxane	Point d'ébullition (101 °C)	NIPS-WIPS – Coagulation dans un bain d'eau, 20 min	Formation d'un film, chiffonné avec défauts

Pour l'acétone et le THF, les solutions ont été chauffées jusqu'à ébullition des solvants, respectivement 56 °C et 66 °C, mais le polymère n'a pas pu être solubilisé. Des solutions homogènes ont pu être obtenues dans le DMAc, la NMP, le chloroforme et le 1,4-dioxane à des températures respectives de 120 °C, 120 °C, 60 °C et 100 °C. Néanmoins, parmi ces quatre collodions, seul celui réalisé dans le chloroforme ne gélifie pas une fois de retour à température ambiante (20 °C).

Toutes les solutions ayant menées à un mélange homogène, cas du DMAc, de la NMP, du chloroforme et du 1,4-dioxane, ont un aspect visuel blanc opaque. Cet aspect est probablement dû à la présence de phases cristallines insolubles qui diffusent la lumière. A cause de cela, les diagrammes de phase, souvent réalisés lorsque de nouveaux systèmes polymère/solvant sont étudiés et permettant de prédire les chemins de démixtion pendant l'inversion de phase [23,102,343–345,138,142,155,181,220,222,229,342], n'ont pas pu être déterminés. En effet, pour réaliser de tels diagrammes les solutions doivent être initialement translucides afin de pouvoir observer le passage du point de trouble [343,346–348], ce qui n'est pas le cas ici.

Des tests d'inversion de phase ont tout de même ensuite été réalisés avec les collodions formés. Pour les solvants miscibles à l'eau, à savoir le DMAc, la NMP et le 1,4-dioxane, l'inversion de phase est faite par NIPS-WIPS dans un bain d'eau. Pour le chloroforme, qui n'est pas miscible avec l'eau et qui possède une faible température d'ébullition, la précipitation du polymère se fait par évaporation du solvant. La formation d'un film est observée dans chacun des cas. Cependant, la tenue mécanique de ces films dépend de la nature du solvant utilisé pour préparer le collodion et seuls ceux réalisés à partir de la NMP et du chloroforme permettent de former des films suffisamment cohésifs pour pouvoir être extraits du bain de coagulation ou de la plaque en verre. Le test réalisé avec le 1,4-dioxane forme un film à l'aspect chiffonné et avec de nombreux défauts. Dans le cas du collodion réalisé à partir du DMAc, un film se forme mais se désagrège instantanément lorsqu'il est manipulé.

Le chloroforme apparaît donc comme le meilleur solvant pour solubiliser ce PHA, parmi les 6 testés, étant donné qu'il solubilise le polymère à moins haute température que les autres solvants et que la solution ne gélifie pas une fois à 20 °C. L'acétone et le THF, qui étaient parmi les solvants avec les  $D_{sp}$  les plus faibles (Tableau 24), se révèlent être les moins performants expérimentalement.

L'approche théorique basée sur les paramètres de Hansen ne prédit donc pas de manière exacte la capacité des solvants à solubiliser le PHA. Ce manque de précision est notamment dû au fait que lors du calcul des paramètres de Hansen du polymère (Cf. chapitre 2), la taille, la forme et la cristallinité de

ce dernier ne sont pas pris en compte [110,349]. Par conséquent, cette approche théorique doit seulement être utilisée pour pré-sélectionner les solvants, comme c'est le cas ici, avant de réaliser les essais expérimentaux et identifier le solvant à utiliser [236].

En outre, en dehors du chloroforme, seul la NMP a permis de former un film cohésif et sans défauts après précipitation. Par conséquent, au regard de ces essais expérimentaux, deux méthodes de mise en œuvre de membranes en PHA sont envisageables : (i) l'inversion de phase par EIPS avec le chloroforme dans le cas où un non-solvant est ajouté dans le collodion initial et (ii) l'inversion de phase par NIPS-WIPS avec la NMP.

Néanmoins, ce genre de procédé de mise en œuvre, qui requiert de larges quantités de solvants, peut avoir un impact environnemental et sanitaire d'autant plus important que les solvants sont toxiques [57]. Or, la NMP et le chloroforme sont des solvants CMR. L'usage de tels solvants est donc à éviter dans la mesure du possible ou à remplacer par des alternatives moins toxiques.

### III.2.2 Solvants verts

A ce jour, le remplacement des solvants polaires aprotiques, dont fait partie la NMP, le DMAc ou le DMF, est souvent complexe [236]. Néanmoins, pour la fabrication de membranes, plusieurs solvants alternatifs, au minimum non CMR, et parfois biosourcés, ont été répertoriés [110,111,231–235,137,142,220,222,223,228–230] (Cf. chapitre 1) et sont ici envisagés pour la fabrication de membranes en PHA. Ces solvants sont appelés solvants verts [138,142,222,224,227].

Pour la sélection d'un solvant vert, la même approche théorique basée sur les paramètres de Hansen est d'abord utilisée. Le paramètre  $D_{sp}$  est calculé entre le polymère et le solvant. Les solvants verts pris en compte sont ceux mentionnés dans le chapitre 1 ayant déjà été employés pour la fabrication de membranes. Le Tableau 25, ci-dessous, liste par ordre croissant du  $D_{sp}$  ces différents solvants verts. Plus  $D_{sp}$  est petit, plus l'affinité entre le polymère et le solvant est grande.

**Tableau 25 : Paramètres de Hansen du polymère et des solvants verts ainsi que le  $D_{sp}$ .**

	Produit chimique	$\delta_d$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_h$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$D_{sp}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	Ref.
Polymère	P(3HB3HV) (2,3 mol% HV)	16,1	9,3	8,9	/	Calculé
	Rhodiasolv® Polarclean	15,8	10,7	9,2	1,6	[350]
	Phosphate de triéthyle	16,7	11,4	9,2	2,4	[108]
	Lactate de méthyle	15,8	6,5	10,2	3,1	[351]
	$\gamma$ -Valérolactone ( $\gamma$ -VL)	16,9	11,5	6,3	3,8	[341]
	TamiSolve® NxG	17,8	8,2	5,9	4,7	[220]
Solvants verts	Triacétine	16,5	4,5	9,1	4,9	[108]
	Diacétine	16,4	8,9	14,2	5,3	[110]
	Cyrène™	18,8	10,6	6,9	5,9	[352]
	Diméthylsulfoxyde (DMSO)	18,4	16,4	10,2	8,6	[108]
	$\gamma$ -Butyrolactone ( $\gamma$ -BL)	19,0	16,6	7,4	9,4	[108]
	Monoacétine	14,9	17,5	18,9	13,2	[110]
	Eau	15,5	16,0	42,3	34,1	[108]

Les  $D_{sp}$  varient entre 1,6 MPa<sup>1/2</sup> et 34,1 MPa<sup>1/2</sup> pour les 12 solvants différents cités dans le tableau. D'après cette approche théorique, les solvants peuvent se classer par ordre décroissant de compatibilité avec le polymère de la manière suivante : Rhodiasolv® Polarclean > phosphate de

triéthyle > lactate de méthyle >  $\gamma$ -VL > TamiSolve® NxG > triacétine > diacétine > Cyrène™ > DMSO >  $\gamma$ -BL > monoacétine > eau.

D'après ces valeurs de  $D_{sp}$ , la plupart de ces solvants verts, dont le Rhodiasolv® Polarclean ( $D_{sp} = 1,6 \text{ MPa}^{1/2}$ ), le phosphate de triéthyle ( $D_{sp} = 2,4 \text{ MPa}^{1/2}$ ), le lactate de méthyle ( $D_{sp} = 3,1 \text{ MPa}^{1/2}$ ), la  $\gamma$ -VL ( $D_{sp} = 3,8 \text{ MPa}^{1/2}$ ), le TamiSolve® NxG ( $D_{sp} = 4,7 \text{ MPa}^{1/2}$ ), la triacétine ( $D_{sp} = 4,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ), la diacétine ( $D_{sp} = 5,3 \text{ MPa}^{1/2}$ ) et le Cyrène™ ( $D_{sp} = 5,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ), ont une affinité théorique meilleure ou égale à celles calculées pour le chloroforme ( $D_{sp} = 7,8 \text{ MPa}^{1/2}$ ) ou la NMP ( $D_{sp} = 5,1 \text{ MPa}^{1/2}$ ). Cependant, comme décrit précédemment, cette approche théorique ne peut être utilisée que comme un outil de pré-sélection des solvants avant les tests expérimentaux qui permettront de véritablement sélectionner le(s) bon(s) solvant(s).

L'eau ne solubilise pas les PHA et peut donc être exclue des choix potentiels de solvants verts. De plus, pour le procédé NIPS-WIPS envisagé dans cette étude, la miscibilité du solvant dans l'eau doit être suffisante de manière à coaguler le polymère lorsque le collodion est en contact avec le bain de coagulation, lui-même composé d'eau. Pour cette raison, la triacétine peut être exclue car elle n'est pas totalement miscible avec l'eau [353].

Les deux premiers solvants de la liste, le Rhodiasolv® Polarclean et le phosphate de triéthyle, sont conservés pour les essais expérimentaux de solubilisation du PHA. La sélection des autres solvants se fait ensuite au regard des précédentes études qui mentionnent l'utilisation de tels solvants pour la fabrication de membranes. Ainsi, le TamiSolve® NxG, le Cyrène™ et la diacétine sont conservés. Le TamiSolve® NxG et le Cyrène™ ont notamment été utilisés pour la fabrication de membranes en PVDF [137,220,222], qui est, tout comme le PHA utilisé ici, un polymère hautement cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusqu'à 70%. La diacétine, quant à elle, a permis de mettre en œuvre des membranes en acétate de cellulose [110]. Ce solvant est dérivé du glycérol et peut être biosourcé. Il a également l'avantage de n'avoir aucun risque ou danger lié à son utilisation, ce qui en fait un solvant vert particulièrement intéressant.

Le P(3HB3HV) est ajouté à 15 % en masse dans chacun des 5 solvants sélectionnés. Comme avec les solvants du Tableau 24, les solutions sont agitées et chauffées jusqu'à homogénéisation de la solution. Si une solution homogène est obtenue alors celle-ci est ensuite étalée sur une plaque de verre et immergée dans un bain de coagulation composé d'eau distillée, selon le principe du procédé NIPS-WIPS. Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau 6.

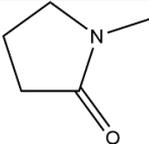
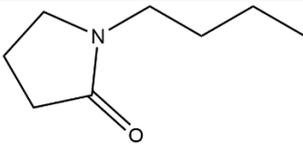
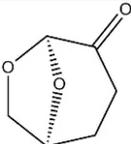
**Tableau 26 : Tests de fabrication de membranes à partir des solvants verts. Collodions concentrés à 15 m% en polymère et chauffés pendant 4 heures.**

Solvant	Fabrication de la membrane		
	Température du collodion	Méthode	Observations
Rhodiasolv® Polarclean	130 °C	NIPS-WIPS – Coagulation dans un bain d'eau, 20 min	Formation d'un film friable
Phosphate de triéthyle	130 °C	NIPS-WIPS – Coagulation dans un bain d'eau, 20 min	Formation d'un film friable
TamiSolve® NxG	130 °C	NIPS-WIPS – Coagulation dans un bain d'eau, 20 min	Formation d'un film cohésif
Diacétine	150 °C	NIPS-WIPS – Coagulation dans un bain d'eau, 20 min	Formation d'un film friable
Cyrène™	130 °C	NIPS-WIPS – Coagulation dans un bain d'eau, 20 min	Formation d'un film cohésif

Chacun des 5 solvants testés est en mesure de solubiliser le PHA à des températures de 130°C ou 150°C. Une fois de retour à température ambiante, les solutions gélifient. Après inversion de phase dans le bain de coagulation, deux types de films sont obtenus. Dans le cas des collodions à base de Rhodiasolv® Polarclean, de phosphate de triéthyle et de diacétine, les films formés sont friables et se désagrègent lors de leurs extractions du bain de coagulation. A l'inverse, pour les collodions réalisés dans le TamiSolve® NxG et le Cyrène™, les films sont cohésifs et peuvent être manipulés facilement une fois sortis de l'eau.

Ici encore, les solvants avec les  $D_{sp}$  les plus faibles, Rhodiasolv® Polarclean ( $D_{sp} = 1,6 \text{ MPa}^{1/2}$ ) et Phosphate de triéthyle ( $D_{sp} = 2,4 \text{ MPa}^{1/2}$ ), ne sont pas ceux qui aboutissent aux meilleurs résultats lors de l'inversion phase. Néanmoins, tout comme avec la NMP plus haut, les résultats obtenus avec le TamiSolve® NxG et le Cyrène™ montrent qu'il est possible de réaliser des films en PHA par NIPS-WIPS avec ces solvants. D'ailleurs, comme spécifié dans le Tableau 27 ci-dessous, ces deux solvants verts ont des propriétés physico-chimiques en commun avec la NMP.

**Tableau 27 : Propriétés physico-chimiques des deux solvants verts, TamiSolve® NxG et Cyrène™, en comparaison à la NMP. Données extraites des fiches données sécurité des produits ou de la littérature [108,220,354,355].**

	NMP	TamiSolve® NxG	Cyrène™
Formule chimique			
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	99	141	128
$\delta_d$ ( $\text{MPa}^{1/2}$ )	18,0	17,8	18,8
$\delta_p$ ( $\text{MPa}^{1/2}$ )	12,3	8,2	10,6
$\delta_h$ ( $\text{MPa}^{1/2}$ )	7,2	5,9	6,9
Point d'ébullition (°C)	202	241	227
Pression de vapeur saturante (Pa) (25°C)	43	13	14
Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) (25°C)	1,03	0,96	1,25
Viscosité (mPa.s)	1,8 (20 °C) - 1,7 (25 °C)	4,0 (25 °C)	14,5 (20 °C)

La structure moléculaire de la NMP est faite d'un amide cyclique à 5 atomes ( $\gamma$ -Lactame) possédant un groupement méthyle sur l'azote. Le TamiSolve® NxG (ou 1-Butylpyrrolidin-2-one) a une structure très similaire à la NMP et la différence vient du remplacement du groupement méthyle par un groupement butyle. En revanche, la structure du Cyrène™ diffère davantage. Le Cyrène™ (ou Dihydrolevoglucosenone) est un composé bicyclique (2 hétérocycles), à 7 et 6 atomes, comportant un cétal et une cétone. La masse molaire du TamiSolve® NxG ( $141 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est supérieure à celle du Cyrène™ ( $128 \text{ g.mol}^{-1}$ ) qui est elle-même supérieure à celle de la NMP ( $99 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Bien que, par rapport au TamiSolve® NxG, la structure chimique du Cyrène™ soit plus éloignée de la NMP, les paramètres de Hansen sont plus proches entre la NMP et le Cyrène™ qu'entre la NMP et le TamiSolve® NxG. Les paramètres  $\delta_p$  et  $\delta_h$  sont notamment plus grands pour le Cyrène™ (respectivement  $10,6 \text{ MPa}^{1/2}$  et  $6,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ) que pour le TamiSolve® NxG (respectivement  $8,2 \text{ MPa}^{1/2}$  et  $5,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ). Les points d'ébullition de ces trois composés sont relativement élevés, compris entre 202 °C à 241 °C. Les pressions de vapeur saturante des deux solvants verts sont inférieures à celle de la NMP, 43 Pa (NMP) contre 13 Pa (TamiSolve® NxG) et 14 Pa (Cyrène™). Les masses volumiques de la NMP et du TamiSolve® NxG sont similaires (respectivement  $1,03 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $0,96 \text{ g.cm}^{-3}$ ), tandis que celle du Cyrène™ est plus

élevée ( $1.25 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Enfin, les viscosités des deux solvants verts, 4,0 mPa.s pour le TamiSolve® NxG (25 °C) et 14,5 mPa.s pour le Cyrène™ (20 °C), sont supérieures à celle de la NMP, 1,8 mPa.s (20 °C) et 1,7 mPa.s (25 °C).

Grâce aux similitudes physico-chimiques entre ces trois composés, notamment au regard des structures moléculaires, des paramètres de Hansen et des températures d'ébullition, ces deux solvants verts, le TamiSolve® NxG et le Cyrène™, représentent de bonnes alternatives à l'usage de la NMP [220,354,355]. Ces solvants ne sont pas CMR et, parce que leurs pressions de vapeur saturante sont inférieures à celle de la NMP, leurs volatilités sont plus faibles et les risques sanitaires et environnementaux liés à leurs utilisations sont donc d'autant plus faibles. Comparé au TamiSolve® NxG, le Cyrène™ possède toutefois des avantages supplémentaires [354] : il est d'origine biosourcée grâce à une synthèse à partir de dérivés de la biomasse ligno-cellulosique [227] et il ne contient pas d'atome d'azote, ce qui évite la génération d'oxydes d'azotes, polluants pour l'environnement, après incinération [356,357]. C'est pour ces raisons que ce solvant constitue l'une des meilleures alternatives à l'utilisation de la NMP [354]. Par conséquent, le Cyrène™ s'avère être le meilleur solvant vert pour la fabrication de membranes en P(3HB3HV) par le procédé NIPS-WIPS.

### III.3 Conclusion

Pour fabriquer des membranes en PHA par inversion de phase, il a été nécessaire, dans un premier temps, de sélectionner les couples polymère/solvant les plus adaptés au procédé de mise en œuvre choisi. Le PHA sélectionné pour réaliser ces travaux, un P(3HB3HV), présente l'avantage d'être un copolymère de PHA, préférable au P(3HB) au regard des propriétés mécaniques (Cf. chapitre 2), tout en étant disponible commercialement en grande quantité. Les caractérisations moléculaires et thermiques du polymère mettent en évidence un P(3HB3HV) avec une teneur en 3HV de 2,3 mol% et une cristallinité de 60 %. Ses températures de transition vitreuse et de fusion sont respectivement de 28 °C et de 173 °C.

Ensuite, une double approche théorique et empirique a été utilisée pour identifier les potentiels solvants de mise en œuvre de membranes en PHA par inversion de phase. L'approche théorique, basée sur l'utilisation des paramètres de Hansen, permet notamment de pré-sélectionner les solvants avant de réaliser les tests expérimentaux de solubilisation et de précipitation du film. Cette approche a permis de sélectionner 3 solvants pour la suite de l'étude : le chloroforme, la NMP et le Cyrène™

Au regard de sa non miscibilité avec l'eau et de sa faible température d'ébullition, l'usage du chloroforme se fera plutôt dans un procédé par évaporation où l'ajout d'un non-solvant dans le collodion initial permettrait l'inversion de phase par EIPS. A l'inverse, avec leurs hautes températures d'ébullition et leur miscibilité avec l'eau, la NMP et le Cyrène™ seront quant à eux utilisés pour le procédé NIPS-WIPS. Parmi ces trois solvants, le Cyrène™ a l'avantage d'être non toxique et biosourcé, ce qui convient donc au développement d'un procédé de fabrication plus durable [57].



## IV Fabrication de membranes par inversion de phase induite par évaporation du solvant (EIPS)



L'objectif de ce chapitre est de présenter une fabrication de membranes en PHA à partir d'un collodion à base de chloroforme. Ce solvant s'avère être le plus simple à utiliser pour initier l'étude car, parmi les solvant étudiés dans le chapitre précédent, celui-ci a la plus faible température de solubilisation du polymère (60 °C) et permet de former des films cohésifs par simple évaporation du solvant (Cf. Chapitre 3). Parce que les propriétés de la membrane sont fonction de nombreux paramètres liés à sa fabrication (Cf. Chapitre 1), comme notamment la composition du collodion, il est important d'utiliser un bon solvant pour en faciliter la formulation. Du fait de la forte volatilité du chloroforme et de sa non miscibilité avec l'eau, la technique de fabrication par évaporation du solvant (EIPS) est la plus adaptée et sera utilisée dans cette étude.

Les performances membranaires sont ici déterminées et corrélées aux morphologies observées pour chaque membrane. La morphologie membranaire est caractérisée par microscopie électronique (MEB) et par porosimétrie au mercure afin d'accéder à la porosité globale, la distribution de taille des pores et le diamètre moyen des pores. Les performances des membranes sont évaluées à partir de mesures de perméance à l'eau et de rétention de bactéries de type *E. Coli* (1 – 3 µm). L'influence de la composition du collodion a été étudiée. Le Tableau 28 liste les membranes fabriquées et caractérisées dans ce chapitre en fonction des concentrations et de la nature de l'additif utilisé.

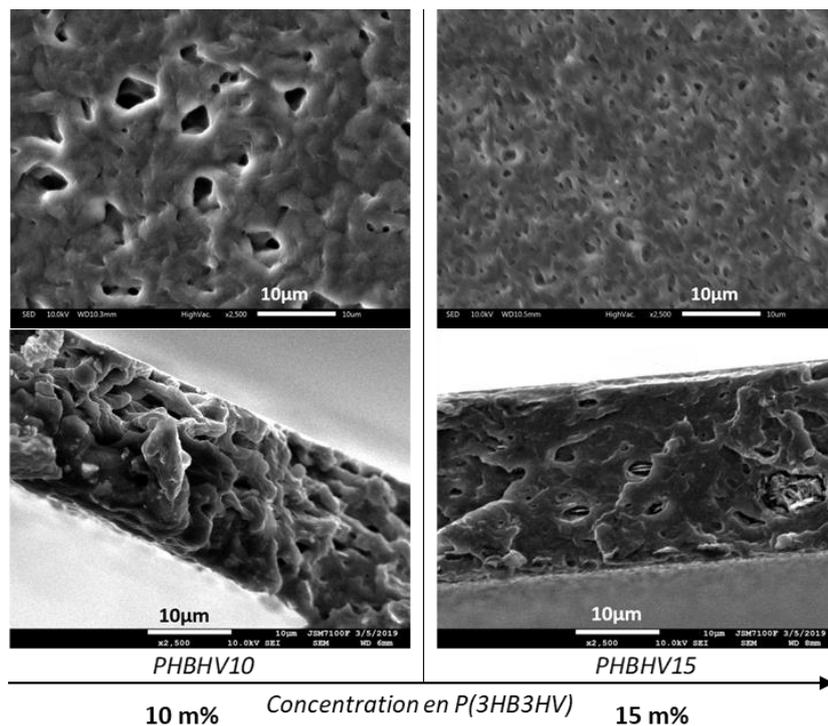
**Tableau 28 : Références des membranes en P(3HB3HV) associées à la composition du collodion. Les collodions sont faits dans le chloroforme et les membranes sont fabriquées par évaporation de solvant.**

Référence de la membrane	Concentration P(3HB3HV) (m%)	Additif	
		Nature	Concentration (m%)
PHBHV15	15		
PHBHV10	10		Aucun
PHBHV/2%PVP10000		PVP 10 000 g.mol <sup>-1</sup>	2
PHBHV/5%PVP10000			5
PHBHV/2%PVP40000		PVP 40 000 g.mol <sup>-1</sup>	2
PHBHV/5%PVP40000			5
PHBHV/2%PEG300	10	PEG 300 g.mol <sup>-1</sup>	2
PHBHV/5%PEG300			5
PHBHV/2%PEG8000		PEG 8 000 g.mol <sup>-1</sup>	2
PHBHV/5%PEG8000			5
PHBHV/2%PEG35000		PEG 35 000 g.mol <sup>-1</sup>	2
PHBHV/5%PEG35000			5

En premier lieu, l'influence de la concentration en polymère dans le collodion (10 m% et 15 m%) sur la morphologie et sur les performances de la membrane est présentée. Puis, à concentration en P(3HB3HV) fixée (10 m%), des additifs hydrophiles et communément employés pour la fabrication de membranes, la PVP et le PEG, sont ajoutés dans le collodion à hauteur de 2 m% et 5 m% dans le but d'accroître la porosité et les performances membranaires. Les masses molaires de ces additifs varient entre 10 000 g.mol<sup>-1</sup> et 40 000 g.mol<sup>-1</sup> pour la PVP et entre 300 g.mol<sup>-1</sup> et 35 000 g.mol<sup>-1</sup> pour le PEG.

#### IV.1 Effet de la concentration en P(3HB3HV) sur la morphologie et les performances des membranes

Dans un premier temps, les membranes ont été fabriquées sans additifs. Seule l'influence de la concentration en P(3HB3HV) sur la structure et les performances a été étudiée. Des essais préliminaires ont montré qu'une concentration minimale de 10 m% en polymère est nécessaire pour obtenir des films aux propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir être manipulés. A plus faible concentration, les films formés sont trop fins et trop fragiles. Par ailleurs, au-delà d'une concentration de 15 m%, le collodion devient particulièrement visqueux, ce qui rend la mise en œuvre de la membrane difficile. Ainsi, deux membranes en P(3HB3HV) ont été fabriquées ; une à partir d'une concentration en polymère de 10 m% (PHBHV10) et une seconde avec une concentration de 15 m% (PHBHV15). La Figure 38 représente les images de ces membranes obtenues par MEB .



**Figure 38 : Images MEB des membranes préparées à partir de différentes concentrations en polymère au sein du collodion. Images de surface en haut et images de coupe en bas.**

Des pores sont observés sous la surface des deux membranes. Ils sont également visibles sur les coupes transversales. Sur la base de ces observations, la membrane PHBHV10 semble être plus poreuse que la membrane PHBHV15.

Ce type de structure a déjà été observé sur des films en P(3HB3HV) destinés à des tests de perméance aux gaz [316]. Pour un système binaire polymère/solvant, ici P(3HB3HV)/chloroforme, le film se forme pendant l'évaporation du solvant via une séparation de phase solide-liquide due à la précipitation du polymère devenu trop concentré dans le solvant [172]. Les pores observés à la surface et dans l'épaisseur proviennent de microbulles ou de fissures pouvant survenir durant l'étape d'évaporation [358]. Plus de détails sur les microstructures obtenues et les performances membranaires sont donnés dans le Tableau 29.

**Tableau 29 : Propriétés structurales et performances des membranes en P(3HB3HV) sans additif.**

Membrane	Epaisseur membrane ( $\mu\text{m}$ )	Porosité (%)	$L_p$ ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ )	Rétention <i>E. Coli</i> (%)
PHBHV10	$18,0 \pm 0,6$	$9,0 \pm 0,5$	$4,2 \pm 2,6$	$95,00 \pm 2,80$
PHBHV15	$22,4 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	-

La membrane PHBHV10 est légèrement plus fine que la membrane PHBHV15,  $18,0 \mu\text{m}$  contre  $22,4 \mu\text{m}$ , en raison d'une quantité de matière déposée par unité de surface plus importante lorsque la concentration en polymère dans le collodion s'accroît. Ces deux types de membranes ont une très faible porosité (<10%). Néanmoins, la membrane PHBHV10 est plus poreuse (9,0 %) que la membrane PHBHV15 (5,0 %). En termes de performances membranaires, PHBHV10 a une perméance de  $4,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  et une rétention en bactéries de 95,00 % tandis que PHBHV15 a une perméance de  $0,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ . La très faible perméance de cette dernière n'a pas permis de réaliser le test de rétention.

La plus grande porosité de la membrane PHBHV10 est en accord avec l'observation des images MEB. Lorsque la concentration en polymère diminue, la viscosité décroît (voir Annexe 4) et l'évaporation du solvant peut donc se dérouler plus rapidement [359]. En conséquence, la membrane se forme plus vite et les réarrangements macromoléculaires se font dans un intervalle de temps plus restreint. Il en résulte un plus grand nombre de microbulles et de défauts, piégés dans la structure, ce qui a pour effet d'accroître la porosité membranaire.

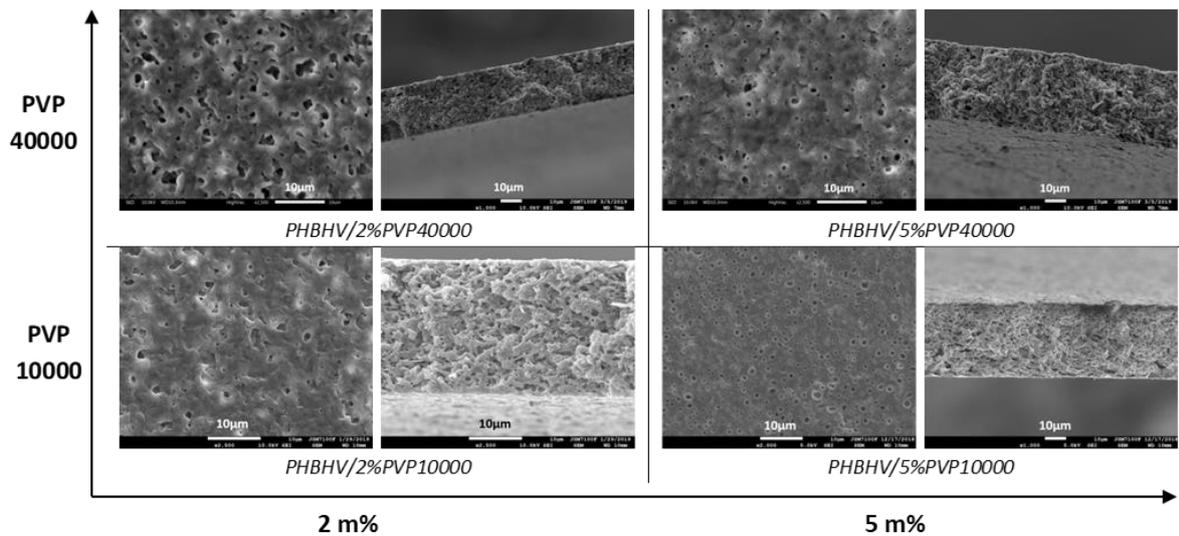
Les performances de filtration sont également impactées par le changement de concentration. Parce que la membrane PHBHV10 est la plus poreuse et la plus fine, elle est logiquement la plus perméable ( $4,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  contre  $0,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ). La membrane réalisée à partir d'une concentration de 10 m% en P(3HB3HV) apparaît donc plus prometteuse que la membrane PHBHV15 pour la fabrication de membranes poreuses appliquées à la séparation en phase liquide. Cependant, les performances mesurées restent très faibles par rapport à celles de membranes commerciales de MF qui assurent un taux de rétention en bactéries d'au minimum 99,9 % pour des perméances allant de 50 à  $10\,000 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  [1,43,360,361].

## IV.2 Effet de la nature et de la concentration en additif dans le collodion

Dans le but d'accroître la perméance membranaire, deux additifs, la PVP et le PEG ont été ajoutés dans les collodions à différentes concentrations. Ces additifs sont déjà largement utilisés en tant qu'agents hydrophilisants et porogènes pour la fabrication de membranes à partir de polymères conventionnels (PES, PSf, PVDF ou AC) [144,145,172,362–365]. Pour le procédé EIPS, les additifs ont un rôle de non-solvant, ce qui a pour conséquence d'induire une démixtion L-L entre une phase riche en polymère et une phase riche en additif durant l'inversion de phase et donc de former une structure poreuse [363].

### IV.2.1 Effet de la PVP

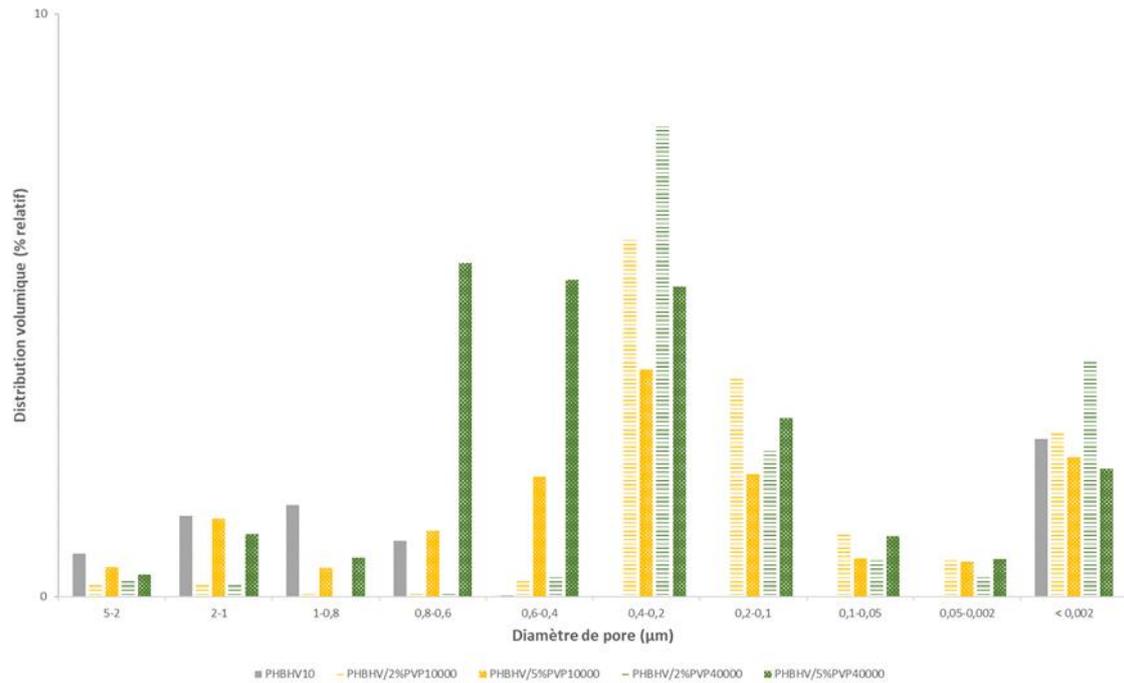
La PVP est souvent utilisée comme additif en raison de son effet porogène et de son hydrophilie qui tendent à améliorer la perméance à l'eau de la membrane [144,364,366]. Les masses molaires des PVP utilisées dans cette étude sont de  $10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PVP10000) et  $40\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PVP40000). Les concentrations en PVP sont fixées à 2 m% et 5 m% alors que la concentration en polymère est fixée à 10 m%. La Figure 39 montre les images MEB des 4 membranes fabriquées avec ces additifs. Des collodions contenant plus de 5 m% d'additifs ont également été préparés, mais les membranes obtenues sont trop fragiles et très hétérogènes ; leurs structures et leurs performances n'ont pas pu être étudiées. L'axe des abscisses et des ordonnées de la Figure 39 correspondent respectivement à la concentration et à la masse molaire de la PVP.



**Figure 39 : Images MEB des membranes en P(3HB3HV) préparées avec des PVP de différentes masses molaires et à différentes concentrations. Images de surface à gauche et images de coupe à droite.**

Pour chacune des membranes, des structures poreuses symétriques sont observées. Les pores en surface sont d'autant plus gros que la masse molaire de la PVP est importante. En effet, les membranes réalisées avec 2 m% et 5 m% de PVP10000 ont des pores plus petits en surface que les membranes fabriquées respectivement avec 2 m% et 5 m% de PVP40000. A l'inverse, lorsque la concentration en PVP passe de 2 m% à 5 m%, le diamètre des pores en surface diminue. Ainsi, les membranes PHBHV/5%PVP10000 et PHBHV/5%PVP40000 ont des pores superficiels plus petits que les membranes respectives PHBHV/2%PVP10000 et PHBHV/2%PVP40000.

La Figure 40 représente les distributions de taille des pores, mesurées par porosimétrie au mercure, pour les différentes membranes fabriquées avec de la PVP ainsi que pour la membrane de référence PHBHV10. Des différences structurelles sont mises en évidence.



**Figure 40 : Distributions du diamètre des pores des membranes additivées avec de la PVP, comparées à la membrane de référence PHBHV10.**

Pour la membrane de référence PHBHV10, sans PVP, le volume poreux correspond majoritairement à des pores dont le diamètre est compris entre 5,0 et 0,6 µm et en dessous de 0,002 µm. Pour les membranes réalisées avec de la PVP, les distributions ont une forme gaussienne avec des maximums situés entre 0,8 et 0,2 µm de diamètre. La membrane PHBHV/5%PVP40000 se distingue des autres membranes par une distribution de taille des pores un peu plus étendue, toutefois surtout située entre 0,8 et 0,1 µm de diamètre.

Pour ces système ternaires polymère/solvant/additif, ici P(3HB3HV)/chloroforme/PVP, l'inversion de phase commence par une démixtion liquide-liquide (L-L), entre une phase riche en polymère et une phase pauvre en polymère, puis finit par la solidification de la matrice [155,172]. La phase riche en polymère est composée majoritairement de P(3HB3HV) et de solvant tandis que la phase pauvre en polymère est composée majoritairement d'additif (agissant comme non-solvant) et de solvant. Durant cette démixtion L-L, la phase pauvre en polymère s'accroît et se réarrange par coalescence pour aboutir à la formation de pores sphériques [155]. La phase riche en polymère, elle, forme la matrice solide de la membrane. Ce mécanisme est fondamentalement différent de la démixtion solide-liquide décrite pour les membranes sans additifs, PHBHV10 et PHBHV15. Alors que les pores de la membrane PHBHV10 résultent de microbulles ou défauts piégés dans la matrice polymère, ceux des membranes contenant la PVP résultent d'une croissance homogène d'une phase pauvre en polymère. C'est ce phénomène thermodynamique qui est à l'origine d'un changement de microstructure et de taille des pores lorsque la PVP est ajoutée au collodion.

Augmenter la concentration en PVP a pour effet de décaler la distribution volumique vers des diamètres de pore plus grands. Les membranes fabriquées avec 5 m% de PVP10000 ou PVP40000 ont une distribution plus importante, pour les pores de diamètres supérieurs à 0,4 µm, par rapport aux membranes réalisées avec 2 m% de PVP. En effet, en augmentant la concentration en additif, le volume de la phase pauvre en polymère est plus important, entraînant ainsi une augmentation du volume poreux et finalement du diamètre des pores.

Enfin, la distribution est étendue sur une plus grande gamme de diamètres de pore lorsque la concentration en PVP augmente. Ce phénomène est en accord avec la littérature car l'obtention de membranes asymétriques ou de membranes avec une distribution large de taille de pores est due à un gradient de concentration en additif au sein du collodion durant l'évaporation du solvant [155,367]. Or ce gradient de concentration en additif est d'autant plus grand que sa concentration initiale est importante.

Le Tableau 30 donne davantage de détails concernant les microstructures de ces membranes : leurs épaisseurs, leur porosités globales et leurs diamètres moyens de pore. L'épaisseur de la membrane est déterminée par analyse des images MEB. La porosité et le diamètre moyen des pores sont déterminés à partir des mesures effectuées avec le porosimètre au mercure.

**Tableau 30 : Propriétés structurales des membranes réalisées avec de la PVP.**

Membrane	Epaisseur membrane ( $\mu\text{m}$ )	Porosité (%)	Taille de pore moyenne ( $\mu\text{m}$ )
PHBHV10	18,0 $\pm$ 0,6	9,0 $\pm$ 0,5	1,71
PHBHV/2%PVP10000	25,6 $\pm$ 0,3	15,9 $\pm$ 0,8	0,53
PHBHV/5%PVP10000	35,0 $\pm$ 0,3	16,1 $\pm$ 0,8	0,89
PHBHV/2%PVP40000	23,7 $\pm$ 0,3	17,4 $\pm$ 0,9	0,61
PHBHV/5%PVP40000	36,0 $\pm$ 0,8	26,1 $\pm$ 1,3	0,61

L'ajout de PVP a pour effet de diminuer le diamètre moyen des pores par rapport à la membrane de référence PHBHV10. Alors que les pores de cette dernière ont une taille moyenne de 1,71  $\mu\text{m}$ , les membranes PHBHV/2%PVP10000, PHBHV/5%PVP10000, PHBHV/2%PVP40000 et PHBHV/5%PVP40000 ont des diamètres de pores de 0,53  $\mu\text{m}$ , 0,89  $\mu\text{m}$ , 0,61  $\mu\text{m}$  et 0,61  $\mu\text{m}$  respectivement. Cela rejoint ce qui est observé sur la Figure 40 où le volume poreux de la membrane PHBHV10 correspond majoritairement à des pores de diamètres situés entre 5,0  $\mu\text{m}$  et 0,6  $\mu\text{m}$  alors qu'ils se situent entre 0,8  $\mu\text{m}$  et 0,1  $\mu\text{m}$  pour les membranes avec PVP.

La porosité globale de la membrane augmente avec l'ajout de PVP : en comparaison avec la membrane de référence PHBHV10 qui a une porosité de 9,0 %, les membranes fabriquées avec de la PVP ont des porosités situées entre 15,9 % et 26,1 %. En passant de 2 m% à 5 m% en PVP, la porosité reste similaire dans le cas des membranes avec PVP10000 mais augmente sensiblement de 17,4 % à 26,1 % avec la PVP40000. Ceci est en accord avec l'explication précédente relative à l'augmentation du volume de la phase pauvre en polymère, et donc de la porosité finale de la membrane, avec l'ajout d'additifs.

L'épaisseur de la membrane s'accroît avec la concentration des additifs. Alors que la membrane de référence (PHBHV10) a une épaisseur de 18  $\mu\text{m}$ , les membranes contenant 2 m% de PVP10000 et PVP40000 ont des épaisseurs respectives de 25,6  $\mu\text{m}$  et 23,7  $\mu\text{m}$ . Ces dernières augmentent jusqu'à 35,0  $\mu\text{m}$  et 36,0  $\mu\text{m}$  pour une concentration en PVP de 5 m%. Cela peut être une conséquence directe de l'augmentation du volume poreux de la membrane et donc de son épaisseur.

De manière étonnante, pour les membranes réalisées avec de la PVP10000, l'épaisseur augmente avec la concentration en additif alors que la porosité reste identique (15,9 % contre 16,1 %). De ce fait, il se pourrait qu'entre 2 m% et 5 m% la PVP10000 reste davantage dans la matrice membranaire au lieu d'agir comme agent porogène. Pour mettre en évidence les éventuelles traces de PVP dans les membranes, ces dernières ont été caractérisées par ATR-FTIR après 24 heures d'immersion dans de l'eau ultra pure afin d'assurer l'extraction de la PVP (qui est hydrosoluble) en excès (Figure 41).

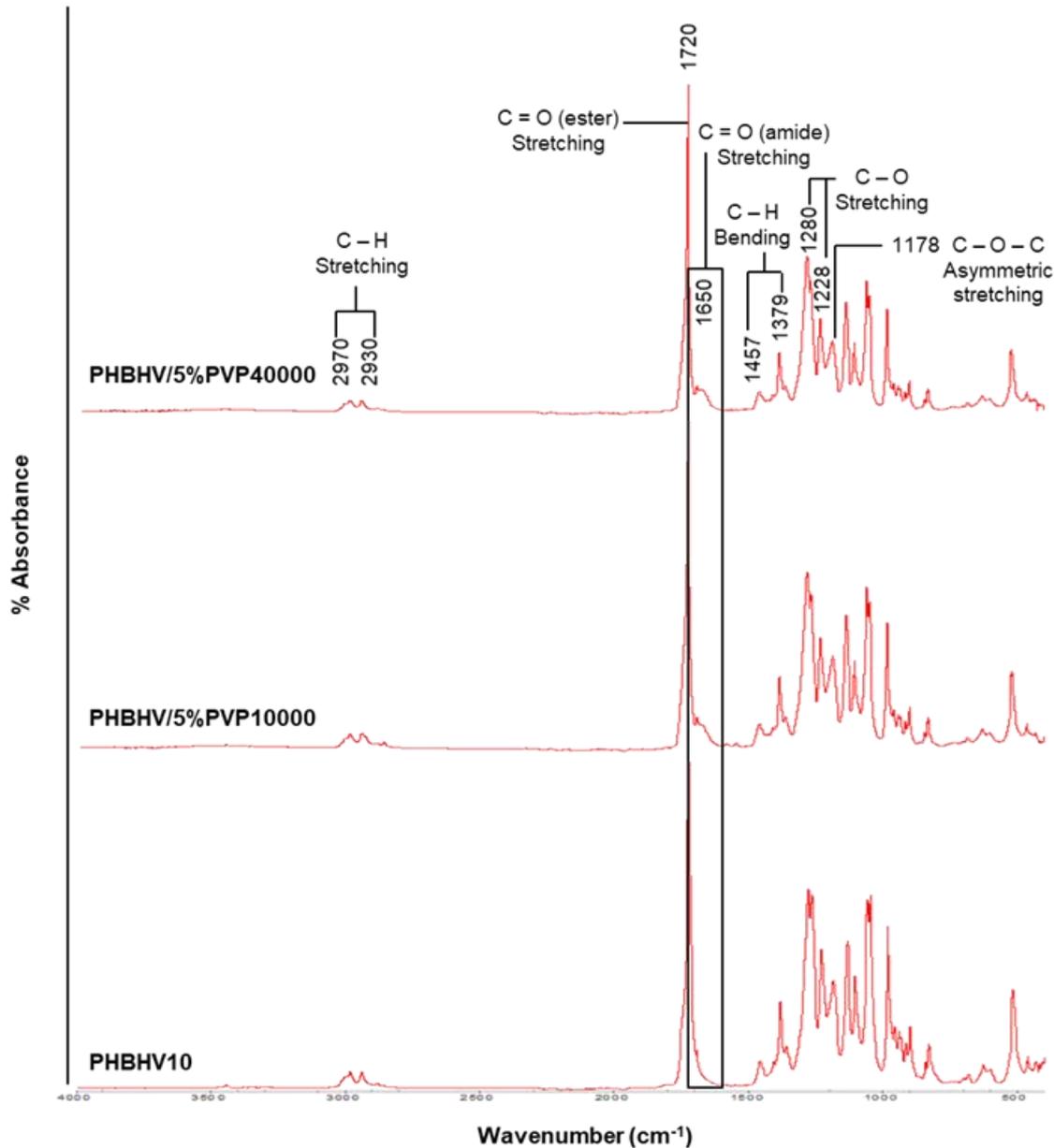


Figure 41 : Spectres FTIR typiques obtenus pour certaines des membranes fabriquées avec ou sans PVP.

Les bandes principales d'absorption de la membrane de référence PHBHV10 sont attribuées aux vibrations d'élongation des C-O ( $1228\text{ cm}^{-1}$  et  $1280\text{ cm}^{-1}$ ), aux vibrations d'élongations asymétriques des C-O-C ( $1178\text{ cm}^{-1}$ ), aux vibrations de déformation des C-H ( $1379\text{ cm}^{-1}$  et  $1457\text{ cm}^{-1}$ ), aux vibrations d'élongation des C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) et aux vibrations d'élongation des C-H ( $2930\text{ cm}^{-1}$  et  $2970\text{ cm}^{-1}$ ). Ces bandes d'absorption correspondent aux bandes caractéristiques du P(3HB3HV) [368]. Pour les membranes contenant de la PVP, une nouvelle bande caractéristique apparaît à  $1650\text{ cm}^{-1}$  : elle correspond aux liaisons C=O des amides et révèle la présence de PVP dans la matrice membranaire [369].

Afin de quantifier la PVP restante dans la membrane après immersion pendant 24 heures dans de l'eau ultrapure, le ratio des aires entre une bande associée à la PVP ( $\nu_{\text{C=O amide}} = 1650\text{ cm}^{-1}$ ) et une bande associée au P(3HB3HV) ( $\nu_{\text{C=O ester}} = 1720\text{ cm}^{-1}$ ) est effectué (équation 20) :

$$\phi_{PVP}(\%) = \left( \frac{A_{1650}}{A_{1650} + A_{1720}} \right) \times 100 \quad (20)$$

Avec  $A_{1650}$  l'aire de la bande d'absorption située à  $1650 \text{ cm}^{-1}$  et  $A_{1720}$  l'aire de la bande d'absorption située à  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

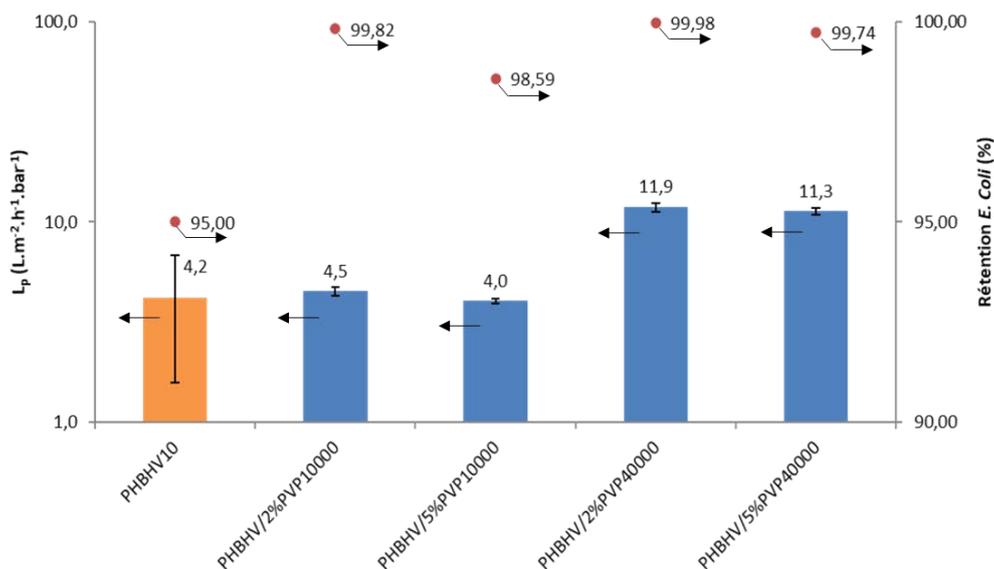
Ce ratio  $\phi_{PVP}$  a été calculé pour chacune des 4 membranes et les valeurs obtenues figurent dans le Tableau 31.

**Tableau 31 : Ratio  $\phi_{PVP}$  pour les différentes membranes fabriquées avec de la PVP.**

Membrane	$\phi_{PVP}$ (%)
PHBHV10	/
PHBHV/2%PVP10000	$6,9 \pm 1,0$
PHBHV/5%PVP10000	$4,0 \pm 1,3$
PHBHV/2%PVP40000	$5,7 \pm 1,1$
PHBHV/5%PVP40000	$7,5 \pm 1,7$

Quelle que soit la membrane contenant de la PVP, la teneur en PVP résiduelle  $\phi_{PVP}$  reste comprise entre 4,0 % et 7,5 %. La masse molaire de la PVP ou sa proportion massique ne semblent pas avoir d'influence sur la teneur résiduelle de PVP. En outre, même après 8 heures de perméance avec de l'eau ultrapure la teneur en PVP reste identique, (voir Annexe 5). Ces résultats montrent donc que la PVP n'est pas complètement extraite de la membrane en P(3HB3HV), ce qui a déjà pu être rapporté dans la littérature pour des membranes en PVDF par exemple [370].

Enfin, les performances en filtration de ces membranes ont été déterminées et comparées à la membrane témoin PHBHV10. La Figure 42 illustre les perméances à l'eau et les rétentions de bactéries de type *E. Coli* (1-3  $\mu\text{m}$ ) pour les différentes membranes.



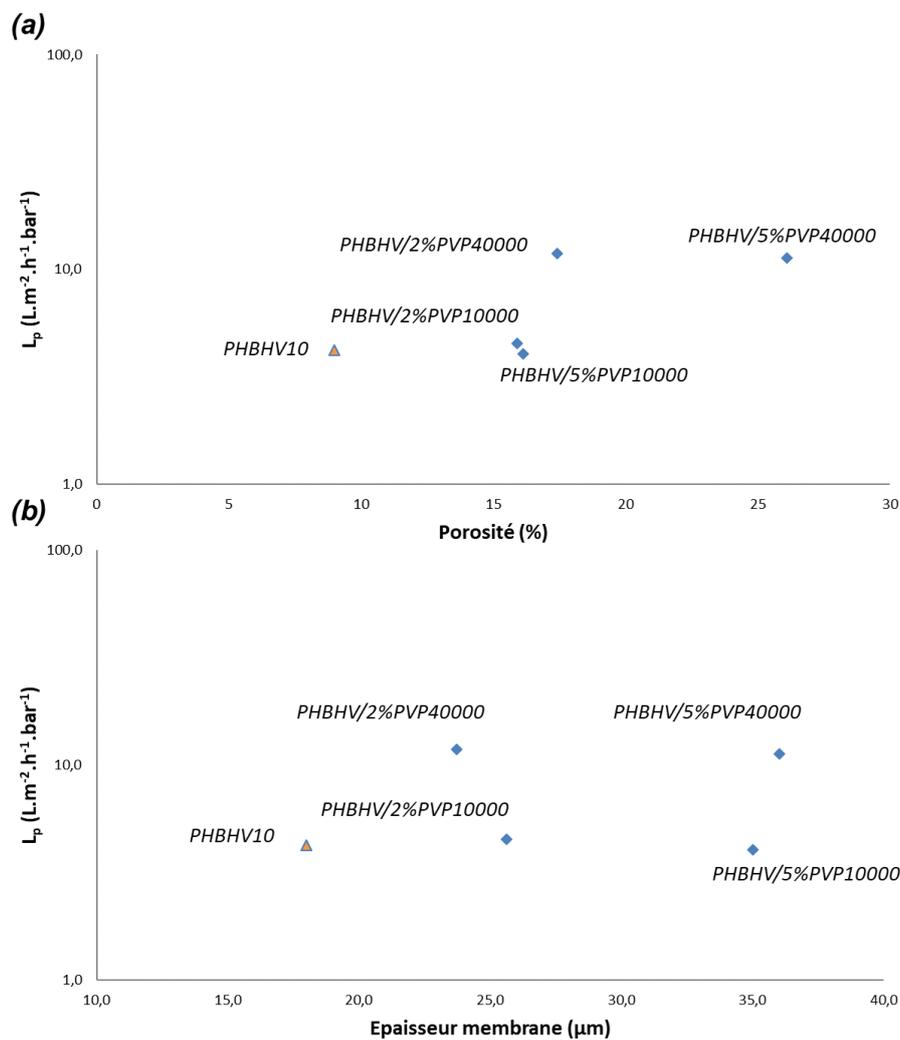
**Figure 42 : Perméance à l'eau et rétention de *E. Coli* des membranes en P(3HB3HV) fabriquées avec (en bleu) ou sans (en orange) PVP.**

Par rapport à la membrane de référence PHBHV10 dont la rétention n'atteint que 95%, l'addition de PVP10000 ou PVP40000 améliore la rétention des *E. Coli* pour atteindre jusqu'à 99,98 % avec la

membrane PHBHV/2%PVP40000. Les membranes PHBHV/2%PVP10000, PHBHV/5%PVP10000 et PHBHV/5%PVP40000 ont des taux de rétention respectifs de 99,82 %, 98,59 % et 99,74 %. L'amélioration de la rétention des bactéries *E. Coli*, dont la taille moyenne est comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  [371], peut être liée à la diminution du diamètre des pores lorsque la PVP est ajoutée (Figure 40 et Tableau 30).

Pour la perméance à l'eau, tout comme pour la membrane témoin PHBHV10, les valeurs restent autour de 4  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  pour les membranes contenant de la PVP10000. En revanche, avec la PVP40000, la perméance est doublée et atteint des valeurs de l'ordre de 11  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

La Figure 43 permet de comparer les perméances en fonction de la porosité (Figure 43a) ou de l'épaisseur de la membrane (Figure 43b).



**Figure 43 : Perméance à l'eau des membranes en P(3HB3HV) fabriquées avec (en bleu) ou sans (en orange) PVP en fonction de leurs (a) porosités et (b) épaisseurs.**

Sur la Figure 43a, la perméance augmente linéairement de 4,2  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  à 11,9  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  avec l'augmentation de la porosité de 9,0 % à 26,1 %.

Sur la Figure 43b, des perméances presque identiques à 4  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  sont mesurées pour des membranes dont les épaisseurs varient entre 18,0  $\mu\text{m}$  et 35,0  $\mu\text{m}$ . De la même manière, toujours sur la Figure 43b, des perméances d'environ 11  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  sont mesurées pour des membranes aux

épaisseurs de 23,7  $\mu\text{m}$  et 36  $\mu\text{m}$ . Il n'y a donc pas de corrélation linéaire entre la perméance et l'épaisseur de la membrane.

Dans le cas présent, la perméance est donc corrélée à la porosité plutôt qu'à l'épaisseur. Le fait que les membranes de PVP10000 aient des perméances similaires à la membrane de référence, alors que leurs porosités sont plus grandes, pourrait s'expliquer par un changement de tortuosité au sein du réseau poreux. Cette tortuosité ne peut cependant pas être évaluée avec les techniques de caractérisation accessibles et disponibles dans le cadre de cette étude. Des techniques telles que la tomographie à rayons X ou la mesure de la conductivité d'un réseau rempli d'une solution électrolytique pourraient par exemple être mises en place pour mesurer la tortuosité [372,373].

Finalement, l'ajout de PVP10000 ou PVP40000 dans la formulation du collodion pour la fabrication de membranes en P(3HB3HV) par EIPS diminue la distribution de taille des pores et augmente la porosité globale. Il en résulte de meilleures performances en termes de rétention en bactéries *E. Coli* et une légère amélioration de la perméance. Cependant, même si la valeur de rétention de 99,9 % en bactéries est dépassée, les valeurs de perméance restent relativement faibles pour des membranes de MF qui devraient pouvoir dépasser 50  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  [1,43,360,361].

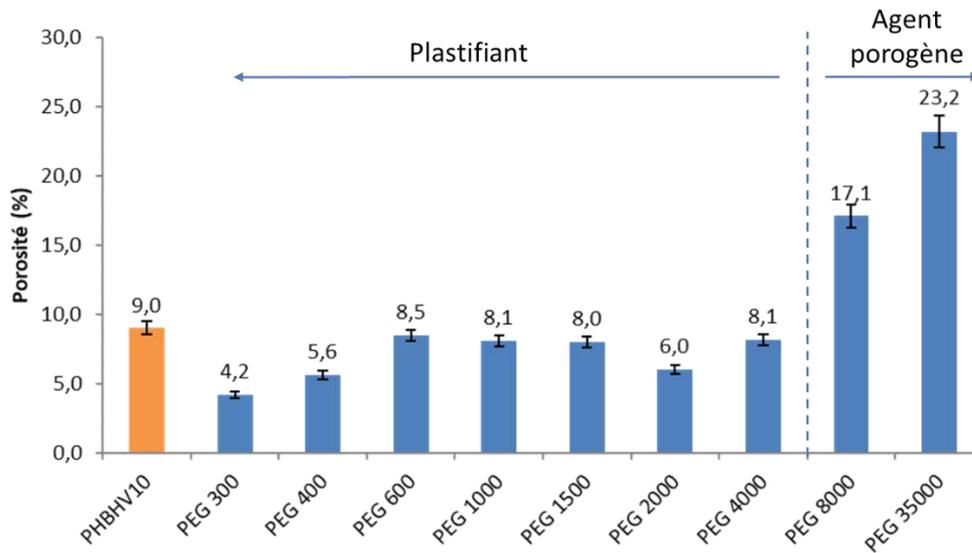
#### IV.2.2 Effet du PEG

Le PEG est moins couramment utilisé que la PVP dans la fabrication de membranes. Cependant, tout comme la PVP, le PEG possède un effet porogène et une polarité pouvant être mis au profit de l'amélioration de la perméance membranaire en milieu aqueux [150]. Avant d'étudier l'influence de sa concentration, différentes masses molaires de PEG ont été testées afin de sélectionner la plus appropriée pour accroître la porosité de la membrane.

##### IV.2.2.1 Effet de la masse molaire du PEG sur la porosité membranaire

Avec la PVP, il a pu être démontré qu'une partie du composé (jusqu'à 7,5 % pour la PVP40000) reste dans la matrice membranaire même après un contact prolongé de 24 heures avec de l'eau, ce qui peut éventuellement se traduire par un effet plastifiant en plus de l'effet porogène (non-solvant). Pour les PEG, cet effet plastifiant a été démontré par Xu et al. [374]. Les auteurs ont montré que pour des membranes en polyétherimide, le PEG600 tend à empêcher la formation des macrovides et à rester dans la matrice membranaire. De plus, les PEG ont déjà été utilisés comme agents plastifiants pour des matériaux en PHA [293,294]. Par conséquent, dans le cas présent, le PEG pourrait agir comme plastifiant et/ou agent porogène.

Dans le but de sélectionner le PEG, l'influence de la masse molaire de celui-ci sur la microstructure de la membrane a d'abord été étudié. Des PEG dont la masse molaire est comprise entre 300  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et 35000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ont été ajoutés dans le collodion à une teneur de 2 m%. La concentration en P(3HB3HV) reste, elle, toujours fixée à 10 m%. La Figure 44 représente les porosités des membranes en fonction de la masse molaire du PEG utilisé.



**Figure 44 : Porosité des membranes en P(3HB3HV) additivées avec des PEG de différentes masses molaires.**

Alors que la membrane de référence PHBHV10 a une porosité de 9,0 %, lorsqu'un PEG entre 300 g.mol<sup>-1</sup> et 4 000 g.mol<sup>-1</sup> est ajouté, la porosité n'augmente pas et reste située entre 4,2 % et 8,5 %. Aux concentrations fixées ici, ces PEG n'agissent donc pas comme agents porogènes. Il peut d'ailleurs être noté que, dans la littérature, les PEG utilisés comme plastifiants pour des matrices en P(3HB3HV) ont également des masses molaires inférieures à 4 000 g.mol<sup>-1</sup> [293,294].

En revanche, pour des masses molaires de 8 000 g.mol<sup>-1</sup> et 35 000 g.mol<sup>-1</sup>, la porosité atteint respectivement 17,1 % et 23,2 %. Ces deux PEG agissent donc bien, cette fois, comme agents porogènes. Ces résultats indiquent que plus la masse molaire du PEG est élevée, plus son effet porogène sera important. Néanmoins, ces conclusions ne s'appliquent qu'aux concentrations étudiées ici. Un changement de concentration en additif pourrait en effet changer l'effet de ce dernier sur la microstructure [345].

Les affinités chimiques entre les PEG, le P(3HB3HV) et le solvant (chloroforme) peuvent être comparées à l'aide des paramètres de solubilité de Hansen. L'affinité entre deux composés est d'autant plus grande que leurs paramètres de Hansen respectifs sont proches. Afin de comparer graphiquement ces différents paramètres, le diagramme en deux dimensions  $\delta_v$ - $\delta_h$  est représenté sur la Figure 45 [109,139,140]. Les composés impliqués pendant l'inversion de phase des membranes sont placés sur cette figure. Plus les points des composés considérés sont proches, plus l'affinité prédictive entre les composés correspondants est grande.

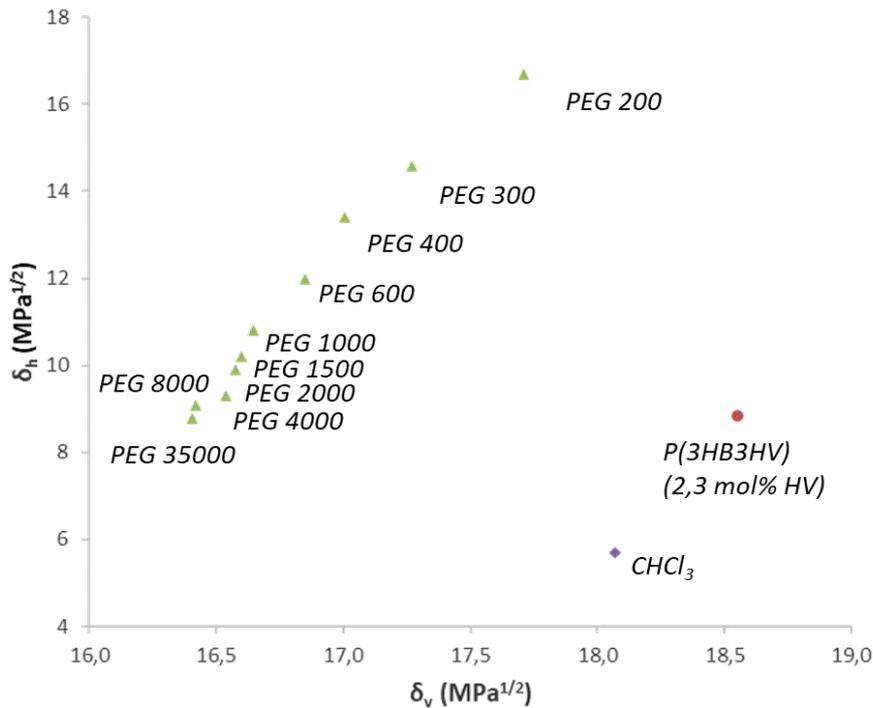


Figure 45 : Diagramme  $\delta_v$ - $\delta_h$  avec les différents composés impliqués durant l'inversion de phase.

La position du PEG sur le diagramme dépend de sa masse molaire. Ainsi, le PEG200 a les valeurs de  $\delta_v$  et  $\delta_h$  les plus importantes parmi les différents PEG, respectivement 17,7 MPa<sup>1/2</sup> et 16,7 MPa<sup>1/2</sup>. Au fur et à mesure que la masse molaire du PEG augmente, ces deux valeurs diminuent pour atteindre 16,4 MPa<sup>1/2</sup> ( $\delta_v$ ) et 8,8 MPa<sup>1/2</sup> ( $\delta_h$ ) avec le PEG35000. Ce phénomène, rapporté par Liu et al. [109], est lié au fait que les paramètres de Hansen dépendent des groupements OH situés en bouts de chaînes et dont le nombre est inversement proportionnel à la masse molaire du PEG. Or le nombre de groupements OH par macromolécule contribue majoritairement à la valeur du paramètre  $\delta_h$ . En d'autres termes, plus la masse molaire du PEG est grande, moins la proportion de groupements OH est importante et donc plus le paramètre  $\delta_h$  est petit.

Le polymère et le solvant ont, quant à eux, des valeurs de  $\delta_v$  et  $\delta_h$  respectives de 18,5 MPa<sup>1/2</sup> et 8,9 MPa<sup>1/2</sup> pour le P(3HB3HV) et 18,1 MPa<sup>1/2</sup> et 5,7 MPa<sup>1/2</sup> pour le chloroforme.

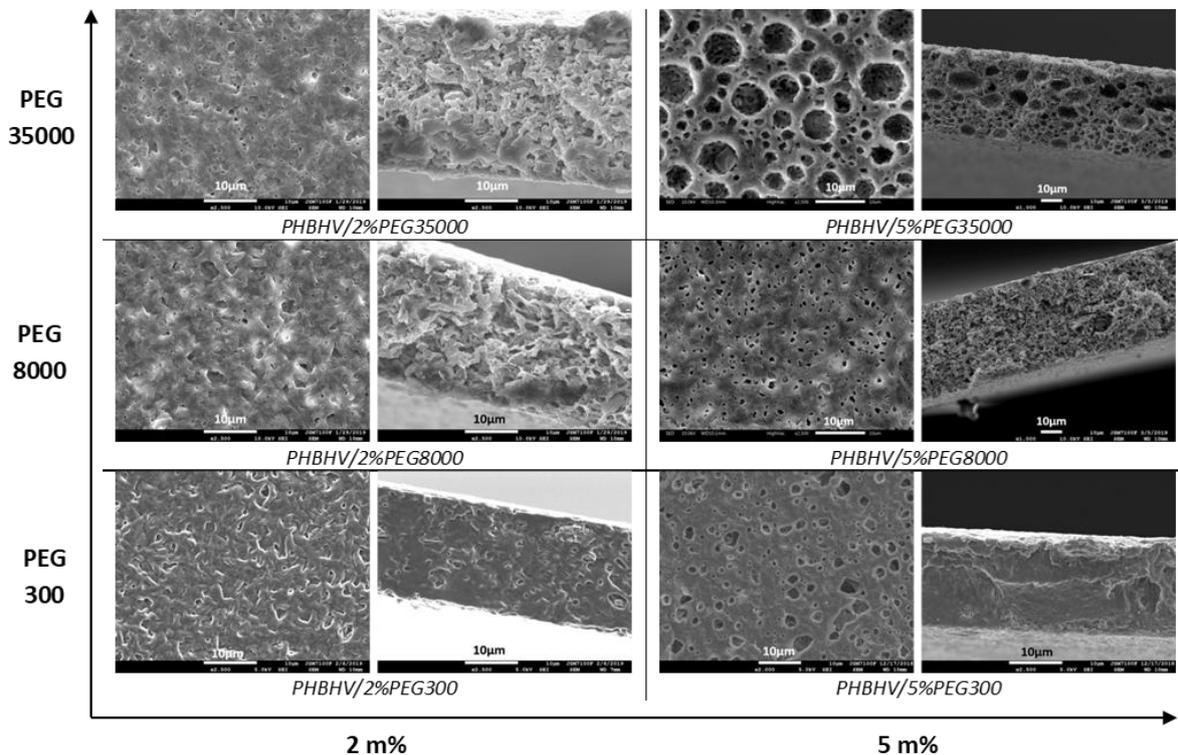
D'après cette représentation, le PEG semble avoir davantage d'affinité avec le P(3HB3HV) qu'avec le chloroforme lorsque sa masse molaire est faible. Par conséquent, à faible masse molaire, le PEG peut ne pas avoir l'effet de non-solvant escompté pendant l'inversion de phase, ce qui ne tend pas à la formation de pores. Au regard des résultats expérimentaux (Figure 44), cela pourrait s'appliquer pour les PEG allant jusqu'à 4 000 g.mol<sup>-1</sup>.

Bien que les paramètres d'Hansen puissent permettre de prédire les affinités entre les produits chimiques, cela ne reste qu'un outil qualitatif. Cette approche ne prend, par exemple, pas en compte la configuration spatiale des molécules ni la taille ou la cristallinité du P(3HB3HV). En outre, l'encombrement stérique est un facteur important à prendre en compte lors de mélanges [375] et il est possible qu'avec une plus grande masse molaire le PEG s'enchevêtre moins facilement avec le P(3HB3HV). Ceci pourrait également expliquer l'effet porogène des PEG8000 et PEG35000. Enfin, des effets sur la viscosité de la solution peuvent engendrer des changements de microstructure ; néanmoins cela n'a pas pu être quantifié pour ces travaux.

Finalement, les PEG 8 000 g.mol<sup>-1</sup> et 35 000 g.mol<sup>-1</sup> étant les meilleurs agents porogènes parmi les différents PEG testés, ils seront conservés pour la suite de l'étude. De plus, parce que la concentration peut également avoir un effet l'effet plastifiant/porogène de l'additif [345], le PEG300 est toutefois conservé pour étudier son influence à forte concentration dans le collodion.

#### IV.2.2.2 Effet de la concentration

Les trois PEG sélectionnés, PEG300, PEG8000 et PEG35000, ont été ajoutés dans le collodion de manière à obtenir des solutions avec 2 m% et 5 m% de PEG et une concentration en polymère fixée à 10 m%. Les images MEB des membranes obtenues après inversion de phase sont représentées sur la Figure 46. Des collodions aux concentrations en additif supérieures à 5 m% ont également été utilisés pour réaliser des membranes, cependant les films obtenus étaient trop fragiles et hétérogènes pour pouvoir être manipulés.



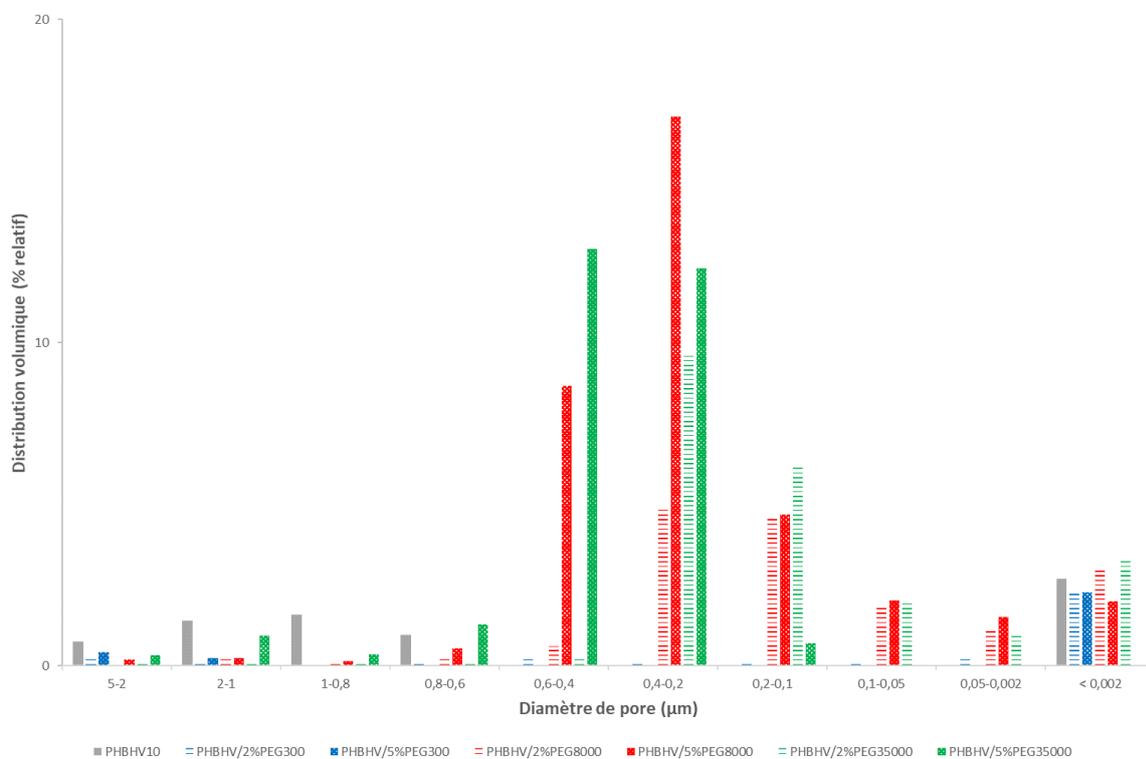
**Figure 46 : Images MEB des membranes en P(3HB3HV) préparées avec des PEG de différentes masses molaires et à différentes concentrations. Images de surface à gauche et images de coupe à droite.**

Toutes ces membranes présentent des pores en surface. Le diamètre de ces pores est plus important lorsque la concentration en PEG passe de 2 m% à 5 m%, quels que soient les PEG utilisés. Une différence majeure est visible pour la membrane PHBHV/5%PEG35000 où les pores apparaissent bien plus gros que sur les autres membranes. Concernant l'observation des coupes transversales, les membranes contenant du PEG8000 et du PEG35000 présentent des structures dont les pores semblent connectés. La membrane PHBHV/5%PEG35000 diffère également de ce point de vue car elle possède des pores davantage sphériques aux diamètres très hétérogènes. En revanche, les images en coupe des membranes contenant du PEG300 montrent des pores visiblement fermés pour la membrane PHBHV/2%PEG300 voire l'absence de pores apparents dans la tranche pour la membrane PHBHV/5%PEG300.

Ces images confirment l'effet non porogène du PEG300 même à plus forte concentration (5 m%). Concernant la membrane PHBHV/5%PEG35000, celle-ci a une structure bien distincte des autres

membranes poreuses, avec des pores sphériques dont le diamètre est d'autant plus important que ceux-ci se situent au milieu de la structure. Ceci peut être une conséquence de l'étape finale de la démixtion L-L. En effet, après séparation entre une phase riche en polymère et une phase pauvre en polymère, le phase pauvre en polymère se réarrange par coalescence et finit par former ce type de particules sphériques [155,172]. Cette membrane a été réalisée avec le PEG dont la masse molaire est la plus importante et en plus forte concentration ; il est probable que ce changement de microstructure soit dû à une augmentation de viscosité du collodion qui entrainerait un temps de croissance de la phase pauvre en polymère plus important.

La Figure 47 montre les distributions de taille des pores, mesurées par porosimétrie au mercure, pour les différentes membranes fabriquées avec du PEG ainsi que pour la membrane de référence PHBHV10.



**Figure 47 : Distributions du diamètre des pores des membranes additives avec du PEG, comparées à la membrane de référence PHBHV10.**

Comme pour les membranes fabriquées avec de la PVP (Figure 40), les membranes réalisées avec du PEG8000 et PEG35000 ont des distributions de taille de pore de forme gaussienne. La plus grande partie des pores de ces membranes ont un diamètre qui se situe entre 0,6 µm et 0,1 µm. En passant de 2 m% à 5 m% en PEG8000 ou PEG35000, une distribution volumique plus importante apparaît entre 0,6 µm et 0,4 µm de diamètre. Pour les 2 membranes avec le PEG300, le volume de pores est moins important par rapport aux autres membranes fabriquées avec du PEG ou par rapport à la membrane de référence, et la majorité des pores présents ont un diamètre inférieur à 0,002 µm. Ceci confirme une fois de plus l'effet plastifiant (et non porogène) du PEG de faible masse.

Le Tableau 32 donne plus détails concernant les microstructures de ces membranes.

**Tableau 32 : Propriétés structurales des membranes réalisées avec du PEG.**

Membrane	Épaisseur membrane ( $\mu\text{m}$ )	Porosité (%)	Diamètre de pore moyen ( $\mu\text{m}$ )
PHBHV10	$18,0 \pm 0,6$	$9,0 \pm 0,5$	1,71
PHBHV/2%PEG300	$20,1 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	1,49
PHBHV/5%PEG300	$17,7 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,2$	2,45
PHBHV/2%PEG8000	$25,8 \pm 0,4$	$17,1 \pm 0,9$	0,26
PHBHV/5%PEG8000	$42,3 \pm 0,4$	$37,4 \pm 1,9$	0,40
PHBHV/2%PEG35000	$29,5 \pm 0,8$	$23,2 \pm 1,2$	0,37
PHBHV/5%PEG35000	$42,0 \pm 0,8$	$29,3 \pm 1,5$	0,59

Par rapport à la membrane de référence PHBHV10, l'addition de PEG8000 et de PEG35000 diminue le diamètre moyen des pores de  $1,71 \mu\text{m}$  à des tailles inférieures à  $0,60 \mu\text{m}$ . En revanche, le PEG300 conduit à des diamètres moyens de  $1,49 \mu\text{m}$  et  $2,45 \mu\text{m}$  lorsque celui est ajouté à hauteur de 2 m% et 5 m% respectivement. Ceci est en accord avec les résultats présentés sur la Figure 47 où le volume poreux des membranes PHBHV10, PHBHV/2%PEG300 et PHBHV/5%PEG300, est très hétérogène et correspond soit à des pores supérieurs à  $0,6 \mu\text{m}$ , soit à des pores inférieurs à  $0,002 \mu\text{m}$ .

Le diamètre moyen des pores des membranes fabriquées avec du PEG8000 et PEG35000 augmente avec la concentration en additif de 2 m% à 5 m%. En effet, les membranes PHBHV/2%PEG8000 et PHBHV/2%PEG35000 ont des pores moyens respectifs de  $0,26 \mu\text{m}$  et  $0,37 \mu\text{m}$  alors que les membranes PHBHV/5%PEG8000 et PHBHV/5%PEG35000 ont des pores de  $0,40 \mu\text{m}$  et  $0,59 \mu\text{m}$ . Cette augmentation reflète la distribution volumique plus importante entre  $0,6 \mu\text{m}$  et  $0,4 \mu\text{m}$  pour les membranes avec 5 m% de PEG (Figure 47).

En comparaison avec la membrane de référence PHBHV10 qui a une porosité de 9,0 %, les membranes fabriquées avec du PEG8000 et du PEG35000 ont des porosités plus élevées et comprises entre 17,1 % et 37,4 %. En revanche, avec du PEG300, les porosités de 3,9 % et 4,2 % sont inférieures à la membrane témoin sans additif. Ainsi, le PEG300 ne présente pas d'effet porogène même à plus forte concentration tandis que les PEG8000 et PEG35000 contribuent fortement à augmenter la porosité de la membrane. Cet effet porogène du PEG8000 et du PEG35000 est d'autant plus prononcé que leurs concentrations sont importantes. En augmentant la concentration de 2 m% à 5 m%, la porosité augmente de 17,1 % à 37,4 % avec le PEG8000 et de 23,2 % à 29,3 % avec le PEG35000. Augmenter la quantité de ces additifs dans le collodion permet d'accroître le volume de la phase pauvre en polymère formée pendant la démixtion L-L et donc la porosité de la structure.

Les membranes les moins poreuses (< 10%), PHBHV10, PHBHV/2%PEG300 et PHBHV/5%PEG300, ont des épaisseurs comprises entre  $17,7 \mu\text{m}$  et  $20,1 \mu\text{m}$ . En revanche, les épaisseurs sont de  $25,8 \mu\text{m}$ ,  $42,3 \mu\text{m}$ ,  $29,5 \mu\text{m}$  et  $42,0 \mu\text{m}$  pour, respectivement, les membranes PHBHV/2%PEG8000, PHBHV/5%PEG8000, PHBHV/2%PEG35000 et PHBHV/5%PEG35000. L'épaisseur est donc sensiblement plus importante avec l'augmentation en concentration du PEG8000 et du PEG35000, ce qui est directement lié à leurs porosités plus importantes (entre 17,1 % et 37,4 %).

Contrairement à ce qui a pu être réalisé pour les membranes contenant de la PVP (Figure 41), la quantité de PEG restant dans la membrane n'a pas pu être déterminée à partir des analyses FTIR. En effet, les bandes caractéristiques du polymère et du PEG se superposent et ne peuvent donc pas être distinguées (voir Annexe 6).

Les performances de ces membranes ont été déterminées grâce à des mesures de perméance à l'eau et de rétention de bactéries *E. Coli*. Les résultats sont représentés sur la Figure 48. Dans le cas des membranes réalisées à partir de PEG3000, la perméance étant inférieure à  $1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , la rétention en bactérie n'a pas pu être mesurée.

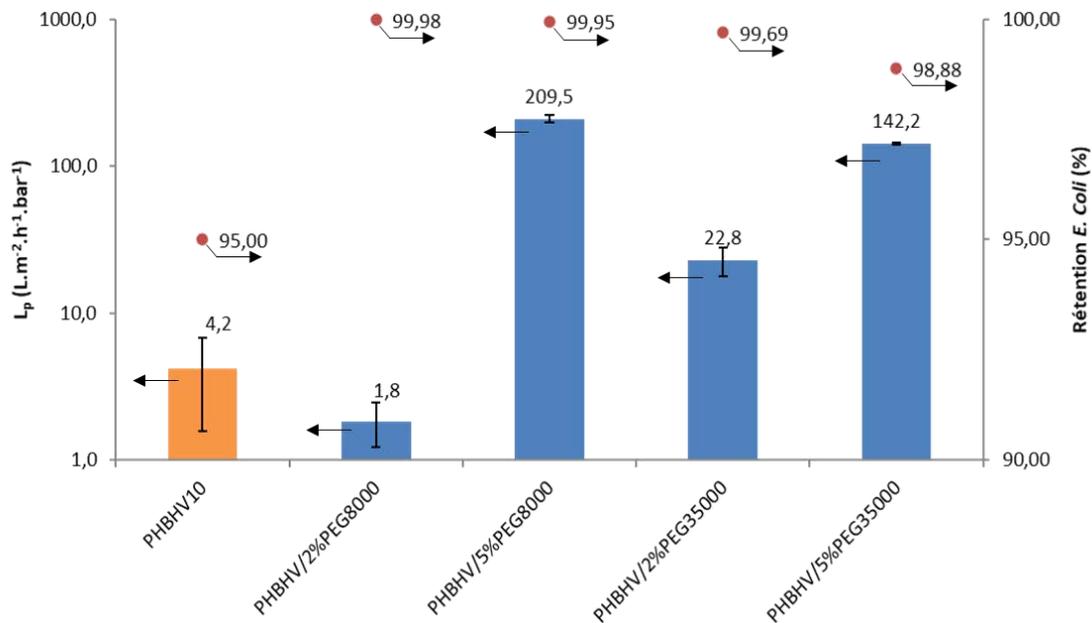
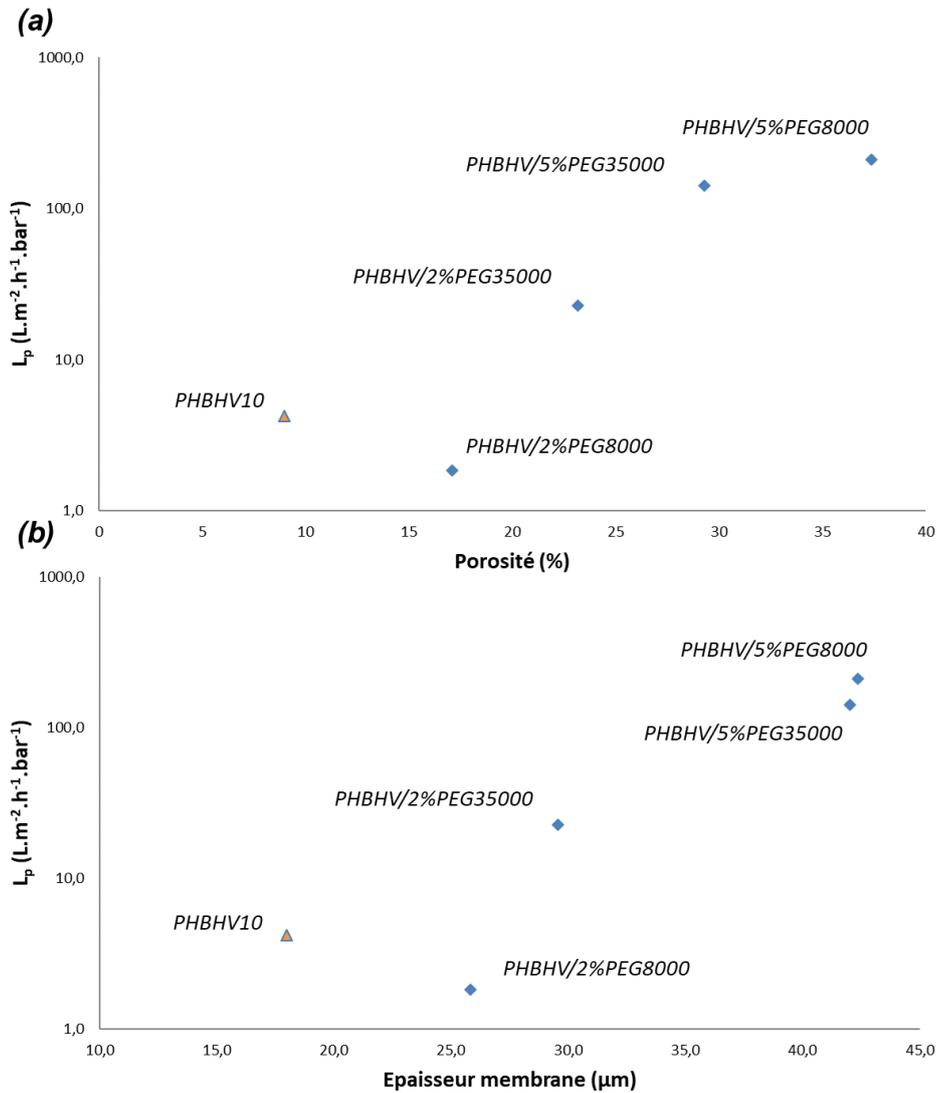


Figure 48 : Perméance à l'eau et rétention de *E. Coli* des membranes en P(3HB3HV) réalisées avec du PEG.

En comparaison avec la membrane PHBHV10 qui possède une rétention en bactéries de 95 %, les membranes fabriquées avec du PEG8000 ou du PEG35000 ont des taux de rétentions nettement améliorés, situés autour de 99 % et jusqu'à 99,98 % pour la membrane PHBHV/5%PEG8000. Cette augmentation peut être corrélée à la diminution du diamètre moyen des pores avec l'ajout de PEG8000 et PEG35000 (Figure 47 et Tableau 32).

Les membranes PHBHV/2%PEG8000 et PHBHV/2%PEG35000 ont respectivement des perméances de  $1,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  et  $22,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . L'ajout de 2 m% de PEG8000 ou de PEG35000 ne permet donc pas d'augmenter significativement la perméance à l'eau par rapport à la membrane PHBHV10 ( $4,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ). Néanmoins, une nette augmentation de la perméance est obtenue lorsque la concentration en additif passe de 2 m% à 5 m% car les membranes PHBHV/5%PEG8000 et PHBHV/5%PEG35000 ont des perméances respectives qui atteignent  $209,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  et  $142,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . Ces valeurs de perméance sont également meilleures que celles obtenues pour les membranes réalisées avec de la PVP (entre  $4,0 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  et  $11,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ) et se rapprochent de ce qui est attendu pour des membranes de microfiltration, généralement à partir de  $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  [1,43,360,361].

Afin d'obtenir plus d'informations sur la relation structure/performances, les perméances sont représentées en fonction de la porosité (Figure 49a) et de l'épaisseur des membrane (Figure 49b).



**Figure 49 : Perméance à l'eau des membranes en P(3HB3HV) fabriquées avec (en bleu) ou sans (en orange) PEG en fonction de leurs (a) porosités et (b) épaisseurs.**

La perméance s'accroît globalement avec l'augmentation de l'épaisseur (Figure 49b). Les membranes PHBHV/5%PEG8000 et PHBHV/5%PEG35000 sont notamment les plus épaisses (42,3  $\mu m$  et 42,0  $\mu m$ ) et les plus perméables (209,2  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  et 142,2  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ ). Ce phénomène s'oppose à la loi de Hagen-Poiseuille qui stipule de façon logique que, pour une structure donnée, la perméance est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane [39]. Cela souligne donc les différences en termes de propriétés structurales parmi les membranes, en lien avec les valeurs de porosité mesurées et les images MEB (Figure 46, Figure 47 et Tableau 32). Ainsi, les membranes les plus épaisses sont aussi les plus poreuses car elles contiennent le plus d'additifs porogènes (Tableau 32).

De surcroît, l'augmentation de la perméance est corrélée à l'accroissement de la porosité (Figure 49a). Les membranes réalisées avec du PEG peuvent être classées par ordre croissant de perméance et de porosité de la façon suivante : PHBHV/2%PEG8000 < PHBHV/2%PEG35000 < PHBHV/5%PEG35000 < PHBHV/5%PEG8000. La membrane PHBHV/2%PEG8000 montre tout de même une exception car, par rapport à la membrane de référence PHBHV10, sa perméance est inférieure (1,8  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  contre 4,2  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ ) alors que sa porosité est plus grande (17,1 % contre 9,0 %). Etant donné que la membrane PHBHV/2%PEG8000 possède la plus petite taille moyenne de pores (Figure 47 et Tableau

32), des différences de tortuosité au sein du volume poreux pourrait causer cette diminution de la perméance. Cependant, comme mentionné plus haut, cette tortuosité ne peut pas être évaluée avec les techniques disponibles dans le cadre de cette étude.

L'ajout de PEG avec une masse molaire et une concentration appropriée semble donc être efficace pour améliorer et ajuster les performances de membranes en P(3HB3HV) réalisées par EIPS. Cela peut permettre d'augmenter à la fois la perméance des membranes et leur capacité à retenir les bactéries. Tout comme pour la PVP, ces changements de performances peuvent s'expliquer par les changements structurels dont l'augmentation de la porosité globale de la membrane et la diminution du diamètre moyen des pores qui accompagnent l'ajout de PEG8000 et PEG35000. Néanmoins, les performances de certaines des membranes fabriquées avec du PEG sont nettement supérieures à celles réalisées avec de la PVP, notamment au regard des perméances, ce qui laisse suggérer que les PEG8000 et PEG35000 sont, pour ce procédé EIPS, de meilleurs additifs pour la fabrication de membranes de MF en P(3HB3HV).

### IV.3 Conclusion

Des membranes en P(3HB3HV) ont été fabriquées avec succès par inversion de phase induite par évaporation de solvant. Leur potentiel a été évalué pour des applications en microfiltration en milieu aqueux. L'influence de la composition du collodion sur les propriétés structurelles et les performances des membranes a particulièrement été étudié. La PVP et le PEG, ont été utilisés comme additifs porogènes à différentes concentrations et différentes masses molaires afin d'optimiser la perméance et le taux de rétention de ces membranes.

L'ajout de PVP a permis d'améliorer la rétention en bactéries de type *E. Coli* des membranes de 95 % à 99,98 % tout en augmentant légèrement la perméance à de 4,2 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> à 11,9 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>. Cette amélioration s'explique par le fait que cet additif agit comme non-solvant pendant l'inversion de phase, ce qui a pour effet d'augmenter la porosité globale de la membrane lorsque la PVP10000 ou la PVP40000 sont ajoutées. Dans le cas du PEG, il a été démontré que l'effet de non-solvant, et donc porogène, de l'additif dépend de sa masse molaire. D'après l'approche théorique, en utilisant les paramètres de Hansen, les PEG ont une relativement bonne affinité chimique avec le P(3HB3HV), ce qui, dans le cas des faibles masses molaires, ne favorise pas la séparation de phase ni la formation de pores. Cependant, pour des masses molaires de 8000 g.mol<sup>-1</sup> ou plus, un effet porogène a bien été observé.

Que ce soit avec la PVP ou avec les PEG de masses molaires supérieures à 8000 g.mol<sup>-1</sup>, la porosité et l'épaisseur de la membrane augmentent avec la teneur en additif. Par ailleurs, ces additifs permettent de réduire le diamètre moyen des pores, comparativement à la membrane fabriquée sans additif, pour atteindre des valeurs situées entre 0,2 et 0,6 µm. L'augmentation de la porosité combinée à la diminution du diamètre moyen des pores permet notamment d'améliorer les performances membranaires avec par exemple une perméance de plus de 200 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> associée à une rétention en bactéries de 99,95 %. Si ces performances se rapprochent de ce qui est attendu pour des membranes de microfiltration (dans la gamme 50 – 10 000 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> [1,43,360,361]), elles pourraient néanmoins encore être améliorées. Pour cela il serait intéressant de pouvoir augmenter les porosités qui demeurent encore relativement faibles, situées entre 5 % et 37 %, alors qu'elles sont généralement supérieures à 50 % [137,376] pour les membranes conventionnelles de MF.



V Fabrication de membranes par inversion de phase induite par addition d'un non-solvant (NIPS-WIPS)



S'il est possible de fabriquer des membranes en PHA par EIPS à partir du chloroforme, ce procédé associé à ce solvant reste peu envisageable pour des fins industrielles, notamment au regard de la libération des vapeurs toxiques de chloroforme. Afin de rendre le procédé plus sûr, le chloroforme doit donc être remplacé par un solvant moins toxique et moins volatil.

Parmi les différents solvants étudiés pour la mise en œuvre du PHA par inversion de phase (Cf. Chapitre 3), la NMP et le Cyrène™ permettent de solubiliser le P(3HB3HV) à chaud, respectivement à 120 °C et à 130 °C, et de former un film cohésif après inversion de phase dans un bain de non-solvant (eau). La NMP est un solvant CMR (cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction) mais est préférable au chloroforme en raison de sa plus faible volatilité [226]. Le Cyrène™ est quant à lui un solvant non toxique et biosourcé. Ces deux solvants ont des points d'ébullition relativement élevés, 202 °C (NMP) et 227 °C (Cyrène™) et sont miscibles à l'eau, ce qui en fait de bons solvants pour la fabrication de membranes par NIPS (Cf. Chapitre 1). En outre, ces solvants ont déjà pu être utilisés pour la fabrication de membranes en PSf, PES et PVDF par NIPS-WIPS [132,137,222]. L'objectif de ce chapitre est donc d'utiliser le procédé d'inversion de phase NIPS-WIPS pour fabriquer des membranes en P(3HB3HV) et en utilisant la NMP et le Cyrène™ comme solvants.

## V.1 Membranes fabriquées en utilisant la NMP

Pour la fabrication des membranes en P(3HB3HV) par NIPS-WIPS et en utilisant la NMP comme solvant, plusieurs paramètres de fabrication ont été étudiés afin d'ajuster les propriétés structurales et les performances des membranes. Ainsi, des membranes supportées et non supportées ont été fabriquées avec différentes formulations du collodion. Les membranes fabriquées dans cette partie sont référencées dans le Tableau 33.

**Tableau 33 : Références des membranes en P(3HB3HV) associées à la composition du collodion. Les collodions sont préparés dans la NMP et les membranes sont fabriquées par NIPS-WIPS.**

Référence de la membrane	Membrane supportée	Concentration P(3HB3HV) (m%)	Additif	
			Nature	Concentration (m%)
NS_PHBHV15	Non	15		Aucun
NS_PHBHV20		20		
NS_PHBHV25		25		
NS_PHBHV30		30		
PHBV25	Oui	25		Aucun
PHBV30		30		
PHBV/1%PEG300	Oui	25	PEG 300 g.mol <sup>-1</sup>	1
PHBV/2%PEG300				2
PHBV/5%PEG300				5
PHBV/1%EG			EG	1
PHBV/2%EG				2

La concentration en polymère varie de 15 m% à 30 m%, tandis que la concentration en additif se situe entre 1 m% et 5 m%. Les deux additifs employés dans cette partie sont le polyéthylène glycol (300 g.mol<sup>-1</sup>) (PEG300) et l'éthylène glycol (EG).

Les microstructures membranaires ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que par mesure de la porosité et de la distribution de taille des pores par porosimétrie au mercure. Les performances de filtration ont été évaluées par mesure de la perméance à l'eau et du taux de rétention de particules d'argile (kaolin) en suspension (0,65 µm).

### V.1.1 Effet de la concentration en polymère sur la morphologie membranaire

#### V.1.1.1 Membranes non supportées

Pour la fabrication des membranes, les collodions sont préparés à 100 °C puis étalés avec une épaisseur de film de 250 µm sur une plaque en verre maintenue à 25 °C. Directement après l'étalement, le film est plongé dans le bain de coagulation constitué d'eau à 20 °C. Dans un premier temps, l'influence de la concentration en P(3HB3HV) dans le collodion a été étudiée. La Figure 50 rassemble les images MEB des membranes préparées à partir de collodions contenant 15 m% à 30 m% de polymère. Ces concentrations se situent dans la gamme classiquement utilisée pour la fabrication de membranes par NIPS-WIPS [23]. En dessous de 15 m%, le film formé se désintègre en plusieurs morceaux au moment de son extraction du bain de coagulation. Au-dessus de 30 m%, la concentration en polymère est trop importante et il n'est pas possible de solubiliser la totalité du polymère à cette température.

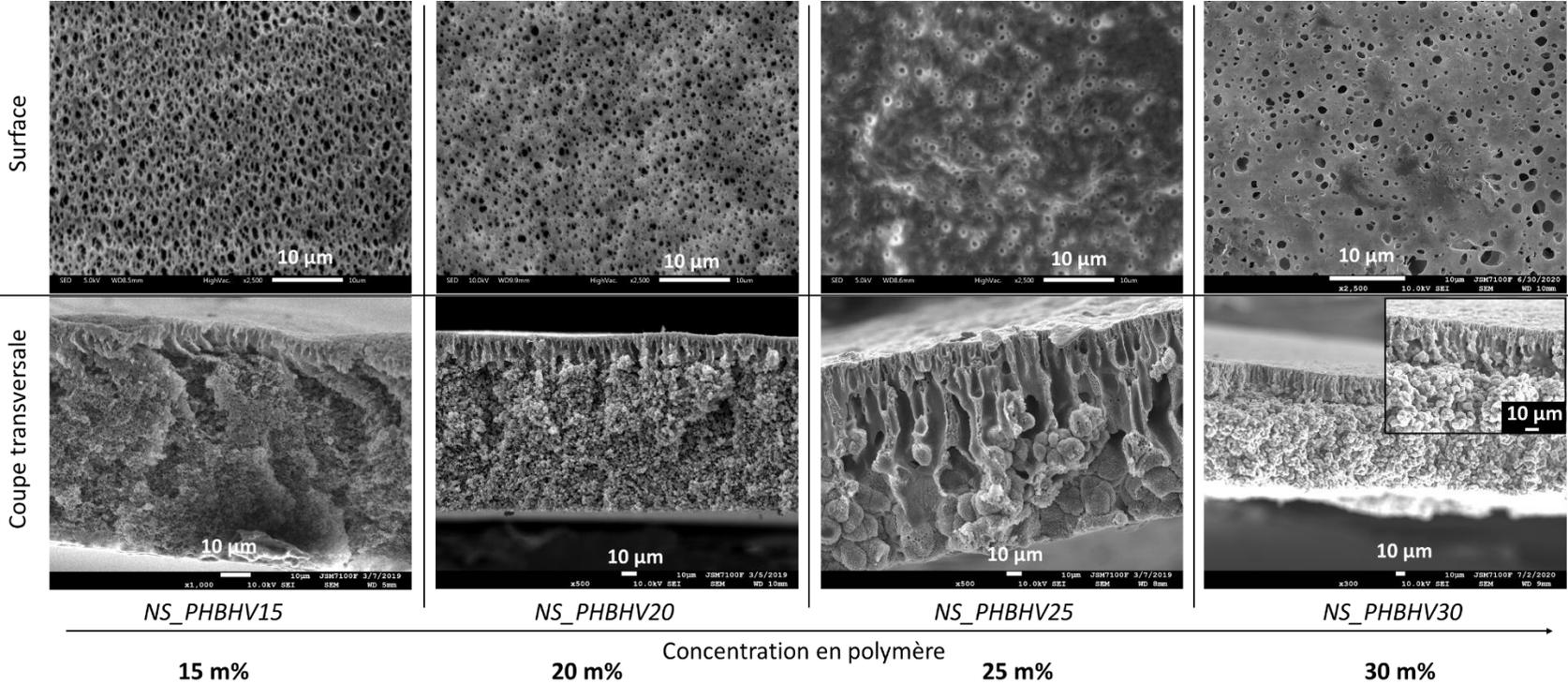


Figure 50 : Images MEB des membranes préparées à partir de plusieurs concentrations en P(3HB3HV). Vues de surface et coupes transversales.

Pour les quatre concentrations en PHA étudiées, des membranes ayant une surface poreuse sont obtenues. Le nombre de pores en surface semble globalement diminuer avec l'augmentation de la concentration en polymère, notamment entre 15 m% et 25 m%. Les coupes transversales montrent l'existence de macrovides en doigts de gant sur la partie supérieure. La taille de ces doigts de gant semble augmenter quand la concentration en polymère augmente de 15m% à 25 m% mais diminue pour la membrane avec 30 m%. Les parties inférieures montrent des structures de type bi-continues pour les membranes NS\_PHBHV15 et NS\_PHBHV20 tandis que des nodules sphérulitiques sont visibles pour les membranes NS\_PHBHV25 et NS\_PHBHV30.

Ce genre de microstructures asymétriques est commun lors de la fabrication de membranes par NIPS-WIPS [22,23,99,111,115]. Comme décrit dans le Chapitre 1, le mécanisme de démixtion et la microstructure obtenue sont dictés par la compétition entre phénomènes thermodynamiques et cinétiques au sein du collodion.

Lors de l'immersion du film de collodion dans le bain de non-solvant, la surface est la première à précipiter grâce au contact direct avec le non-solvant. Ici, des surfaces poreuses sont formées, ce qui laisse suggérer l'existence d'une démixtion L-L entre une phase pauvre en polymère et une phase riche en polymère. La phase pauvre en polymère permet la formation des pores de la membrane.

Les macrovides en doigts de gant se forment juste en dessous de cette surface. Ils apparaissent lors des démixtions rapides et sont dus à un afflux convectif de non-solvant au sein du collodion [132,133]. Ces macrovides sont favorisés en présence d'une surface poreuse, comme c'est le cas ici, qui permet cet afflux de non-solvant au sein du film collodion. Une bonne affinité chimique entre le solvant et le non-solvant favorise aussi leur formation. Le couple NMP/eau, utilisé dans le cas présent, conduit généralement à l'obtention de ces macrovides [132,136,144,145].

Enfin, sous la couche de macrovides, la démixtion est plus lente. Des structures alvéolaires, bi-continues ou nodulaires sphérulitiques peuvent s'y former. La structure nodulaire sphérulitique est induite par démixtion S-L suite à la cristallisation du polymère. Ce phénomène est observé ici pour les membranes réalisées avec les concentrations les plus élevées, 25 m% et 30 m%.

Afin de quantifier ces changements observés sur les images MEB, le Tableau 34 détaille les analyses structurales réalisées pour ces membranes. L'épaisseur de la membrane et la longueur des doigts de gant sont mesurées. La proportion qu'occupe la couche de macrovides par rapport à l'épaisseur de la membrane est aussi déterminée. Enfin, parce que les membranes sont trop fragiles pour que leurs porosités globales soient mesurées, seules les porosités de surface ont été évaluées. Cette porosité de surface est obtenue par analyse des images MEB. Il faut toutefois noter que les résultats de porosité obtenus avec cette technique ne sont pas comparables à ceux obtenus avec les autres techniques de mesure de porosité globale (porosimètre au mercure ou méthode gravimétrique). Cette mesure de porosité de surface est utilisée ici seulement comme outil comparatif parmi ces quatre membranes.

**Tableau 34 : Propriétés structurales des membranes en P(3HB3HV). Influence de la concentration en polymère.**

Membrane	Epaisseur (µm)		Ratio de l'épaisseur Doigts de gant/membrane complète (%)	Porosité de surface (%)
	Membrane complète	Doigts de gant		
NS_PHBHV15	77 ± 2	8 ± 1	10 ± 1	16,9 ± 0,9
NS_PHBHV20	113 ± 1	19 ± 2	17 ± 2	7,7 ± 0,3
NS_PHBHV25	130 ± 3	72 ± 17	55 ± 13	2,9 ± 0,1
NS_PHBHV30	125 ± 9	29 ± 2	23 ± 3	5.7 ± 0,6

L'épaisseur de la membrane augmente avec la concentration en polymère, allant de 77  $\mu\text{m}$  pour la membrane préparée à partir du collodion le moins concentré (15 m%) à 125  $\mu\text{m}$  pour le collodion le plus concentré (30 m%). Les deux membranes préparées à partir des plus fortes concentrations en polymère, 25 m% et 30 m%, montrent néanmoins des épaisseurs égales au regard de leurs écarts types, respectivement  $130 \pm 3 \mu\text{m}$  et  $125 \pm 9 \mu\text{m}$ . A l'image de ce qui est visible sur la Figure 50, la taille des doigts de gant augmente progressivement avec la concentration et va de 8  $\mu\text{m}$  à 72  $\mu\text{m}$  entre 15 m% et 25 m%. La membrane issue d'un collodion à 30 m% présente cependant des macrovides moins grands, 29  $\mu\text{m}$ , que la membrane à 25 m%. Par rapport à l'épaisseur totale de la membrane, les macrovides occupent de plus en plus de place à mesure que la concentration augmente entre 15 m% et 25 m%, allant de 10 % à 55 % mais diminue à 23 % pour la membrane NS\_PBHV30. Enfin, entre 15 m% et 25 m% de concentration en polymère, la porosité de surface diminue de 16,9 % à 2,9 %. La membrane NS\_PBHV30 a quant à elle une porosité de surface de 5,7 %

L'épaisseur des membranes augmente de manière logique avec la concentration en polymère étant donné qu'une concentration plus importante génère une plus grande quantité de polymère par unité de surface et donc une membrane potentiellement plus épaisse. Ici, l'épaisseur ne varie pas entre les membranes NS\_PBHV25 et NS\_PBHV30, ce qui peut être expliqué par une porosité globale de la membrane NS\_PBHV25 plus importante, cohérente au regard de l'existence de macrovides plus grands.

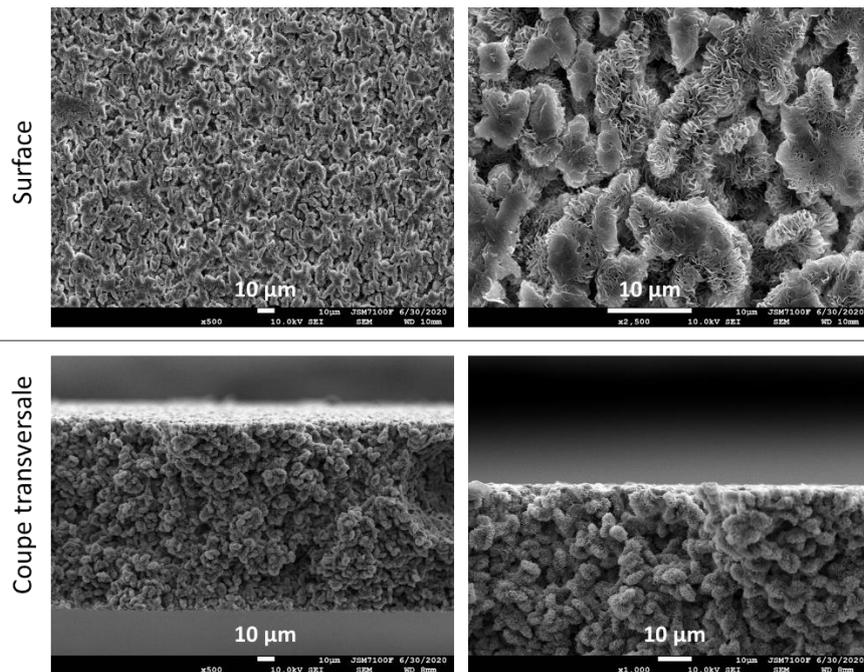
En considérant le mécanisme de démixtion L-L pour la formation de la surface des membranes, une plus grande concentration en polymère génère un plus grand volume de phase riche en polymère et un plus faible volume de la phase pauvre en polymère. Etant donné que la phase pauvre en polymère forme les pores, si son volume diminue, le volume des pores diminue également. C'est pourquoi la porosité de surface diminue quand la concentration en polymère augmente [134,142].

Il est surprenant d'observer une augmentation de la taille des macrovides lorsque la concentration en polymère augmente. En effet, généralement, quand la concentration en polymère augmente, la viscosité de la solution augmente également, ce qui engendre un échange de matière solvant/non-solvant plus lent [136]. La conséquence à cela est souvent une diminution de la taille des macrovides en doigts de gant [111,132,136]. Cependant, un effet inverse est observé ici. Bien que Buonomenna et al. aient aussi pu observer cette tendance sur des membranes en PVDF préparées avec du DMAc comme solvant, les auteurs n'ont pas donné d'explication à ce phénomène [134]. Pour pouvoir expliquer cela, il serait nécessaire d'effectuer davantage de tests liés à la vitesse de démixtion du collodion [132].

L'autre phénomène à noter ici est la formation de nodules sphérulitiques pour les membranes les plus concentrées en polymère, NS\_PHBHV25 et NS\_PHBHV30. Des nodules sphérulitiques peuvent être observés dans les procédés NIPS-WIPS lorsque la démixtion L-L est lente et que le mécanisme de démixtion S-L est dominant [120,128,152]. Cette lente démixtion L-L est par exemple due à des affinités solvant/non-solvant faibles. Cependant, quand cela arrive, la structure est généralement complètement sphérulitique. Ici, la combinaison entre macrovides sur la partie supérieure et sphérulites sur la partie inférieure peut-être rapprochée des observations de Tae Jung et al. [111]. Ces auteurs ont fabriqué des membranes en PVDF à partir d'un collodion à 140 °C et par immersion dans un bain de coagulation inférieur ou égal à 60 °C. Dans ces conditions, les mécanismes d'inversion de phase par NIPS-WIPS et par TIPS ont lieu respectivement pour la partie supérieure et pour la partie inférieure. Ainsi, dans nos conditions, les collodions étant préparés à 100 °C puis immergés dans un bain de coagulation à 20 °C, le procédé TIPS peut avoir lieu. Lors du procédé TIPS, la formation de ces

sphérulites est favorisée lorsque la concentration en polymère au sein du collodion augmente [180,181]. Ce phénomène semble être observé ici car la membrane NS\_PHBHV30 montre une épaisseur de structure sphérulitique plus importante que le membrane NS\_PHBHV25.

Pour confirmer que cette couche inférieure sphérulitique soit la conséquence d'une démixtion par procédé TIPS, une membrane en P(3HBHV) avec une concentration en polymère de 25 m% est fabriquées par TIPS. Pour cela, le collodion est étalé et laissé pendant 10 min sur la plaque de verre à 25 °C avant de l'introduire dans le bain de lavage à l'eau. De cette manière, l'apport de non-solvant n'a pas lieu en parallèle de l'abaissement de température. La Figure 51 représente les images MEB de cette membrane. La structure est symétrique et entièrement constituée de nodules sphérulitiques. La surface poreuse montre également des sphérulites.



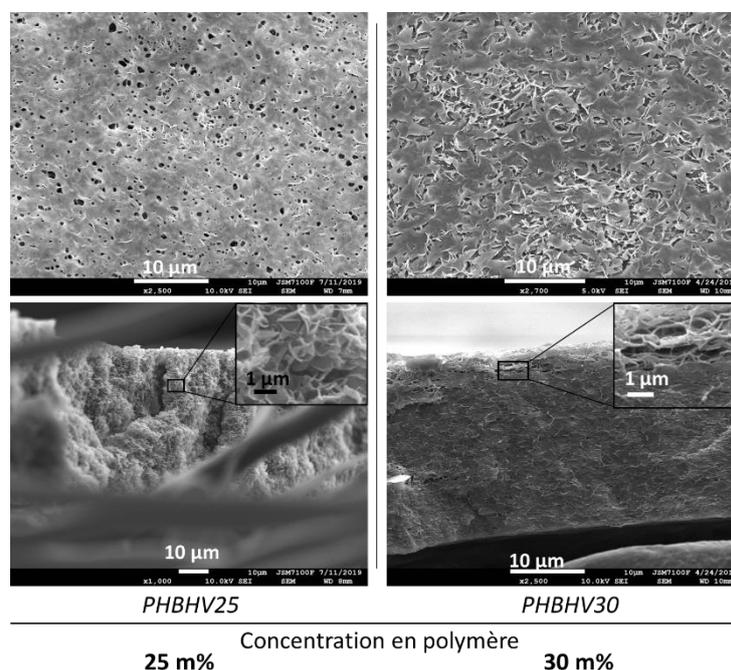
**Figure 51 : Images MEB de la membrane en P(3HB3HV) réalisée par TIPS et avec une concentration en polymère dans le collodion de 25 m%. Vues de surface et coupes transversales aux grossissements différents.**

Par conséquent, pour les membranes de la Figure 50, l'abaissement de la température lors de l'inversion de phase dans le bain de coagulation peut effectivement engendrer des nodules sphérulitiques, présents pour les membranes NS\_PHBHV25 et NS\_PHBHV30.

Finalement, pour des applications en filtration, ces membranes asymétriques pourraient s'avérer intéressantes grâce à leurs capacités de rétention dictées par la morphologie de surface qui se combine à une perméance importante apportée par l'effet drainant des macrovides. Malheureusement, les membranes fabriquées selon ce protocole présentent des résistances mécaniques trop faibles pour pouvoir être utilisées au sein d'une cellule de filtration. Ces faibles propriétés mécaniques peuvent être associées à la présence de macrovides [377], mais peuvent également être liées à la nature même du polymère utilisé. En effet, le P(3HB3HV) utilisé présente un taux de cristallinité de 60 %, ce qui lui confère sa fragilité mécanique [19]. Par conséquent, dans le but d'obtenir des propriétés mécaniques compatibles avec une utilisation en filtration, de nouvelles membranes ont été fabriquées par NIPS-WIPS sur support non-tissé en fibres de PP et PE. Les membranes obtenues sont alors dites « supportées ».

### V.1.1.2 Membranes supportées

Pour fabriquer les membranes supportées, les collodions sont étalés sur un support, lui-même fixé sur la plaque en verre à l'aide de ruban adhésif. Ce support est constitué de fibres non tissées de PP/PE (voir Annexe 7 pour les images MEB du support) et est commercialisé (Novatexx 2471, Freudenberg) pour supporter des membranes de filtration fabriquées par inversion de phase [158,162]. Comme dans le cas des membranes non-supportées, l'effet de la concentration en polymère est d'abord étudié. Pour ces membranes supportées, une concentration minimum en polymère de 25 m% était nécessaire. En effet, à plus faibles concentrations, la viscosité du collodion tend à diminuer, ce qui favorise sa pénétration dans le support non-tissé avant que l'inversion de phase n'ait lieu. Seules deux concentrations différentes, 25 m% et 30 m%, ont donc été étudiées. Ces membranes sont appelées PHBHV25 et PHBHV30. La membrane est donc composée du support non tissé sur lequel se trouve la couche en P(3HB3HV). Cette dernière est appelée couche active. Les images MEB des couches actives de ces membranes sont présentées sur la Figure 52.



**Figure 52 : Images MEB des couches actives des membranes supportées préparées à partir de plusieurs concentrations en P(3HB3HV). Les images du dessus et du dessous sont, respectivement, les images de surface et en coupe.**

La couche active de la membrane PHBHV25 fabriquée à partir du collodion le plus dilué montre une surface poreuse et une coupe transversale de type symétrique bi-continue. La membrane PHBHV30 a une surface avec des pores moins visibles. La coupe transversale de sa couche active est également beaucoup plus compacte que celle de la membrane PHBHV25.

Ces deux membranes ont des structures bien différentes de celles obtenues sans support (Figure 50) car ni les macrovides en doigts de gant ni les nodules sphérulitiques ne sont visibles. Les morphologies des membranes supportées sont aussi plus uniformes au sein de leur épaisseur. L'absence de macrovides et la formation d'une couche symétrique sont des résultats qui vont dans le sens d'une démixtion lente [23]. Etant donné que, par rapport aux membranes présentées précédemment, seul le support a été ajouté, il semblerait que celui-ci ralentisse la vitesse de démixtion. L'hydrophilie, la porosité et l'épaisseur du support sont par exemple des paramètres susceptibles d'influencer la vitesse de démixtion [158,161,162].

Le Tableau 35 inclus l'épaisseur et la porosité globale de la couche active de ces membranes supportées. La porosité globale de la couche active a été mesurée par porosimètre au mercure. En effet, les conditions de mesure (gamme de pressions d'intrusion) permettent de s'affranchir de la porosité du support et ainsi de caractériser uniquement la couche active. La meilleure tenue mécanique apportée par le support non-tissé a permis de tester les performances de filtration de ces membranes. Elles ont été évaluées par mesure de la perméance à l'eau distillée et par mesure de la rétention de particules d'argile en suspension dans l'eau (Tableau 35). Ces particules en suspension ont une taille moyenne de 0,65  $\mu\text{m}$ .

**Tableau 35 : Propriétés structurales et performances des membranes supportées en P(3HB3HV). Influence de la concentration en polymère.**

Membrane	Epaisseur couche active ( $\mu\text{m}$ )	Porosité (%)	Perméance ( $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ )	Rétention (%)
PHBHV25	79 $\pm$ 9	41 $\pm$ 2	29,2 $\pm$ 4,9	83,8 $\pm$ 1,7
PHBHV30	25 $\pm$ 1	25 $\pm$ 1	2,5 $\pm$ 0,4	Non déterminée

La couche active de la membrane PHBHV30 est plus fine (25  $\mu\text{m}$ ) que celle de la membrane PHBHV25 (79  $\mu\text{m}$ ). Cette différence d'épaisseur peut s'expliquer par une porosité plus faible pour la couche active de la membrane PHBHV30 (25 %) par rapport à la membrane PHBHV25 (41 %).

La membrane PHBHV25 présente une perméance à l'eau de 29,2  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  et un taux de rétention de particules d'argile de 83,8%. En raison d'une porosité bien plus faible, la membrane PHBHV30 a une perméance de l'ordre de 2,5  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , ce qui est trop faible pour pouvoir mesurer la capacité de rétention de cette dernière au moyen du dispositif utilisé lors de cette thèse.

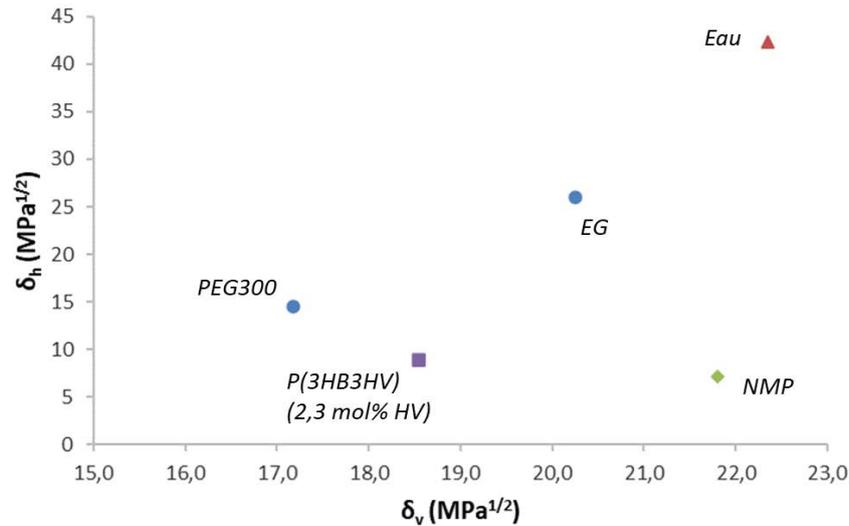
Ces premiers résultats démontrent qu'il est tout à fait possible de fabriquer, par NIPS-WIPS, des membranes de filtration à base de P(3HB3HV). Cependant, pour ces membranes réalisées à partir de PHA seul (pas d'additifs), les performances atteintes restent très inférieures à celles observées pour des membranes de MF qui ont généralement des perméances comprises entre 50 à 10 000  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  [1,43,360,361].

### V.1.2 Effets des additifs sur les morphologies et performances membranaires

Afin d'améliorer les performances membranaires, deux additifs ont été étudiés, le PEG 300  $\text{g.mol}^{-1}$  et l'éthylène glycol (EG). Le PEG300 et l'EG sont à la fois solubles dans la NMP et dans l'eau. Les PEG sont notamment utilisés comme agents porogènes et hydrophilisants pour la fabrication de membranes par NIPS-WIPS, ce qui permet d'accroître la perméance à l'eau des membranes [145,150]. Le PEG sélectionné a une masse molaire relativement faible (300  $\text{g.mol}^{-1}$ ) dans le but de minimiser son influence sur l'augmentation de la viscosité du collodion. L'EG est également testé car sa plus faible masse molaire et sa plus grande polarité peuvent favoriser une démixtion L-L rapide et donc une porosité plus importante.

Afin de visualiser les affinités chimiques entre les différents composés mis en jeu pendant le procédé NIPS-WIPS, la Figure 53 représente le diagramme  $\delta_v-\delta_h$ . Ce diagramme contient le paramètre de Hansen lié aux liaisons hydrogène ( $\delta_h$ ) en ordonné et le paramètre  $\delta_v$ , composante des deux autres paramètres de Hansen ( $\delta_d$  et  $\delta_p$ ) (Cf. Chapitre 1), en abscisse.

Les points correspondent aux composés (polymère, additifs et solvants) impliqués dans la fabrication de ces membranes. Pour 2 composés donnés, plus les points sont proches, plus leur affinité est importante.



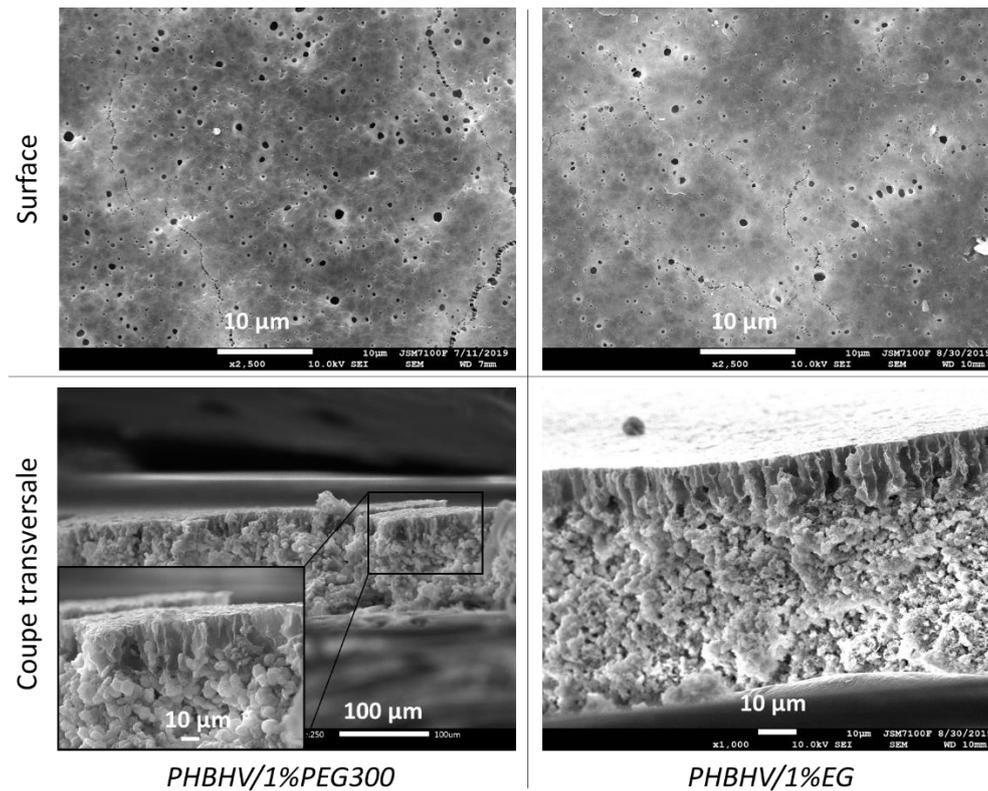
**Figure 53 : Diagramme  $\delta_v$ - $\delta_h$  des produits chimiques impliqués dans la fabrication des membranes en P(3HB3HV) par NIPS-WIPS avec la NMP comme solvant.**

L'eau a les paramètres  $\delta_v$  et  $\delta_h$  les plus élevés de tous les composés, respectivement 22,3 MPa<sup>1/2</sup> et 42,3 MPa<sup>1/2</sup>, ce qui la place à l'extrémité haute et droite du diagramme. Par rapport à l'eau, la NMP a un  $\delta_v$  similaire ( $\approx 22$  MPa<sup>1/2</sup>) mais un  $\delta_h$  bien plus bas ( $\approx 7$  MPa<sup>1/2</sup>). Le polymère, le PEG300 et l'EG ont des  $\delta_v$  entre 17 MPa<sup>1/2</sup> et 21 MPa<sup>1/2</sup>, et des  $\delta_h$  entre 7 MPa<sup>1/2</sup> et 30 MPa<sup>1/2</sup>.

Ainsi, par rapport au PEG300, l'EG a une plus grande affinité chimique avec l'eau. Par conséquent, cet additif est enclin à être extrait plus facilement pendant l'inversion de phase. Cette différence d'affinité chimique entre le PEG300 et l'EG s'explique par une plus grande contribution des groupements hydroxyles aux forces d'interactions lorsque la chaîne moléculaire est plus courte [109].

Bien que les PEG de masses molaires inférieures à 4 000 g.mol<sup>-1</sup> aient eu un effet plutôt plastifiant sur les membranes préparées par EIPS dans le chapitre précédent, il est probable que cela ne soit pas le cas pour des membranes élaborées par NIPS-WIPS. Comme décrit dans le Chapitre 1 de ce manuscrit, l'influence d'un paramètre est à considérer pour un système collodion et un procédé d'inversion de phase donné. Par EIPS, les PEG avaient un rôle de non-solvant au sein d'un collodion chloroforme/P(3HB3HV). Désormais, par NIPS-WIPS, la NMP est utilisée comme solvant, l'eau comme non-solvant et les additifs (PEG300 et EG) ont pour rôle de modifier la structure membranaire en modifiant la thermodynamique mais aussi la cinétique de démixtion.

Etant donné que la membrane PHBHV25 a démontré de meilleurs résultats de filtration par rapport à la membrane PHBHV30, elle sera utilisée comme référence pour cette partie des travaux. La concentration en P(3HB3HV) est donc fixée à 25 m%. Le PEG300 et l'EG sont ajoutés à différentes concentrations, allant de 1 m% à 5 m% dans le collodion. La Figure 54 montre les images MEB des membranes produites avec 1 m% de chaque additif.



**Figure 54 : Images MEB des couches actives des membranes supportées préparées avec 1 m% de PEG300 (à gauche) et 1 m% d'EG (à droite). Les images du haut et du bas sont, respectivement, les images de surface et en coupe.**

Les membranes fabriquées à partir de collodions avec additifs montrent des surfaces poreuses, ce qui était déjà le cas de la membrane supportée de référence PHBHV25 (Figure 52). Cependant, les membranes présentent des différences majeures au niveau de la coupe transversale. Les membranes réalisées avec 1 m% de PEG300 ou EG ont des macrovides en doigts de gant et une sous-couche sphérulitique. Ce type de structure a déjà été observée dans le cas des membranes non supportées (NS\_PHBHV15, NS\_PHBHV20, NS\_PHBHV25, NS\_PHBHV30) et a été décrite comme étant une conséquence de la concomitance des procédés TIPS et NIPS-WIPS [111].

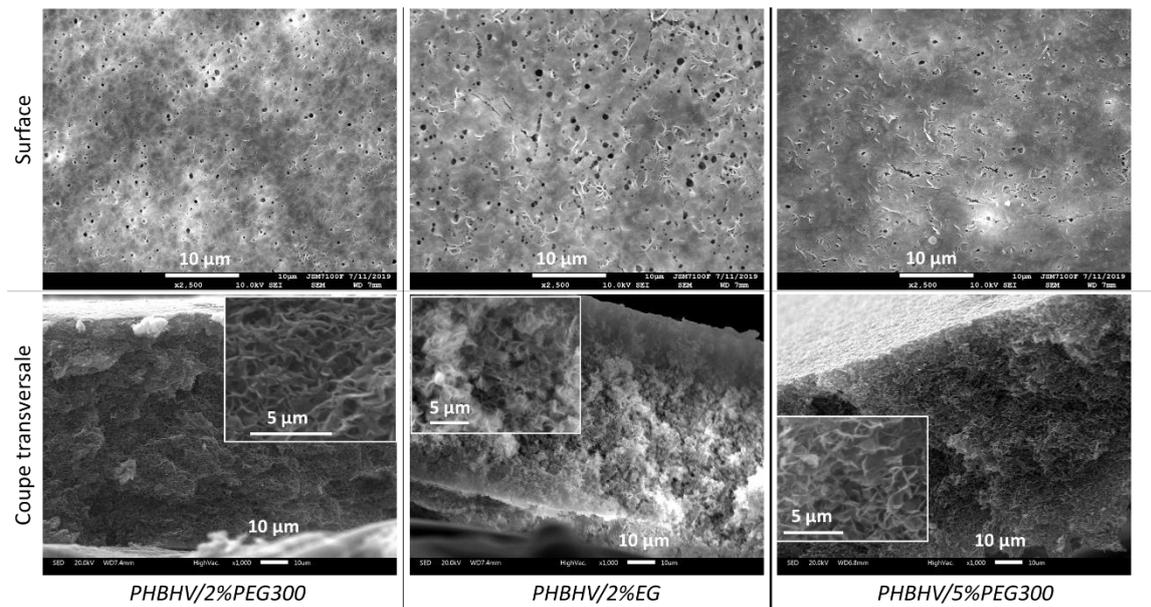
Pour la coupe transversale supérieure, le procédé NIPS-WIPS et sa démixtion L-L avec échange rapide solvant/non-solvant sont responsables de la formation des macrovides. Parce que les macrovides n'ont pas été observés pour la membrane de référence PHBHV25 (Figure 52), il semble que 1 m% d'additif favorise la formation des doigts de gant. D'après la littérature, ce phénomène est attribué à : (i) une composition initiale du collodion qui est plus proche de la courbe binodale, ce qui favorise une démixtion plus rapide [111] et (ii) un additif hydrophile qui favorise l'entrée du non-solvant polaire, l'eau, pendant l'étape de coagulation [53,365].

La sous-couche sphérulitique est issue d'une démixtion S-L induite par la cristallisation du polymère [111,179]. Comme expliqué précédemment, à cause du refroidissement brutal du collodion de 100°C à 20°C durant le bain de coagulation, le procédé TIPS a lieu et donne naissance à cette structure sphérulitique sous la couche de macrovides.

L'association entre macrovides et sous couche sphérulitique peut agir sur les propriétés mécaniques de la membrane. En effet, la combinaison des deux structures est connue pour diminuer la résistance mécanique des membranes [377]. Le manque de connexions entre les sphérulites peut ainsi réduire la

cohésion de la structure ce qui a pour effet de rendre la membrane moins résistante [111]. Ce genre de structure est donc à éviter dans la mesure du possible. C'est pour cette raison que la structure membranaire recherchée lors de la fabrication de membranes par TIPS est plutôt bi-continue, comme c'était le cas pour la couche active de la membrane PHBHV25 [181,182]. Des structures bi-continues ont justement pu être observées pour des concentrations en additifs supérieures à 1 m%.

Les images MEB des membranes fabriquées à partir des collodions contenant de 2 m% à 5 m% d'additif sont restituées sur la Figure 55. Le cas de la membrane avec 5 m% d'EG n'apparaît pas ici. En effet, cette dernière présentait trop de défauts et d'hétérogénéités. Etant donné que l'EG a une plus faible affinité avec le polymère (Figure 53) que le PEG300, il est probable qu'à forte concentration (5 m%) une ségrégation de phase ait lieu avant le bain de coagulation, pouvant aboutir à la formation de nombreux défauts.



**Figure 55 : Images MEB des couches sélectives des membranes préparées avec 2 m% ou 5 m% de PEG300 et EG. Les images du haut et du bas sont, respectivement, les images de surface et en coupe.**

Toutes ces membranes montrent des morphologies similaires avec une surface poreuse et une coupe transversale de la couche active symétrique et bi-continue. Par rapport aux membranes précédentes, PHBHV/1%PEG300 et PHBHV/1%EG, en augmentant la concentration en additif à 2 m% et 5 m%, les macrovides et les nodules sphérolitiques disparaissent pour former une morphologie similaire à la membrane de référence PHBHV25.

En réalité, si l'ajout d'un additif comme le PEG300 ou l'EG peut favoriser une démixtion plus rapide et donc la formation de macrovides, comme c'était le cas pour les membranes PHBHV/1%PEG300 et PHBHV/1%EG, ils peuvent également avoir un effet contraire en raison de l'augmentation de la viscosité du collodion [143,148,149]. C'est pour cette raison qu'à plus forte concentration, les additifs du collodion peuvent diminuer la vitesse de démixtion et favoriser la formation de structures symétriques [80,149,151,365].

Le Tableau 36 détaille davantage les propriétés structurales des membranes formées en introduisant le PEG300 et l'EG dans le collodion.

**Tableau 36 : Epaisseur et porosité des membranes en P(3HB3HV) fabriquées avec ajout de PEG300 et EG dans le collodion.**

Membrane	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )		Ratio de l'épaisseur Doigts de gant/membrane complète (%)	Porosité (%)
	Couche active	Doigts de gant		
PHBHV25	79 $\pm$ 9		Pas de macrovides	41 $\pm$ 2
PHBHV/1%PEG300	107 $\pm$ 12	23 $\pm$ 3	21 $\pm$ 4	42 $\pm$ 2
PHBHV/1%EG	62 $\pm$ 2	13 $\pm$ 1	21 $\pm$ 2	42 $\pm$ 2
PHBHV/2%PEG300	85 $\pm$ 2		Pas de macrovides	43 $\pm$ 2
PHBHV/2%EG	74 $\pm$ 2		Pas de macrovides	43 $\pm$ 2
PHBHV/5%PEG300	88 $\pm$ 3		Pas de macrovides	42 $\pm$ 2

Les épaisseurs des couches actives des membranes fabriquées en utilisant des additifs varient entre 62  $\mu\text{m}$ , pour la membrane PHBHV/1%EG, et 107  $\mu\text{m}$ , pour la membrane PHBHV/1%PEG300. La membrane de référence se trouve dans cette gamme d'épaisseurs avec une valeur de 79  $\mu\text{m}$ . Aucune tendance, en lien avec la composition du collodion ou la morphologie, n'est à noter.

Lorsque des structures en doigts de gant sont visibles, la taille des macrovides est plus importante avec le PEG300 (23  $\mu\text{m}$ ) qu'avec l'EG (13  $\mu\text{m}$ ). Cependant, parce que l'épaisseur de la couche active augmente également, les macrovides représentent 21 % de l'épaisseur de la couche active quel que soit l'additif utilisé.

Malgré le changement des morphologies observées sur les coupes transversales des membranes, les valeurs de porosité globale de la couche active sont identiques et restent autour de 42 %. Les membranes asymétriques avec macrovides et nodules sphérulitiques ont donc la même porosité que les membranes symétriques bi-continues. Ce phénomène n'est pas nouveau est a déjà été identifié pour des membranes microporeuses en PVDF préparée selon un protocole semblable à celui-ci [111]. Les auteurs ont suggéré que la porosité de la membrane était davantage dépendante de la composition initiale du collodion plutôt que du type de structure observée au MEB. Or, dans le cas présent, la composition initiale du collodion change à cause de l'additif. Néanmoins, la concentration en additif reste relativement faible (1 m% à 5 m%), ce qui peut limiter l'augmentation de la porosité.

En revanche, à l'image des différentes structures observées au MEB, les distributions de taille des pores sont bien différentes les unes des autres comme l'indique la Figure 56.

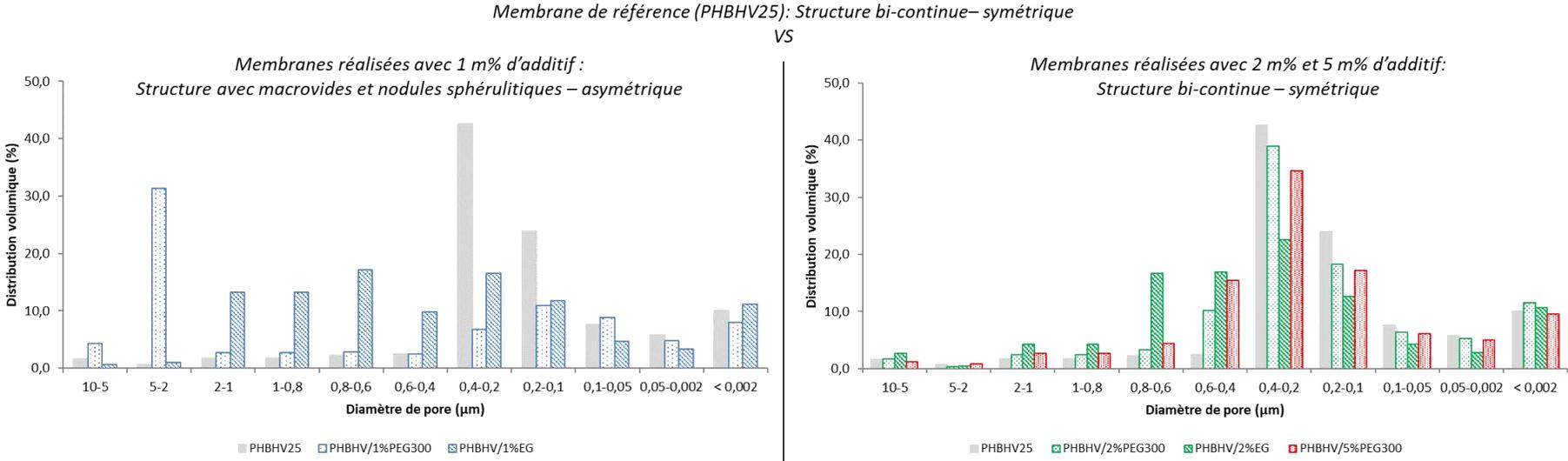


Figure 56 : Distributions de taille des pores des différentes membranes supportées en P(3HB3HV).

Les distributions de taille des pores permettent de distinguer clairement les membranes aux morphologies symétriques des morphologies asymétriques. Les structures symétriques, PHBHV25, PHBHV/2%PEG300, PHBHV/2%EG et PHBHV/5%PEG300, montrent une distribution de forme gaussienne avec un pic à 0,4-0,2  $\mu\text{m}$ , tandis que pour les structures asymétriques, PHBHV/1%PEG300 et PHBHV/1%EG, la distribution s’étale sur une plus grande gamme de taille de pore, avec la présence notable de pores aux diamètres supérieurs à 0,8  $\mu\text{m}$ . Ces plus gros pores peuvent être associés aux macrovides en doigts de gant et aux interstices qui existent entre les sphérulites.

En comparant les membranes de structures asymétriques entre elles, il peut être observé que la membrane PHBHV/1%PEG300 présente des pores de diamètres plus importants (5-2  $\mu\text{m}$ ) par rapport à la membrane PHBHV/1%EG. Ceci peut être corrélé avec l’épaisseur plus importante de la structure en doigts de gant de la membrane PHBHV/1%PEG300 par rapport à la membrane PHBHV/1%EG ; à savoir respectivement 23  $\mu\text{m}$  et 13  $\mu\text{m}$  (Tableau 36).

Pour les membranes de structures symétriques, la forme gaussienne de la distribution de la taille de pore est légèrement décalée vers de plus grandes tailles en présence de PEG300 ou d’EG. La membrane PHBHV25 de référence, sans additif, présente ainsi un volume de pores aux diamètres supérieurs à 0,4  $\mu\text{m}$  bien plus faible que les autres membranes, PHBHV/2%PEG300, PHBHV/2%EG et PHBHV/5%PEG300.

En résumé, avec des additifs à hauteur de 1 m% à 5 m%, la porosité globale de la couche sélective n’est pas modifiée (Tableau 36) mais la morphologie membranaire est affectée et résulte en la formation de structures asymétriques ou en l’augmentation de la taille des pores au sein de la structure symétrique (Figure 56).

Finalement, ces tailles de pore observées sont dans la gamme de ce qui est attendu pour des membranes de MF [378]. Les performances membranaires ont été caractérisées par mesure de la perméance à l’eau et la détermination du taux de rétention de particules d’argile en suspension (0,65  $\mu\text{m}$ ). Les résultats sont illustrés sur la Figure 57.

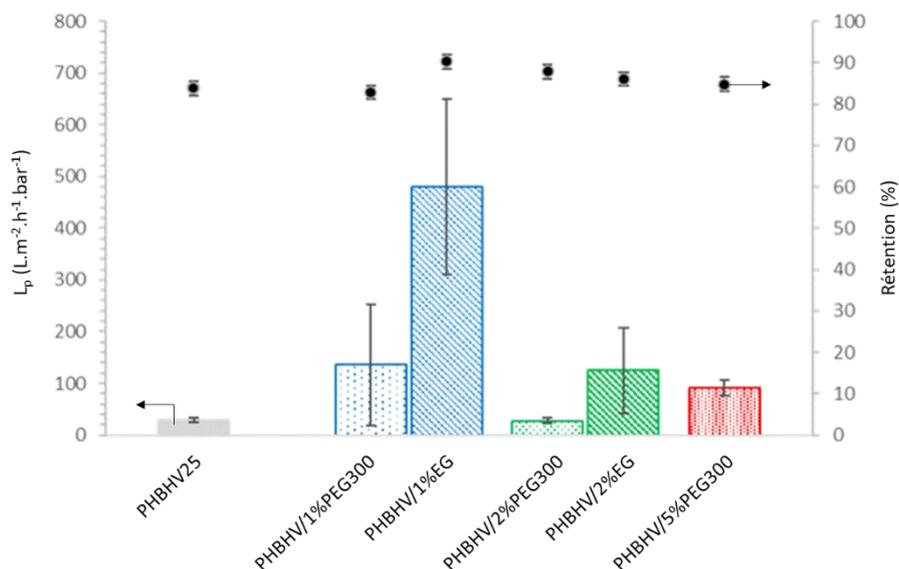


Figure 57 : Performances en filtration des membranes supportées en P(3HB3HV).  $L_p$  = perméance à l’eau, Rétention = taux de rétention de particules d’argile en suspension.

Les taux de rétention des particules de kaolin, situés entre 80 % et 90 %, sont du même ordre de grandeur pour toutes les membranes. En ajoutant du PEG300 et de l'EG, il est possible d'accroître la perméance à l'eau de façon considérable. Les membranes de structures asymétriques, PHBHV/1%PEG300 et PHBHV/1%EG, présentent les meilleures perméances, mesurées respectivement à  $135 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  et  $480 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . Ces membranes sont d'ailleurs celles avec macrovides (Figure 56), ce qui permet d'augmenter la perméance à l'eau. En ce qui concerne les membranes symétriques, PHBHV/2%PEG300, PHBHV/2%EG et PHBHV/5%PEG, les plus fortes perméances se situent autour de  $100 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  et correspondent aux membranes PHBHV/2%EG et PHBHV/5%PEG.

## V.2 Le Cyrène™ comme solvant vert biosourcé dans la fabrication de membranes en PHA

Le Cyrène™ est le second solvant envisagé pour la fabrication de membranes en PHA par NIPS-WIPS (Cf. Chapitre 3). Ce solvant vert, non toxique et biosourcé, possède des propriétés physico-chimiques comparables à la NMP (Cf. Chapitre 3). Par conséquent, le Cyrène™ apparaît ici comme particulièrement intéressant pour le développement de membranes en PHA plus durables.

Les différentes membranes fabriquées dans cette partie sont référencées dans le Tableau 37.

**Tableau 37 : Références des membranes en P(3HB3HV) associées à la composition du collodion et aux conditions de fabrication. Les collodions sont préparés dans le Cyrène™ et les membranes sont fabriquées par NIPS-WIPS.**

Référence de la membrane	Concentration en P(3HB3HV) (m%)	Additif		Temps d'exposition sous hotte
		Nature	Concentration (m%)	
M-0				0
M-0.5				0,5 min
M-1.5	20	Aucun	/	1,5 min
M-2.5				2,5 min
M-5				5 min
M-1.5-5PVP17000	20	PVP 17 000 g.mol <sup>-1</sup>	5%	1,5 min
M-5-5PVP17000				5 min
M-1.5-5PEG200	20	PEG 200 g.mol <sup>-1</sup>	5%	1,5 min
M-5-5PEG200				5 min
M-1.5-5HBE	20	HBE	5%	1,5 min
M-5-5HBE				5 min
M-1.5-7PEG200	20		7%	
M-1.5-17/5PEG200	17	PEG 200 g.mol <sup>-1</sup>	5%	1,5 min
M-1.5-17/7PEG200	17		7%	
M-1.5-17/7PVP17000		PVP 17 000 g.mol <sup>-1</sup>		
M-1.5-17/7PVP30000	17	PVP 30 000 g.mol <sup>-1</sup>	7%	1,5 min
M-1.5-17/7PEG600		PEG 600 g.mol <sup>-1</sup>		

L'influence des conditions opératoires de l'inversion de phase a d'abord été étudiée avec un temps d'exposition sous hotte en amont du bain de coagulation compris entre 0 min et 5 min. Puis, de façon similaire à l'étude menée avec la NMP, l'effet de la concentration en polymère (17 m% et 20 m%) et de différents additifs porogènes, sur la microstructure membranaire, a été examiné. Des polyéthylènes glycols (PEG) et des polyvinylpyrrolidones (PVP) de différentes masses molaires ont été utilisés comme agents porogènes à hauteur de 5 m% ou 7 m% dans le collodion. Les masses molaires des PEG sont de 200 g.mol<sup>-1</sup> ou 600 g.mol<sup>-1</sup> et celles des PVP sont de 17 000 g.mol<sup>-1</sup> ou 30 000 g.mol<sup>-1</sup>. De l'huile de brocoli époxydée (HBE) (1 017 g.mol<sup>-1</sup>) a également été testée comme additif biosourcé.

La microstructure des membranes a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par mesure de la porosité globale par la méthode gravimétrique. Les propriétés mécaniques des membranes sont déterminées par des essais de traction uniaxiale. Dans le cas des membranes poreuses, la perméance à l'eau distillée est également déterminée.

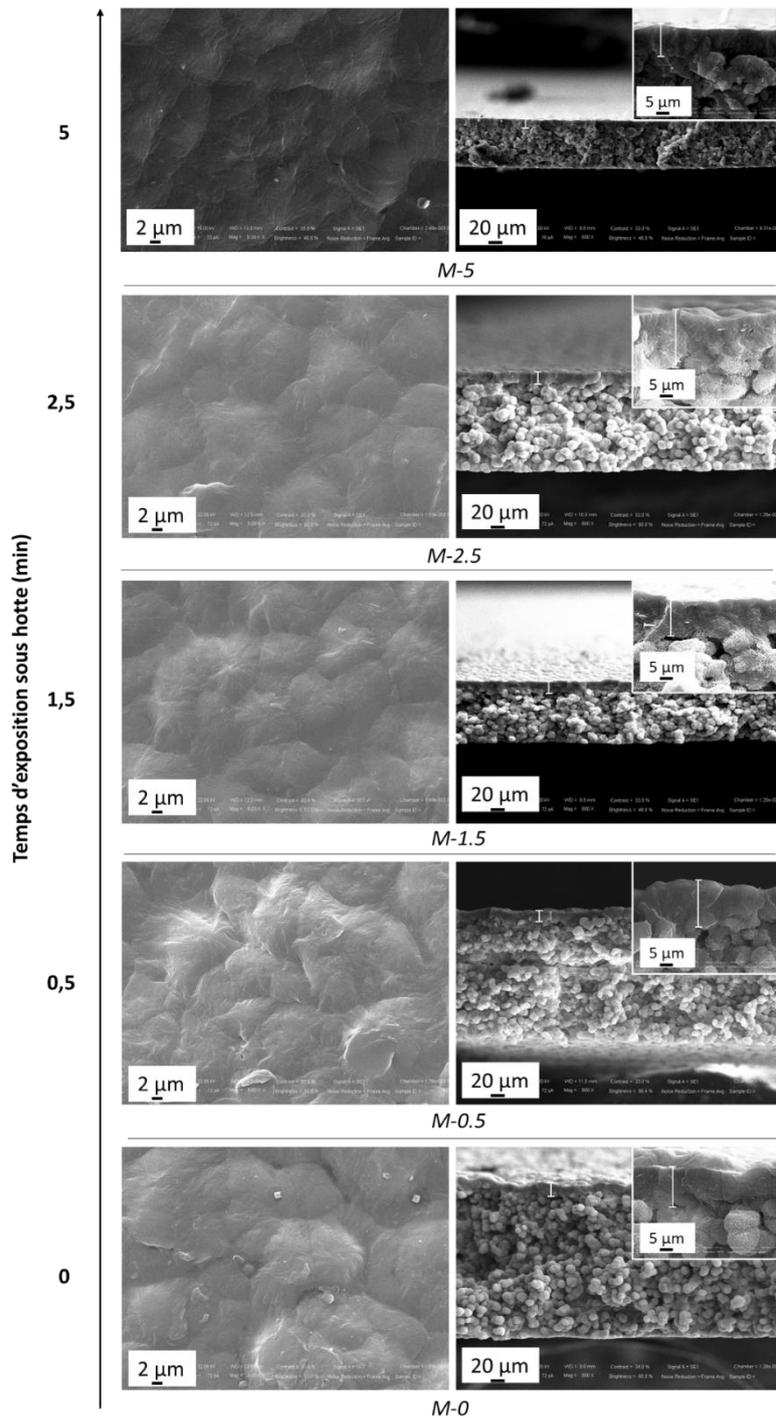
### V.2.1 Influence des paramètres du procédé

A l'image des membranes non supportées fabriquées par NIPS-WIPS avec la NMP, les membranes fabriquées avec le Cyrène™ ont également une tenue mécanique limitée. Cette fois ci, au lieu d'ajouter un support non tissé, une pré-étape d'évaporation partielle du solvant est ajoutée en amont du bain de coagulation dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques de la membrane. Pour induire cette

évaporation, la plaque de verre est chauffée à 140 °C et le collodion étalé est exposé sous hotte pendant un temps défini, compris entre 0 et 5 min, avant son immersion le bain de coagulation.

L'ajout d'une telle étape d'évaporation a notamment été utilisé par Lai et al. qui ont fabriqué des membranes en polyméthylpentène par le procédé NIPS-WIPS [379]. Les auteurs ont souligné l'importance de cette évaporation partielle, de 30 secondes dans leur cas, qui était nécessaire pour obtenir des membranes lisses et sans défauts.

La Figure 58 illustre donc les images MEB des membranes réalisées avec une concentration en polymère de 20 m%, sans additif et avec des temps d'exposition sous hotte qui varient de 0 à 5 min.



**Figure 58 : Images MEB des membranes préparées avec des temps variables d'exposition sous hotte avant le bain de coagulation. Concentration de 20 m% en P(3HB3HV). Surface de la membrane à gauche et coupe transversale à droite.**

Les images de surface ne montrent pas de pores visibles. Les structures transversales sont constituées d'une couche supérieure sans pores apparents, délimitée par le trait vertical blanc, et d'une sous couche sphérulitique. La membrane réalisée avec un temps d'exposition de 5 min, M-5, semble avoir une sous couche avec des sphérulites moins distincts et avec davantage de cohésions.

La formation de la couche sphérulitique peut être expliquée de la même manière que dans la partie précédente pour laquelle la NMP a été utilisée. Ici encore, le collodion subit, en plus de la pénétration

du non-solvant, un changement de température de 140 °C à 20 °C une fois dans le bain de coagulation. Comme précédemment, une inversion de phase par TIPS peut donc se produire menant à la formation de nodules sphérulitiques.

Lorsqu'un temps d'exposition sous la hotte est ajouté avant le bain de coagulation, deux phénomènes peuvent avoir lieu : une évaporation du solvant ou une inversion de phase par absorption de l'eau provenant de l'humidité de l'air (NIPS-VIPS). Le NIPS-VIPS implique une introduction du non-solvant (eau provenant d'humidité de l'air) au sein du film de collodion tandis que l'évaporation implique l'extraction du solvant (Cyrène™). Dans le cas du NIPS-VIPS, le système thermodynamique polymère/solvant/non-solvant est le même que par NIPS-WIPS mais l'échange de matière et la vitesse de démixtion sont plus lents (Cf. Chapitre 1). Le procédé NIPS-WIPS mène à la formation de structures poreuses [127,157]. A l'inverse, par évaporation du solvant et sans la présence d'un quelconque composé dans le collodion pouvant agir comme non-solvant, une simple structure dense est obtenue [157,172]. Si le NIPS-VIPS avait lieu pendant le temps d'exposition, une surface davantage poreuse serait obtenue tandis que par évaporation du solvant, la surface deviendrait moins poreuse. En réalité, les deux phénomènes peuvent se produire simultanément et la structure finale dépend de l'équilibre entre l'extraction du solvant par évaporation et l'absorption du non-solvant [154,156,157,166]. Par exemple, en diminuant l'humidité relative de l'air, la vitesse d'absorption de l'eau tend à diminuer par rapport à la vitesse d'évaporation du solvant et une structure plus dense est obtenue [156,157,166].

D'après les images MEB, en augmentant le temps d'exposition, la structure dense supérieure subsiste, ce qui suggère l'absence du procédé NIPS-VIPS. Pour plus de détails, le Tableau 38 décrit les épaisseurs caractéristiques de ces membranes ainsi que leurs porosités globales. Les épaisseurs ont été mesurées par analyse des images MEB. Les porosités globales ont été mesurées par la méthode gravimétrique.

**Tableau 38 : Caractéristiques des membranes en P(3HB3HV) fabriquées sans additifs et avec des temps d'exposition sous hotte variables.**

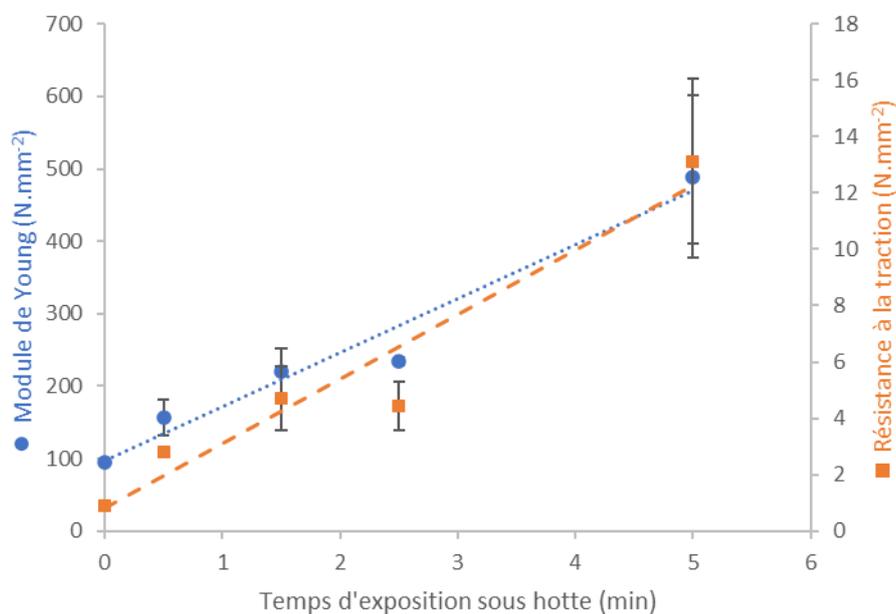
	M-0	M-0.5	M-1.5	M-2.5	M-5
Temps d'exposition (min)	0	0,5	1,5	2,5	5
Épaisseur de la membrane (µm)	239 ± 3	210 ± 4	94 ± 2	156 ± 2	72 ± 2
Épaisseur couche supérieure (µm)	15 ± 2	15 ± 2	15 ± 2	16 ± 3	11 ± 1
Porosité (%)	<i>Non mesurable Trop fragile</i>	<i>Non mesurable Trop fragile</i>	70 ± 1	67 ± 3	43 ± 2

Les épaisseurs des membranes sont comprises entre 72 µm, pour la membrane M-5, et 239 µm, pour la membrane M-0. L'épaisseur de la couche dense supérieure ne change pas pour des temps d'exposition compris entre 0 et 2,5 min (15 µm) et diminue légèrement à 11 µm pour un temps de 5 min. Les porosités globales n'ont pas pu être mesurées pour les membranes M-0 et M-0.5 car celles-ci étaient trop fragiles pour pouvoir être manipulées sans les casser. En revanche, les porosités des membranes M-1.5, M-2.5 et M-5 sont de 70 %, 67 % et 43 % respectivement.

L'évaporation du solvant est certainement en cause durant le temps d'exposition sous la hotte car la porosité globale de la membrane diminue avec l'augmentation de ce paramètre [379]. L'humidité relative, mesurée sous la hotte durant ces expériences, est d'environ 50 % mais ne pouvait pas être contrôlée. Ce taux d'humidité se situe dans la gamme des valeurs nécessaires pour pouvoir réaliser le procédé NIPS-VIPS [127,156]. Cependant, la température de la plaque en verre, et donc du film de collodion étalé, est plus élevée qu'habituellement (140°C contre environ 20°C [168,170,171]) ce qui a pour effet d'accroître la pression de vapeur saturante du solvant. Or, parce que la vitesse d'évaporation est proportionnelle à la pression de vapeur saturante [380], le solvant s'évapore plus

rapidement à chaud. Par exemple, en passant de 25 °C à 130 °C, la pression de vapeur saturante du Cyrène™ est multipliée par 360 et atteint 5,17 KPa [355]. Les membranes fabriquées par NIPS-VIPS sont généralement étalées à 25 °C et les solvant utilisés sont généralement la NMP, la DMF ou le DMAc [127]. Ces solvants ont des pressions de vapeur saturante respectives (à 25 °C) bien plus faibles puisqu'elles sont de 0,43 KPa, 0,40 KPa et 0,27 KPa respectivement. Parce que la vitesse d'évaporation est proportionnelle à la pression de vapeur saturante, dans le cas présent, l'évaporation du solvant devrait être 10 à 20 fois plus rapide que pour une membrane fabriquée à 25 °C avec la NMP. Par conséquent, l'évaporation du solvant peut effectivement prévaloir sur le procédé NIPS-VIPS dans ces conditions pendant l'exposition sous hotte.

Pour des temps d'exposition de 0 et 0,5 min, les membranes étaient très fragiles et leurs porosités ne pouvaient pas être mesurées, alors que les autres membranes se manipulaient plus facilement. Pour quantifier les variations des propriétés mécaniques observées qualitativement, des tests de traction uniaxiale ont été réalisés (Figure 59).



**Figure 59 : Influence du temps d'exposition sous hotte sur les propriétés mécaniques des membranes en P(3HB3HV).**

Le module de Young augmente progressivement avec le temps d'exposition, allant de 94 N.mm<sup>-2</sup>, pour la membrane M-0, à 490 N.mm<sup>-2</sup>, pour la membrane M-5. La résistance à la traction augmente de la même manière de 0,87 N.mm<sup>-2</sup>, pour la membrane M-0, à 13 N.mm<sup>-2</sup>, pour la membrane M-5. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour des membranes en PVDF car, avec ce matériau, la résistance à la traction varie, en fonction de la structure membranaire, entre 0,2 N.mm<sup>-2</sup> et 15 N.mm<sup>-2</sup> [111,171,176], et le module de Young entre 100 N.mm<sup>-2</sup> et 600 N.mm<sup>-2</sup> [134].

Les élongations à la rupture de ces membranes sont mentionnées dans le Tableau 39. Les valeurs sont de 1,3 %, 1,9 %, 2,0 %, 1,8 %, et 3,3 % pour des temps d'exposition sous hotte respectifs de 0 min, 0,5 min, 1,5 min, 2,5 min et 5 min. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues pour des membranes en PVDF ou Psf, qui se situent généralement entre 10 % et 500 % [111,134,150,168,176]. La faible élongation à la rupture est notamment liée aux propriétés du P(3HB3HV) utilisé, dont la teneur

cristalline de 60 % et la présence de régions amorphes rigides augmentent la fragilité de la membrane (Cf. Chapitre 1) [19,261].

**Tableau 39 : Elongation à la rupture des membranes en P(3HB3HV) fabriquées sans additifs et avec des temps d'exposition sous hotte variables.**

	M-0	M-0.5	M-1.5	M-2.5	M-5
Temps d'exposition (min)	0	0,5	1,5	2,5	5
Elongation à la rupture (%)	1,3 ± 0,4	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,3	1,8 ± 0,3	3,3 ± 0,6

L'influence sur les propriétés mécaniques est visible pour chaque intervalle de temps, indiquant ainsi que même entre 0 min et 0,5 min d'exposition, une évaporation partielle du solvant a lieu. Ces propriétés mécaniques sont finalement liées aux changements microstructuraux dont certains sont visibles avec les images MEB et les mesures de porosité. Par exemple, en augmentant le temps d'exposition de 2,5 min (M-2.5) à 5 min (M-5), les sphérulites semblent plus connectés les uns aux autres (Figure 58), ce qui conduit à une porosité diminuée de 67 % à 43 % (Tableau 38) et se répercute finalement sur une augmentation du module de Young ( $235 \text{ N.mm}^{-2}$  à  $490 \text{ N.mm}^{-2}$ ) (Figure 59), de la résistance à la traction ( $4,4 \text{ N.mm}^{-2}$  à  $13 \text{ N.mm}^{-2}$ ) (Figure 59), et de l'élongation à la rupture (1,8 % à 3,3 %) (Tableau 39). En effet, une structure moins poreuse conduit à une meilleure déformation plastique sous contrainte car le matériau est plus homogène, ce qui retarde le moment de rupture et augmente ses propriétés mécaniques [182].

Les membranes présentant des propriétés mécaniques jugées satisfaisantes, M-1.5, M-2.5 and M-5, ont été utilisées pour des tests de perméance à l'eau. Les membranes se sont montrées imperméables pour des pressions transmembranaires allant jusqu'à 2 bars. Dans le but de fabriquer des membranes perméables, l'effet d'additifs hydrophiles, potentiellement porogènes, a été étudié.

## V.2.2 Influence de la composition du collodion

### V.2.2.1 Nature de l'additif

Trois additifs, le poly(éthylène glycol)  $200 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG200), la polyvinylpyrrolidone  $17\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PVP17000) et l'huile de brocoli époxydée (HBE) sont ajoutés dans le collodion. Les PEG et PVP sont des additifs communs pour la fabrication de membranes et ont déjà été utilisés pour des membranes en PES fabriquées avec du Cyrène™ [137]. Ils agissent comme agents porogènes et hydrophilisants, ce qui permet d'augmenter la perméance des membranes [144,145,150,172,362–365,374]. L'HBE est biosourcée et issue d'un co-produit d'une entreprise agroalimentaire dont les insaturations sont époxydées [215]. Dans une étude réalisée au laboratoire, il a pu être démontré que cette huile présentait un effet plastifiant et stabilisant thermique sur le PHA [215].

La concentration en polymère dans le collodion est fixée à 20 m% et la concentration en additif est de 5 m%. De manière similaire aux membranes réalisées sans additif dans le collodion, l'influence du temps d'exposition a également été étudiée entre 1,5 min et 5 min. Les temps inférieurs à 1,5 n'ont pas été considérés en raison des mauvaises propriétés mécaniques qui en résultent. De plus, parce que les propriétés structurelles et mécaniques sont très proches pour les membranes fabriquées avec un temps d'exposition de 1,5 min et 2,5 min, seul le temps d'exposition de 1,5 min a été conservé. Les images MEB de ces membranes fabriquées avec additifs sont présentées sur la Figure 60.

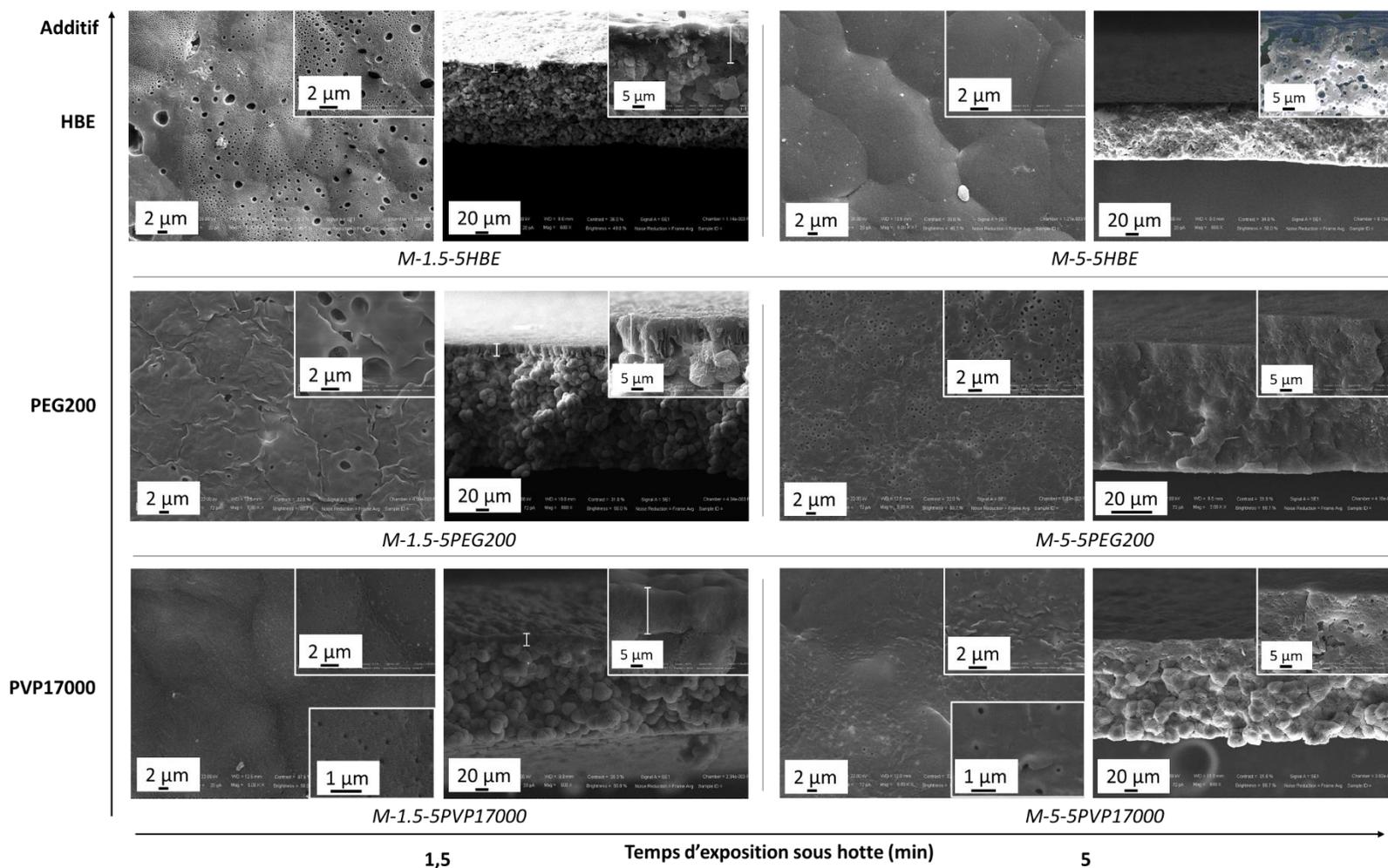


Figure 60 : Images MEB des membranes en P(3HB3HV) préparées avec différents additifs au sein du collodion et avec différents temps d'exposition sous hotte avant le bain de coagulation. L'additif est soit de la PVP17000, soit du PEG200, soit de l'HBE. La concentration en additif est de 5 m%. La concentration en polymère est de 20 m%. Images de surface à gauche et vues en coupe à droite.

Les 3 membranes fabriquées avec un temps d'exposition sous hotte de 1,5 min, M-1.5-5PVP17000, M-1.5-5PEG200, M-1.5-5HBE, ont des surfaces poreuses. Il y a donc bien un effet porogène de la part de ces trois additifs. La taille des pores visibles au MEB de la membrane M-1.5-5PEG200 est inférieure à celle des deux autres membranes. Les coupes transversales montrent une sous couche sphérulitique pour ces trois différentes membranes. Cependant, la membrane réalisée avec du PEG200 a des macrovides en doigts de gant à proximité de la surface alors que les deux autres ont une couche plus compacte et sans macrovides. Parmi les trois additifs, le PEG200 est celui avec la masse molaire la plus faible ( $200 \text{ g.mol}^{-1}$ ) car celles de l'HBE et de la PVP17000 sont respectivement de  $1017 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $17000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Or, la viscosité du collodion augmente généralement avec l'augmentation de la masse molaire de l'additif [359,370]. Le collodion contenant du PEG200 est donc probablement moins visqueux que les deux autres, ce qui favorise une démixtion L-L rapide et la formation de macrovides [132].

Encore une fois, une différence notable est observée lorsque le temps d'exposition passe de 1,5 min à 5 min. Pour les membranes exposées 5 min sous la hotte, des pores sont visibles en surface seulement pour les membranes M-5-5PVP17000 et M-5-5PEG200. Les coupes transversales sont sans sphérulites et symétriques pour les membranes M-5-5PEG200 et M-5-5HBE. La membrane M-5-5PVP17000 est asymétrique avec une couche faite de sphérulites beaucoup plus compacts que ceux observés pour les membranes réalisées avec un temps d'exposition sous hotte de 1,5 min.

La principale différence par rapport aux membranes fabriquées sans additif (Figure 58), est la présence de pores visibles à la surface pour toutes les membranes, à l'exception de la membrane M-5-5HBE. En effet, les additifs peuvent être considérés comme des non-solvants au sein du collodion, qui, lorsque le solvant s'évapore pendant l'exposition sous la hotte, peuvent engendrer une inversion de phase entre une phase riche en polymère et une phase riche en additif [155,172–174]. Dans ce cas, cette étape s'apparente à un procédé EIPS et des pores peuvent alors se former.

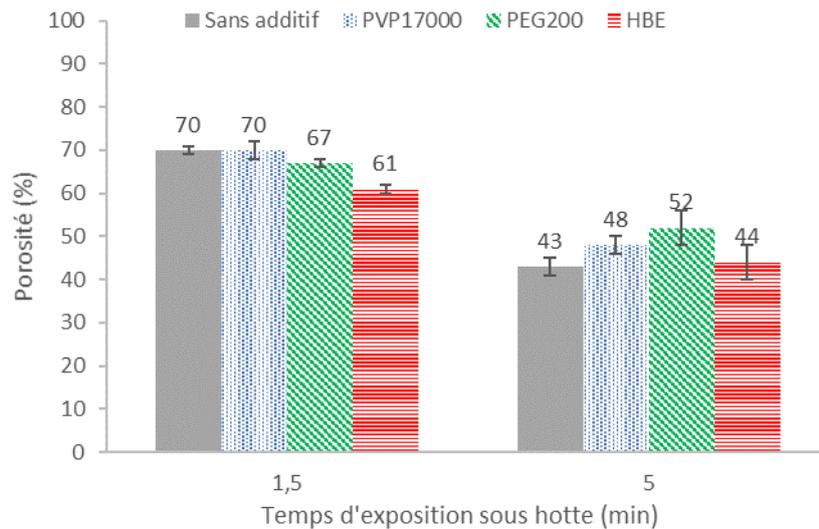
Le Tableau 40 décrit plus en détail les caractéristiques structurelles de ces membranes fabriquées avec additifs.

**Tableau 40 : Caractéristiques des membranes en P(3HB3HV) fabriquées avec différents temps d'exposition sous hotte et avec du PEG200, de la PVP17000 ou de l'HBE.**

	M-1.5- 5PVP17000	M-1.5- 5PEG200	M-1.5- 5HBE	M-5- 5PVP17000	M-5- 5PEG200	M-5- 5HBE
Temps d'exposition sous hotte	1,5 min	1,5 min	1,5 min	5 min	5 min	5 min
Additif	PVP17000	PEG200	HBE	PVP17000	PEG200	HBE
Épaisseur de la membrane ( $\mu\text{m}$ )	$160 \pm 14$	$201 \pm 5$	$131 \pm 3$	$156 \pm 7$	$62 \pm 1$	$97 \pm 2$
Épaisseur couche supérieure ( $\mu\text{m}$ )	$24 \pm 2$	$17 \pm 4$	$20 \pm 4$	/	/	/
Porosité (%)	$70 \pm 2$	$67 \pm 1$	$61 \pm 1$	$48 \pm 2$	$52 \pm 4$	$44 \pm 4$

L'épaisseur des membranes varie de  $62 \mu\text{m}$ , pour la membrane M-5-5PEG200, à  $201 \mu\text{m}$ , pour la membrane M-1.5-5PEG200. L'épaisseur de la couche supérieure non sphérulitique est mesurée pour les membranes M-1.5-5PVP17000, M-1.5-5PEG200, M-1.5-5HBE et sont de  $24 \mu\text{m}$ ,  $17 \mu\text{m}$  et  $20 \mu\text{m}$  respectivement. La porosité globale des membranes est entre  $61 \%$  et  $70 \%$  pour les membranes fabriquées avec un temps d'exposition de 1,5 min sous la hotte mais diminue entre  $44 \%$  et  $52 \%$  pour les membranes fabriquées avec un temps d'exposition de 5 min.

La Figure 61 met en évidence la diminution de la porosité avec l'augmentation du temps d'évaporation sous la hotte, quelle que soit la composition du collodion initial. Alors que 1,5 min d'évaporation en amont du bain de coagulation mène à des membranes de porosités comprises entre 61 % et 70 %, 5 min d'évaporation diminue cette gamme de porosité entre 43 % et 52 %. Bien que les trois additifs tendent à créer des pores en surface (Figure 60), cela ne semble pas impacter la porosité globale car, pour un même temps d'évaporation sous la hotte, les membranes fabriquées avec additifs ont des porosités similaires à la membranes fabriquée sans additif. Par conséquent, il semblerait que la porosité globale de la membrane dépende davantage de la pré-étape d'évaporation que de la présence des additifs.



**Figure 61 : Porosités des membranes en P(3HB3HV) réalisées par NIPS-WIPS avec le Cyrène™ et différents additifs, en fonction du temps d'exposition sous la hotte. Concentration en polymère de 20 m%. Concentration en additif de 5 m%.**

Après avoir réalisé des tests de perméance, seule la membrane M-1.5-5PEG200 s'est avérée être perméable à l'eau. La valeur mesurée est de  $246 \pm 198 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . Cette membrane perméable est celle qui combine de larges pores de surface (Figure 60) et une porosité importante (67 %) (Tableau 40). La non perméance des autres membranes laisse suggérer que leurs pores de surface ne sont pas débouchant. Si cette valeur de  $246 \pm 198 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  correspond à ce qui est attendu pour une membrane de MF (50 à  $10\,000 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  [1,43,360,361]), elle est ici très variable. De plus, des tests de rétention seraient nécessaires pour confirmer une application potentielle en MF.

#### *V.2.2.2 Influence de la concentration en polymère et en additifs.*

Pour continuer à étudier l'influence de la composition du collodion sur les propriétés de la membrane fabriquée par NIPS-WIPS avec le Cyrène™, plusieurs concentrations en polymère et en additif ont été comparées. Le temps d'exposition est ici fixé à 1,5 min et le PEG200 est utilisé comme agent porogène. La Figure 62 représente les images MEB des membranes élaborées à partir de collodions avec 17 m% ou 20 m% de P(3HB3HV) et 5 m% ou 7 m% de PEG200.

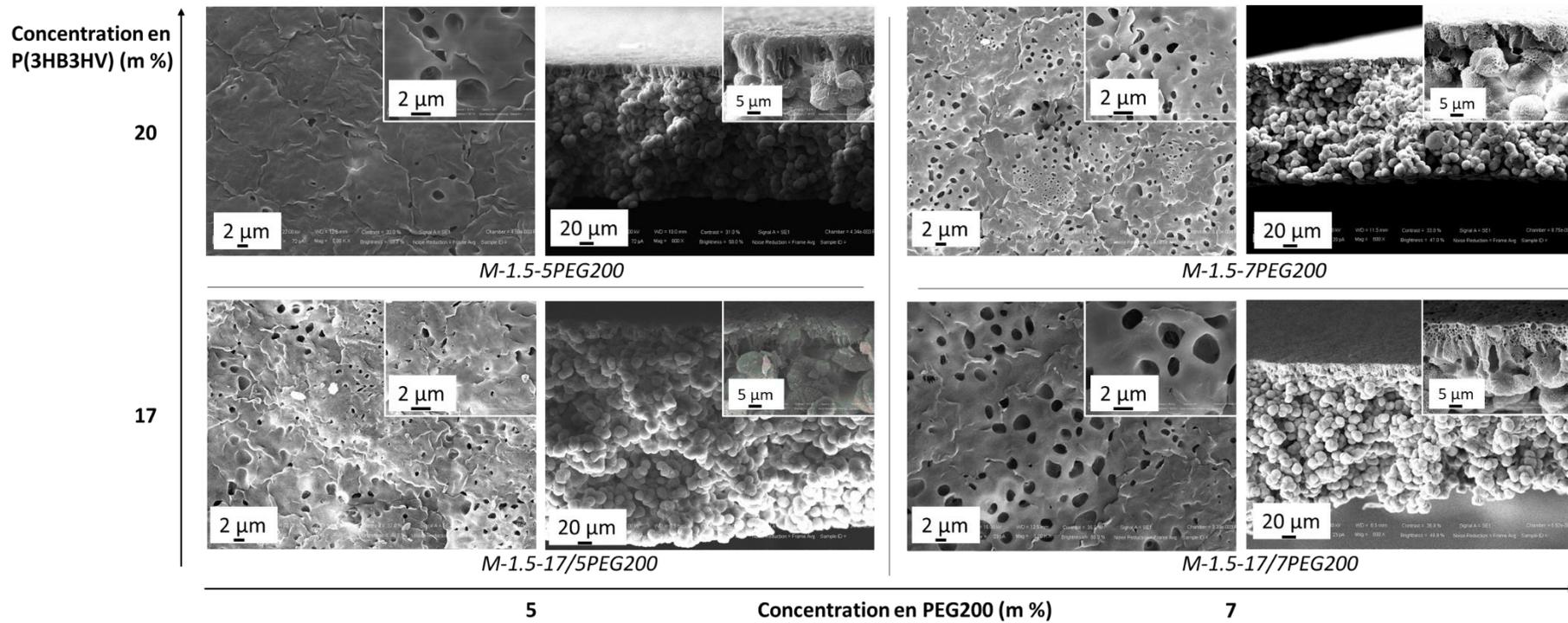


Figure 62 : Images MEB des membranes en P(3HB3HV) fabriquées avec du PEG200 et des concentrations variables. Le temps d'exposition sous la hotte est de 1,5 min. Images de surface à gauche et vues en coupe à droite.

Chacune de ces membranes montrent des pores en surface. Les coupes transversales asymétriques sont composées d'une partie inférieure sphérulitique et d'une partie supérieure soit alvéolaire soit avec des doigts de gant. Des macrovides sont légèrement visibles pour la membrane M-1.5-5PEG200 tandis que la couche supérieure des autres membranes est plutôt alvéolaire.

Lorsque la concentration en PEG200 augmente de 5 m% à 7 m%, pour la membrane M-1.5-5PEG200 en comparaison avec la membrane M-1.5-7PEG200 et pour la membrane M-1.5-17/5PEG200 en comparaison avec la membrane M-1.5-17/7PEG200, la taille et le nombre de pores en surface semble augmenter. De même, lorsque la concentration en P(3HB3HV) diminue de 20 m% à 17 m%, pour la membrane M-1.5-5PEG200 en comparaison avec la membrane M-1.5-17/5PEG200 et pour la membrane M-1.5-7PEG200 en comparaison avec la membrane M-1.5-17/7PEG200, la taille et le nombre de pores en surface semble également augmenter. Cela s'accorde avec ce qui a été rapporté dans la littérature [155,173,174]. En effet, pendant l'évaporation partielle du solvant, une plus grande concentration en additif engendre un plus grand volume de la phase riche en additif et donc plus de pores.

Le Tableau 41 caractérise les épaisseurs, porosités globales et perméances de ces 4 membranes.

**Tableau 41 : Caractéristiques des membranes en P(3HB3HV) additivées avec du PEG200 et des concentrations variables. Le temps d'exposition sous la hotte est de 1,5 min.**

	M-1.5-5PEG200	M-1.5-7PEG200	M-1.5-17/5PEG200	M-1.5-17/7PEG200
Concentration en P(3HB3HV)	20 m%	20 m%	17 m%	17 m%
Concentration en PEG200	5 m%	7 m%	5 m%	7 m%
Épaisseur membrane ( $\mu\text{m}$ )	201 $\pm$ 5	183 $\pm$ 5	323 $\pm$ 9	204 $\pm$ 21
Épaisseur couche supérieure ( $\mu\text{m}$ )	17 $\pm$ 4	14 $\pm$ 5	17 $\pm$ 3	15 $\pm$ 3
Porosité (%)	67 $\pm$ 1	63 $\pm$ 2	74 $\pm$ 4	72 $\pm$ 1
Perméance ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ )	246 $\pm$ 198	12 $\pm$ 7	76 $\pm$ 21	21 $\pm$ 5

L'épaisseur totale de la membrane varie entre 201  $\mu\text{m}$  (M-1.5-5PEG200) et 323  $\mu\text{m}$  (M-1.5-17/5PEG200). Les épaisseurs de la couche supérieure non sphérulitique sont très similaires entre elles et varient entre 14  $\mu\text{m}$  (M-1.5-7PEG200) et 17  $\mu\text{m}$  (M-1.5-5PEG200 et M-1.5-17/5PEG200).

En accord avec l'analyse des images MEB de surface (Figure 62), la porosité globale de la membrane augmente lorsque la concentration en polymère diminue. Ainsi, en diminuant la concentration en P(3HB3HV) de 20 m% à 17 m%, la porosité passe de 67 % à 74 % pour les membranes réalisées avec 5 m% de PEG200 (M-1.5-5PEG200 et M-1.5-17/5PEG200), et de 63 % à 72 % pour les membranes réalisées avec 7 m% de PEG200 (M-1.5-7PEG200 et M-1.5-17/7PEG200). Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus pour des membranes en PVDF ou AC [134,142].

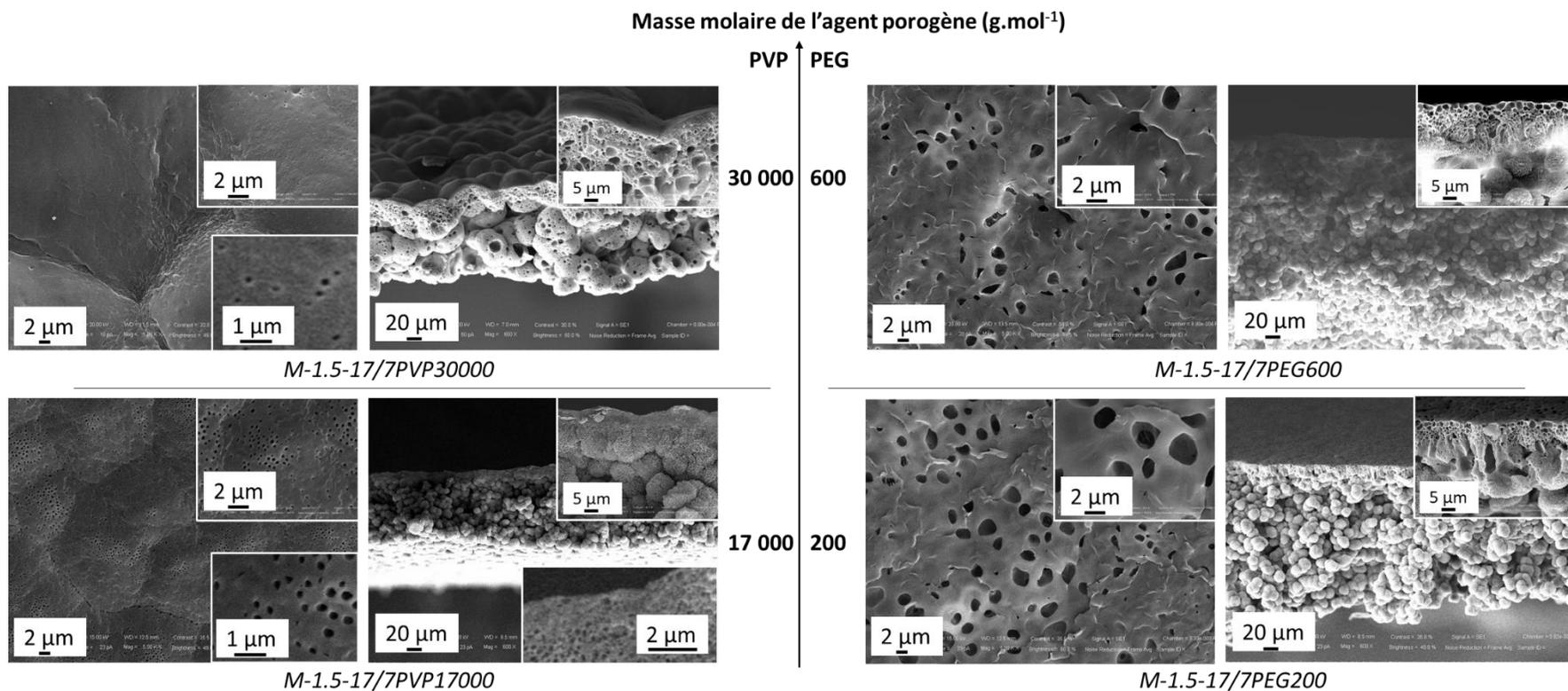
En revanche, à l'inverse de ce qui est observé sur les images MEB de surface (Figure 62), lorsque la concentration en additif augmente de 5 m% à 7 m%, la porosité globale ne varie pas significativement. Ainsi, la porosité globale est de 67  $\pm$  1 % (M-1.5-5PEG200) et 63  $\pm$  2 % (M-1.5-7PEG200) pour une concentration en polymère fixée à 20 m%, et de 74  $\pm$  4 % (M-1.5-17/5PEG200) et 72  $\pm$  1 % (M-1.5-17/7PEG200) pour une concentration en polymère fixée à 17 m%. En général, l'augmentation de la concentration d'un tel additif tend à augmenter la porosité globale de la membrane [111,150]. Cependant, comme décrit dans le Chapitre 1, ces additifs peuvent avoir un effet contraire sur la porosité lorsqu'ils augmentent la viscosité du collodion [148,149]. Ainsi, il est probable qu'entre 5 m% et 7 m% de PEG200, la formation de la porosité interne de la membrane soit inhibée à cause d'une

augmentation potentielle de la viscosité. Néanmoins, davantage de caractérisations liées à la vitesse de démixtion seraient nécessaires pour pouvoir expliquer ce phénomène.

Contrairement aux membranes précédentes fabriquées avec de l'HBE ou de la PVP17000 (Figure 60 et Tableau 40), ces 4 membranes, fabriquées avec du PEG200 comme agent porogène, sont perméables à l'eau. Les perméances sont de  $246 \pm 198 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ,  $12 \pm 7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ,  $76 \pm 21 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  et  $21 \pm 5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  pour les membranes respectives M-1.5-5PEG200, M-1.5-7PEG200, M-1.5-17/5PEG200 et M-1.5-17/7PEG200. La membrane M-1.5-5PEG200 a une valeur de perméance plus importante que les autres membranes mais son écart type est particulièrement grand ( $198 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ), ce qui peut indiquer des hétérogénéités structurelles au sein de cette membrane.

#### V.2.2.3 Rôle des masses molaires

Enfin, les effets des masses molaires du PEG et de la PVP sur les propriétés des membranes ont également été étudiés. De par son effet sur la cinétique et la thermodynamique de démixtion, la masse molaire de l'additif influence généralement la microstructure membranaire [144,145,150,151,363] (Cf. Chapitre 1). Augmenter sa masse molaire peut par exemple augmenter la porosité [144,145,150,363], changer la forme des macrovides [363] ou empêcher la formation de es macrovides [144,151]. Ici, la concentration en P(3HB3HV) est fixée à 17 m% et celle en additif à 7 m%. Le temps d'exposition sous hotte est de 1,5 min. Seules les masses molaires des additifs varient. Pour la PVP, une masse molaire de  $17\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PVP17000) et une de  $30\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PVP30000) est utilisée. Pour le PEG, la masse molaire est soit de  $200 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG200) soit de  $600 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEG600). Les images MEB de ces 4 membranes sont représentées sur la Figure 63.



**Figure 63 :** Images MEB des membranes en P(3HB3HV) fabriquées avec des PEG et PVP de différentes masses molaires. Le temps d'exposition sous la hotte est de 1,5 min. Concentration en polymère de 17 m%. Concentration en additif de 7 m%. Images de surface à gauche et vues en coupe à droite.

Ces membranes ont des pores visibles en surface. Cependant, leurs tailles sont bien inférieures pour les membranes fabriquées à partir de la PVP par rapport à celles fabriquées avec du PEG. Cela avait également été observé sur la Figure 60 pour les membranes fabriquées avec de la PVP17000 et du PEG200 mais avec d'autres concentrations. La taille des pores tend aussi à diminuer lorsque la masse molaire du PEG augmente de 200 g.mol<sup>-1</sup> à 600 g.mol<sup>-1</sup> ou que celle de la PVP passe de 17 000 g.mol<sup>-1</sup> à 30 000 g.mol<sup>-1</sup>. En effet, les membranes M-1.5-17/7PVP30000 et M-1.5-17/7PEG600 ont des pores plus petits que les membranes respectives M-1.5-17/7PVP17000 et M-1.5-17/7PEG200.

Au niveau des structures transversales, toutes ces membranes sont asymétriques avec une couche supérieure cellulaire et une couche inférieure sphérulitique. Cependant, les pores de la couche cellulaire sont plus petits pour les membranes réalisées avec de la PVP (M-1.5-17/7PVP30000 et M-1.5-17/7PVP17000) plutôt qu'avec du PEG (M-1.5-17/7PEG600 et M-1.5-17/7PEG200). Enfin, Pour les membranes réalisées avec de la PVP, la PVP30000 mène à des pores de la couche supérieure et à des sphérulites de la couche inférieure plus gros que la PVP17000.

Le Tableau 42 caractérise les épaisseurs, porosités globales et perméances de ces membranes.

**Tableau 42 : Caractéristiques des membranes en P(3HB3HV) additivées avec des PEG et PVP de différentes masses molaires. Le temps d'exposition sous la hotte est de 1,5 min. Concentration en polymère de 17 m%. Concentration en additif de 7 m%.**

	M-1.5- 17/7PVP17000	M-1.5- 17/7PVP30000	M-1.5- 17/7PEG200	M-1.5- 17/7PEG600
Nature de l'additif	PVP	PVP	PEG	PEG
Masse molaire de l'additif (g.mol <sup>-1</sup> )	17 000	30 000	200	600
Épaisseur membrane (µm)	112 ± 8	126 ± 14	204 ± 21	211 ± 10
Épaisseur couche supérieure (µm)	14 ± 2	32 ± 5	15 ± 3	14 ± 1
Porosité (%)	77 ± 1	56 ± 3	72 ± 1	73 ± 1
Perméance (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )	37 ± 12	350 ± 93	21 ± 5	<i>Non mesurable Trop fragile</i>

Les épaisseurs de ces membranes varient entre 112 µm (M-1.5-17/7PVP17000) et 211 µm (M-1.5-17/7PEG600). La couche supérieure cellulaire est d'environ 15 µm pour les membranes M-1.5-17/7PVP17000, M-1.5-17/7PEG200 et M-1.5-17/7PEG600 mais est deux fois plus grande (32 µm) pour la membrane M-1.5-17/7PVP30000. La porosité globale de la membrane diminue de 77 % à 56 % lorsque la PVP augmente de 17 000 g.mol<sup>-1</sup> à 30 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour les membranes fabriquées avec du PEG, la porosité ne change pas avec la masse molaire et vaut 72 % pour la membrane M-1.5-17/7PEG200 et 73 % pour la membrane M-1.5-17/7PEG600.

L'augmentation de la masse molaire du PEG ou de la PVP tend donc à diminuer la taille des pores en surface (Figure 63) ou la porosité globale de la membrane (Tableau 42). La diminution de la taille des pores avec l'augmentation de la masse molaire de la PVP a déjà pu être observée, notamment dans le cas de membranes en PSf [144]. Ce phénomène est probablement dû à une démixtion plus lente et une inhibition de la formation des pores lorsque la viscosité augmente avec la masse molaire de l'additif [359,370]. De plus, les additifs de faible masse molaire, stériquement moins encombrés, sont davantage sujet à l'exsudation du P(3HB3HV), ce qui favorise par là-même occasion une porosité plus grande [370].

De manière surprenante, la perméance à l'eau de la membrane augmente de 37 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> à 350 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> lorsque la masse molaire de la PVP augmente de 17 000 g.mol<sup>-1</sup> à 30 000 g.mol<sup>-1</sup>, alors que la porosité globale diminue de 77 % à 56 %. La membrane M-1.5-17/7PEG200 à quant à elle une

perméance de  $21 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  tandis que la membrane M-1.5-17/7PEG600 était trop fragile pour que sa perméance puisse être mesurée. En effet, il a été observé qu'augmenter la concentration et la masse molaire des additifs tend à augmenter les hétérogénéités et les défauts dans la membrane. Une diminution de la solubilité des additifs dans le solvant (Cyrène™), en fonction de l'augmentation de ces paramètres, pourrait en être la cause [381].

Encore une fois, des tests de rétention sont nécessaires pour venir compléter ces valeurs de perméance et confirmer le potentiel en MF de telles membranes. Faute de temps, ces membranes n'ont pas pu être davantage caractérisées au travers de tests de rétention comme cela a été fait pour les membranes synthétisées par EIPS ou pour celles fabriquées en utilisant la NMP comme solvant.

### V.3 Conclusion

Ce chapitre visait à fabriquer des membranes en PHA par le procédé d'inversion de phase NIPS-WIPS qui, d'un point de vue industriel, s'avère plus envisageable que le procédé EIPS avec le chloroforme. Pour cela, deux solvants de mise en œuvre ont été utilisés, la NMP et un solvant vert, le Cyrène™.

Dans le cas de la NMP, l'influence de la concentration en polymère sur la microstructure a d'abord été étudiée et des membranes de structures asymétriques avec des surfaces poreuses ont été obtenues. La taille des macrovides augmente avec la concentration en PHA dans le collodion. Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques de la structure, les membranes ont ensuite été réalisées sur un support non tissé en PP/PE. La présence de ce dernier tend à former des structures bi-continues. L'influence de la concentration en PHA a de nouveau été étudiée avec le support et la membrane la plus perméable a été fabriquées avec 25 m% en P(3HB3HV). Les microstructures ont ensuite été modifiées en ajoutant des agents porogènes et hydrophilisants et des structures asymétriques et symétriques ont été obtenues. Les structures asymétriques sont favorisées pour les faibles concentrations en PEG300 et EG (1 m%), tandis que les structures symétriques sont favorisées pour les concentrations plus élevées de 2 m% et 5 m%. Les taux de rétention des membranes, pour une argile en suspension (0,65 µm), sont compris entre 80 % et 90 %. La perméance à l'eau est, quant à elle, dépendante de la microstructure et les valeurs les plus grandes sont obtenues pour les membranes réalisées avec 1 m% de PEG300 et EG (135 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> et 480 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>). Cette amélioration de la perméance est notamment liée à la présence des macrovides.

Dans le cas de l'utilisation du Cyrène™ comme solvant vert alternatif à la NMP, des membranes asymétriques avec une sous couche sphérolitique ont été obtenues. L'ajout d'une pré-étape d'évaporation en amont du bain de coagulation s'avère être une méthode efficace pour améliorer les propriétés mécaniques de la membrane dont le module de Young, la résistance à la traction et l'élongation à la rupture. Ensuite, l'effet de la composition du collodion sur les propriétés structurelles des membranes a été étudié en ajoutant des additifs tels que la PVP, le PEG et de l'HBE. L'influence des concentrations en polymère et en additifs ainsi que celle de la masse molaire de la PVP et du PEG a été étudiée. Chacun de ces additifs permet d'augmenter la porosité en surface de la membrane. Cependant, les PVP utilisées dans cette étude (PVP17000 et PVP30000) forment des pores plus petits que ceux observés avec les PEG (PEG200 et PEG600). L'augmentation de la masse molaire de l'additif tend à diminuer la taille des pores en surface ainsi que la porosité globale de la membrane. La porosité globale de la membrane augmente avec la diminution de la concentration en polymère (20 m% à 17 m%) mais diminue avec l'augmentation de la concentration en PEG200 (5m% à 7 m%). La porosité globale de la membrane est principalement dépendante du temps de la pré-étape d'évaporation. Ainsi, la plupart des membranes obtenues avec un temps d'exposition sous hotte de 1,5 min ont des porosités comprises entre 60 % et 80 %. Par conséquent, l'ajout des additifs permet notamment d'obtenir des membranes perméables à l'eau liquide, ce qui n'était pas le cas sans eux.

Finalement, cette étude montre qu'il est possible de fabriquer des membranes en PHA via une technique d'inversion de phase couramment utilisée pour la fabrication de membrane comme le NIPS-WIPS. Un solvant vert peut même être utilisé pour fabriquer de telles membranes, ce qui est en adéquation avec l'usage du PHA comme biopolymère pour la matrice membranaire. Les différents paramètres de fabrication étudiés ont permis d'ajuster les propriétés mécaniques des membranes, leurs microstructures et leurs performances. Enfin, si les performances mesurées démontrent un certain potentiel pour des applications en MF, notamment pour les membranes fabriquées avec la NMP, de plus amples tests de rétention seront, entre autres, nécessaires pour véritablement envisager l'utilisation réelle de telles membranes.



## VI Potentiel des membranes en PHA



Alors que les deux chapitres précédents ont permis de développer la mise en œuvre des membranes en PHA grâce aux procédés EIPS, NIPS-WIPS et même TIPS, ce dernier chapitre a pour but de synthétiser l'étendue des propriétés et performances membranaires pouvant être obtenues avec ces techniques. A la suite de cette rapide synthèse, des éléments de réponse sont apportés sur la stabilité des membranes en milieux aqueux et leur valorisation pour des applications en pervaporation.

### VI.1 Comparatif des techniques de mise en œuvre des membranes en PHA

Trois techniques de mise en œuvre ont été utilisées pour la fabrication de membranes en P(3HB3HV) : l'inversion de phase par EIPS, par NIPS-WIPS et par TIPS. Pour ces techniques, l'influence de différents paramètres de fabrication a été étudiée, incluant les concentrations en polymère et en additifs, la masse molaire et la nature de ces additifs, l'ajout d'un support non tissé, la nature du solvant ou encore l'ajout d'une étape d'évaporation en amont du bain de coagulation pour le procédé NIPS-WIPS. Chacun de ces paramètres de fabrication modifie, à sa manière et en fonction de la technique d'inversion de phase utilisée, les propriétés structurales et les performances de la membrane. Le Tableau 43 résume les propriétés des membranes qui peuvent être obtenues par chacune des différentes techniques de mise en œuvre.

**Tableau 43 : Synthèse des procédés et paramètres étudiés pendant ces travaux de thèse pour la fabrication de membranes en P(3HB3HV) aux structures et performances contrôlées.**

Procédé de mise en Œuvre	Paramètres étudiés	Type de morphologie membranaire	Caractérisations structurelles	Performances
EIPS avec chloroforme comme solvant.	Concentration en polymère [P(3HB3HV)] = 10 m% ; 15 m%	Symétrique poreuse	↗ [P(3HB3HV)] : ↘ porosité globale de 9,0 % à 5,0 % et ↗ épaisseur de la membrane de 18 µm à 22 µm	[P(3HB3HV)] = 10 m% : Rétention de 95 % en bactéries <i>E. Coli</i> (1-3 µm)  ↗ [P(3HB3HV)] : ↘ $L_p$ de 4,2 à 0,2 L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup>
	Concentration et masse molaire de la PVP comme additif  M <sub>w</sub> = 10 000 g.mol <sup>-1</sup> ; 40 000 g.mol <sup>-1</sup>  [PVP] = 2 m% ; 5 m%	Symétrique bicontinue	Taille moyenne des pores entre 0,53 µm et 0,89 µm  ↗ M <sub>w</sub> ou ↗ [PVP] : ↗ porosité. Entre 15,9 % et 26,1 %  ↗ [PVP] : ↗ épaisseur. Entre 24 µm et 36 µm	Rétention en bactéries <i>E. Coli</i> (1-3 µm) entre 98,59 % et 99,98 %  ↗ M <sub>w</sub> : ↗ $L_p$ ; 4,0 – 11,9 L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup>
	Masse molaire du PEG comme additif  M <sub>w</sub> = 300 g.mol <sup>-1</sup> – 35 000 g.mol <sup>-1</sup> ([PEG] = 2 m%)	Symétrique peu poreuse avec PEG300 Symétrique bicontinue avec PEG8000 et PEG35000	M <sub>w</sub> = 300 g.mol <sup>-1</sup> – 4 000 g.mol <sup>-1</sup> : ↘ porosité. Entre 4,2 % et 8,1 %  M <sub>w</sub> = 8 000 g.mol <sup>-1</sup> – 35 000 g.mol <sup>-1</sup> : ↗ porosité. Entre 17,1 % et 37,4 %	<i>Non déterminées</i>
	Concentration du PEG comme additif  [PEG] = 2 m% ; 5 m% (M <sub>w</sub> = 8 000 g.mol <sup>-1</sup> ; 35 000 g.mol <sup>-1</sup> )		↗ [PEG] : ↗ épaisseur de la membrane de 26 µm à 42 µm ↗ porosité ↗ taille moyenne des pores. Entre 0,26 µm et 0,59 µm	Rétention en bactéries <i>E. Coli</i> (1-3 µm) entre 98,88 % et 99,98 %  ↗ [PEG] : ↗ $L_p$ ; 1,8 – 210 L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup>
NIPS-WIPS avec la NMP comme solvant.	Concentration en polymère [P(3HB3HV)] = 10 m% – 30 m%	Membranes asymétriques avec surface poreuse, macrovides en doigts de gant sur la coupe supérieure	↗ [P(3HB3HV)] : ↗ épaisseur de la membrane de 77 µm à 130 µm et ↘ porosité de surface. Entre 2,9 % et 16,9 % et Formation de nodules sphérolitiques sur la partie transversale inférieure	<i>Non mesurées. Membranes trop fragiles.</i>

Procédé de mise en Œuvre	Paramètres étudiés	Type de morphologie membranaire	Caractérisations structurales	Performances
	Ajout d'un support non tissé en fibres de PP/PE. Membranes supportées.	Surfaces poreuses. Couche active poreuse symétrique.	Amélioration de la tenue mécanique de la membrane grâce au support	[P(3HB3HV)] = 25 m% : Rétention de 83,8 % des particules de kaolin (0,65 µm)
	Concentration en polymère pour membranes supportées.  [P(3HB3HV)] = 25 m% ; 30 m%		↗ [P(3HB3HV)] : ↘ porosité globale (couche active) de 41 % à 25 % et ↘ épaisseur de la couche active de 79 µm à 25 µm	↗ [P(3HB3HV)] : ↘ $L_p$ ; 29,2 – 2,5 L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup>
	Concentration en EG et PEG300 comme additif pour membranes supportées  [EG] = 1 m% ; 2 m% ; 5 m%  [PEG300] = 1 m% ; 2 m%	[EG] ou [PEG300] = 1 m% : Surface poreuse. Couche active asymétrique avec macrovides en doigts de gants sur la partie supérieure.  [EG] ou [PEG300] = 2 m% ou 5 m% : Surfaces poreuses. Couche active poreuse symétrique.	Porosité globale (couche active) de 42 % ou 43 %	Rétention des particules de kaolin (0,65 µm) située entre 80 % et 90 %  $L_p$ entre 27 et 480 L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup>
NIPS-WIPS avec le Cyrène™ comme solvant.	Ajout et temps d'une pré-étape d'évaporation ( $t_{\text{évap}}$ )  $t_{\text{évap}} = 0 - 5$ min	Asymétrique avec une couche supérieure dense et une couche inférieure sphérulitique	↗ $t_{\text{évap}}$ : ↗ module de Young de 94 N.mm <sup>-2</sup> à 490 N.mm <sup>-2</sup> et ↗ résistance à la traction de 0,9 N.mm <sup>-2</sup> à 13 N.mm <sup>-2</sup> et ↘ porosité globale. Entre 70 % et 43 %  Elongation à la rupture entre 1,3 % et 3,3 %	Membranes non perméables à l'eau
	Nature de l'additif  PEG200 – PVP17000 – HBE (5 m%)	Asymétrique avec une couche supérieure poreuse et une couche inférieure sphérulitique	Formation de pores en surface  Porosité globale entre 70 % et 61 %	Membrane avec PEG200 est la seule perméable à l'eau : $L_p = 246$ L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup>
	Concentration en polymère et en additif  [P(3HB3HV)] = 17 m% ; 20 m%		Porosité globale entre 74 % et 63 %  ↗ [P(3HB3HV)] : ↘ porosité globale	Membranes perméables à l'eau $L_p$ entre 12 et 246 L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup>

Procédé de mise en Œuvre	Paramètres étudiés	Type de morphologie membranaire	Caractérisations structurelles	Performances
	[PEG200] = 5 m% ; 7 m% Masse molaire de l'additif  PEG : $M_w = 200 \text{ g.mol}^{-1}$ ; $600 \text{ g.mol}^{-1}$  PVP : $M_w = 17\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ; $30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$		Porosité globale entre 77 % et 56 %  $\nearrow M_w$ de la PVP : $\searrow$ porosité globale  $\nearrow M_w$ du PEG : Fragilise la membrane	$L_p$ entre 21 et $350 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$
TIPS avec la NMP comme solvant.	Sans additif et concentration en polymère de 25 m%	Symétrique sphérulitique	<i>Non déterminées</i>	<i>Non déterminées</i>

Des membranes de structures poreuses et symétriques peuvent être fabriquées par le procédé EIPS en utilisant le chloroforme comme solvant de solubilisation. La concentration du polymère est un premier paramètre important. L'augmentation de la concentration de 10 m% à 15 m% conduit en effet à une diminution de la porosité de la membrane de 9,0 % à 5,0 % et à une augmentation de l'épaisseur de 18  $\mu\text{m}$  à 22  $\mu\text{m}$ . La porosité peut également être augmentée par ajout de PVP ou PEG au sein du collodion ; des porosités allant jusqu'à 37 % peuvent ainsi être obtenues. La masse molaire de l'additif est déterminante pour la microstructure de la membrane. Une masse molaire entre 10 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et 40 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la PVP et entre 8 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et 35 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le PEG permet d'accroître la porosité. En revanche, les PEG de plus faible masse molaire entre 300  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et 4 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ont un effet inverse et réduisent la porosité membranaire. En effet, pour le procédé EIPS, l'effet de non-solvant des additifs peut être compensé par un effet plastifiant sur le PHA. L'augmentation de la concentration en additif permet aussi d'augmenter l'épaisseur de la membrane, jusqu'à 42  $\mu\text{m}$  pour des concentrations en PEG8000 ou PEG35000 de 5 m%. Finalement, les membranes en PHA fabriquées avec du PEG ou de la PVP ont des tailles moyennes de pores comprises entre 0,26  $\mu\text{m}$  et 0,89  $\mu\text{m}$ . Les performances de filtration sont nettement améliorées en utilisant de la PVP ou du PEG et des perméances pouvant atteindre 210  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  et des taux de rétentions allant jusqu'à 99,98 % en bactéries *E. Coli* (1-3  $\mu\text{m}$ ) ont ainsi été obtenus.

Les propriétés de la membrane sont également fortement influencées par la nature du procédé de fabrication. Avec le procédé NIPS-WIPS, les membranes deviennent asymétriques et présentent des nodules sphérulitiques en coupe transversale. Les procédés NIPS-WIPS utilisés dans cette étude, que ce soit avec la NMP ou le Cyrène™ comme solvant, requièrent la solubilisation du polymère à chaud, ce qui entraîne un abaissement de la température du film une fois dans le bain de coagulation et favorise la formation de ces sphérulites. Par rapport au procédé EIPS, les membranes formées par NIPS-WIPS ont une tenue mécanique moins importante, ce qui est une conséquence des structures sphérulitiques ou des macrovides (Cf. chapitre 5). Ainsi, pour améliorer leurs tenues mécaniques, les membranes peuvent être supportées sur un support non tissé comme les membranes fabriquées avec la NMP ; un temps d'évaporation en amont du bain de coagulation peut également être ajouté comme pour les membranes fabriquées avec le Cyrène™. Dans ce dernier cas, le module de Young et la résistance à la traction peuvent augmenter jusqu'à 490  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$  et 13  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$  respectivement lorsque le temps d'évaporation est de 5 min, ce qui correspond aux valeurs mesurées pour des membrane en PVDF [111,134,171,176]. Néanmoins, la relativement faible élongation à la rupture de ces membranes, comprise entre 1,3 % et 3,3 %, reste inhérente à la nature hautement cristalline du P(3HB3HV) (2,3 mol% 3HV) utilisé dans cette étude [19,20].

En plus de modifier les propriétés mécaniques de la membrane, l'ajout d'un support non tissé modifie la microstructure de la membrane. Le support non tissé mène à des couches de PHA (couches actives) symétriques alors que des structures asymétriques étaient obtenues sans ce support. Aussi, l'amélioration des propriétés mécaniques des membranes après ajout d'une pré-étape d'évaporation est due à un changement de microstructure. Notamment, La porosité de la membrane diminue de 70 % à 43 % lorsque le temps d'évaporation augmente de 1,5 min à 5 min ce qui a pour conséquence d'améliorer les propriétés mécaniques de la membrane.

De manière similaire au procédé EIPS, avec le procédé NIPS-WIPS la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration en polymère. Pour les membranes fabriquées avec la NMP, la porosité de surface varie de 16,9 % à 2,9 % lorsque la concentration passe de 10 m% à 30 m% (membranes auto-supportées) et la porosité de la couche active diminue de 41 % à 25 % lorsque la concentration passe de 25 m% à 30 m% (membranes supportées). De même, pour les membranes fabriquées avec le Cyrène™ et avec additif (5 m% ou 7 m% de PEG200), la porosité globale de la membrane décroît de 74 % à 63 % lorsque la concentration en polymère passe de 17 m% à 20 m%.

L'ajout de PEG et de PVP a également été étudié avec le procédé NIPS-WIPS. L'ajout de PEG300 et d'EG dans des collodions à base de NMP permet de former des macrovides lorsque leur concentration est faible (1 m%) mais mène à des structures symétriques lorsque leur concentration est plus importante (2 m% ou 5 m%). La porosité de ces membranes est de 42-43 %. Dans le cas des collodions réalisés dans le Cyrène™, l'addition de PEG (200 g.mol<sup>-1</sup> et 600 g.mol<sup>-1</sup>), PVP (17 000 g.mol<sup>-1</sup> et 30 000 g.mol<sup>-1</sup>) ou d'un additif biosourcé (HBE), permet de former des pores en surface et l'augmentation de la masse molaire de l'additif permet également d'augmenter la porosité globale de la membrane. La porosité de ces dernières peut atteindre 77 %.

En termes de performances de filtration, les membranes fabriquées par NIPS-WIPS avec la NMP ont des perméances à l'eau comprises entre 2,5 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> et 480 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> pour des rétentions d'argile en suspension (0,65 µm) de 80 % à 90 %. Pour les membranes fabriquées avec le Cyrène™, des perméances à l'eau allant jusqu'à 350 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> ont été obtenues mais sans que les rétentions n'aient pu être mesurées.

Enfin, le procédé TIPS a été appliqué pour la fabrication d'une membrane en PHA, en utilisant la NMP comme solvant et une concentration en polymère de 25 m%. La morphologie de cette membrane est entièrement sphérulitique. Une telle structure réduit les propriétés mécaniques de la membrane [111] et la rend donc peu envisageable pour des applications en filtration.

Ainsi, il a été mis en évidence qu'il est possible de fabriquer des membranes en PHA par différentes techniques et qu'il est possible d'ajuster leurs propriétés structurales en jouant sur la formulation des collodions et les différents paramètres de mise en œuvre. En effet, des membranes denses ont été obtenues mais également des membranes poreuses.

Les membranes denses peuvent avoir un intérêt pour des applications telles que l'osmose inverse, la pervaporation ou la séparation de gaz [23]. Or, en raison de leur stabilité dans la plupart des solvants organiques, les PHA s'avèrent particulièrement adaptés pour la séparation de mélanges de solvants par pervaporation [202–204,318]. Ainsi, les performances de ces membranes denses ont été évaluées pour la pervaporation d'un mélange azéotrope entièrement organique méthanol (MeOH)/Méthyl tert-butyl éther (MTBE) 14,3/85,7 (m/m).

D'autre part, les membranes poreuses obtenues ici s'appliquent plutôt à de la MF car la taille des composés rejetés est de 0,65 µm à 1-3 µm. A cela, des perméances de l'ordre de quelques centaines de L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> sont mesurées. Aujourd'hui, dans le domaine du traitement de l'eau, les membranes de MF sont utilisées comme alternative à la sédimentation dans le but

d'éliminer les particules, microorganismes et virus dont la taille est comprise entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  [1]. Plus concrètement, la MF s'applique à la filtration des eaux de surface, eaux souterraines et eaux usées [382]. La MF s'utilise aussi en prétraitement à une étape d'osmose inverse afin d'en réduire le colmatage. Dans le domaine pharmaceutique, la MF permet de stériliser les solutions injectables de médicament [2]. De plus, ces membranes peuvent servir à clarifier les boissons telles que les jus de fruits, le vin et la bière [38,43]. Il existe donc un vaste domaine d'applications à considérer pour ces membranes poreuses en PHA. Cependant, un des critères majeurs de sélection du domaine d'application de ces membranes sera leur stabilité dans le fluide à traiter. En effet, les PHA sont hydrolysables et donc potentiellement dégradables en milieux aqueux [266]. Or, pour que la membrane de MF puisse assurer des performances stables dans le temps, celle-ci ne doit pas se détériorer durant sa période d'usage. Par conséquent, afin de donner un premier élément de réponse sur la stabilité de ces membranes en PHA dans des milieux aqueux, des tests de biodégradation ont été réalisés sur quelques-unes d'entre elles.

## VI.2 Pervaporation d'un mélange organique

Le MTBE est un composé essentiellement utilisé comme additif dans les carburants automobiles pour améliorer l'indice d'octane [383]. Ce composé est produit par réaction entre le méthanol et l'isobutylène avec un excès de 20 % en MeOH [383]. A la fin du processus de fabrication, un mélange azéotropique de composition 14,3/85,7 (m/m) (à  $P_{atm}$ ) MeOH/MTBE reste à purifier. La technique employée actuellement pour séparer ce mélange nécessite un lavage à l'eau suivi d'une étape de distillation, ce qui s'avère être coûteux et énergivore [384]. La pervaporation constitue donc une méthode de séparation alternative et moins énergivore pour réaliser cette séparation. [198,203,204,384–387].

Pour évaluer le potentiel des membranes denses obtenues dans le Chapitre 5, celles-ci ont été utilisées pour des essais de pervaporation d'un mélange azéotropique MeOH/MTBE 14,3/85,7 % (m/m). Afin d'étudier l'influence de la nature de deux additifs, PEG et HBE, sur les performances finales de la membrane, les membranes M-5, M-5-5HBE et M-5-5PEG200 ont été testées. Ces dernières sont fabriquées par la méthode NIPS-WIPS avec le Cyrène™ comme solvant et avec une pré étape d'évaporation en amont du bain de coagulation de 5 min. La membrane M-5 est fabriquée à partir d'un collodion sans additif alors que les membranes M-5-5HBE et M-5-5PEG200 sont issues de collodions avec respectivement 5 m% de HBE et de PEG200.

Pour comprendre l'intérêt que peuvent avoir ces deux additifs sur les performances de la pervaporation, il faut savoir que, pour la séparation du mélange MeOH/MTBE par pervaporation, le matériau doit montrer une bonne affinité chimique avec l'espèce à extraire, le MeOH, afin que celle-ci se sorbe et diffuse préférentiellement (par rapport au MTBE) à travers le matériau. Ainsi, si l'additif présent dans la matrice membranaire permet d'améliorer l'affinité chimique du matériau avec le MeOH, il est probable que la sélectivité finale soit plus importante [388]. Cependant, la taille des molécules à séparer est également à prendre en compte dans le mécanisme de séparation et, par augmentation du volume libre du matériau, l'additif peut augmenter le flux de chacun des deux composés à séparer [388].

Les paramètres de solubilité de Hildebrand ( $\delta_t$ ) des espèces intervenant dans le mécanisme de séparation ainsi que les diamètres cinétiques des solvants sont mentionnés dans le Tableau 44.

**Tableau 44 : Paramètres de Hildebrand ( $\delta_t$ ) du polymère, des additifs et des solvants à séparer ainsi que les diamètres cinétiques des solvants [389].**

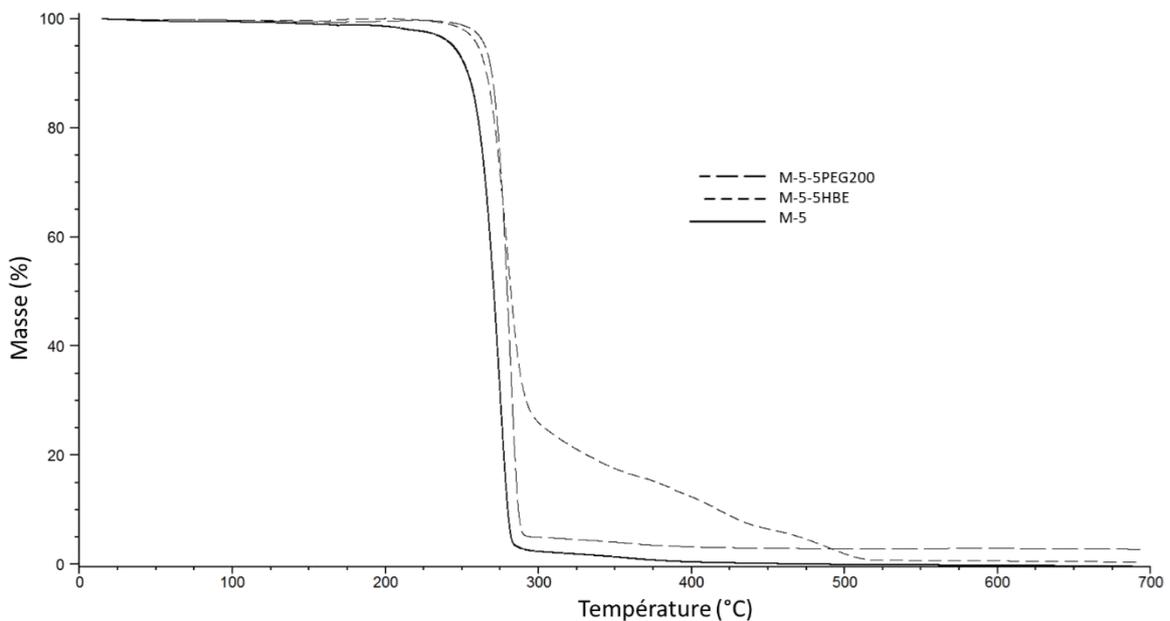
		Diamètre cinétique (nm)	$\delta_t$ (MPa <sup>1/2</sup> )
Polymère	P(3HB3HV) (3 mol% HV)	/	20,6
Solvants à séparer	MeOH	0,40	29,6
	MTBE	0,62	16,2
Additifs	PEG200	/	24,3
	HBE	/	18,6

Le diamètre cinétique du MeOH est inférieur à celui du MTBE, 0,40 nm contre 0,62 nm, donc le MeOH est susceptible de diffuser plus rapidement au sein des membranes par rapport au MTBE [390]. En revanche, le paramètre  $\delta_t$  du polymère (20,6 MPa<sup>1/2</sup>) est plus proche de celui

du MTBE ( $16,2 \text{ MPa}^{1/2}$ ) que de celui du MeOH ( $29,6 \text{ MPa}^{1/2}$ ), ce qui indique une meilleure affinité du polymère avec le MTBE qu'avec le MeOH. D'après ce critère, le MTBE tendrait à sorber et diffuser plus rapidement que le MeOH dans la membrane. Il est donc difficile de prédire si la membrane sera effectivement sélective au MeOH.

Concernant l'effet des additifs choisis, avec l'hypothèse qu'ils soient répartis identiquement dans les matrices membranaires, l'ajout du PEG200 ( $\delta_t = 24,3 \text{ MPa}^{1/2}$ ) peut tendre à augmenter le  $\delta_t$  de la membrane et donc son affinité avec le MeOH. Par conséquent, la sélectivité du MeOH devrait être augmentée avec l'ajout du PEG200. A l'inverse, l'HBE ( $\delta_t = 18,6 \text{ MPa}^{1/2}$ ) aurait tendance à diminuer le  $\delta_t$  de la membrane, ce qui pourrait diminuer la sélectivité du MeOH.

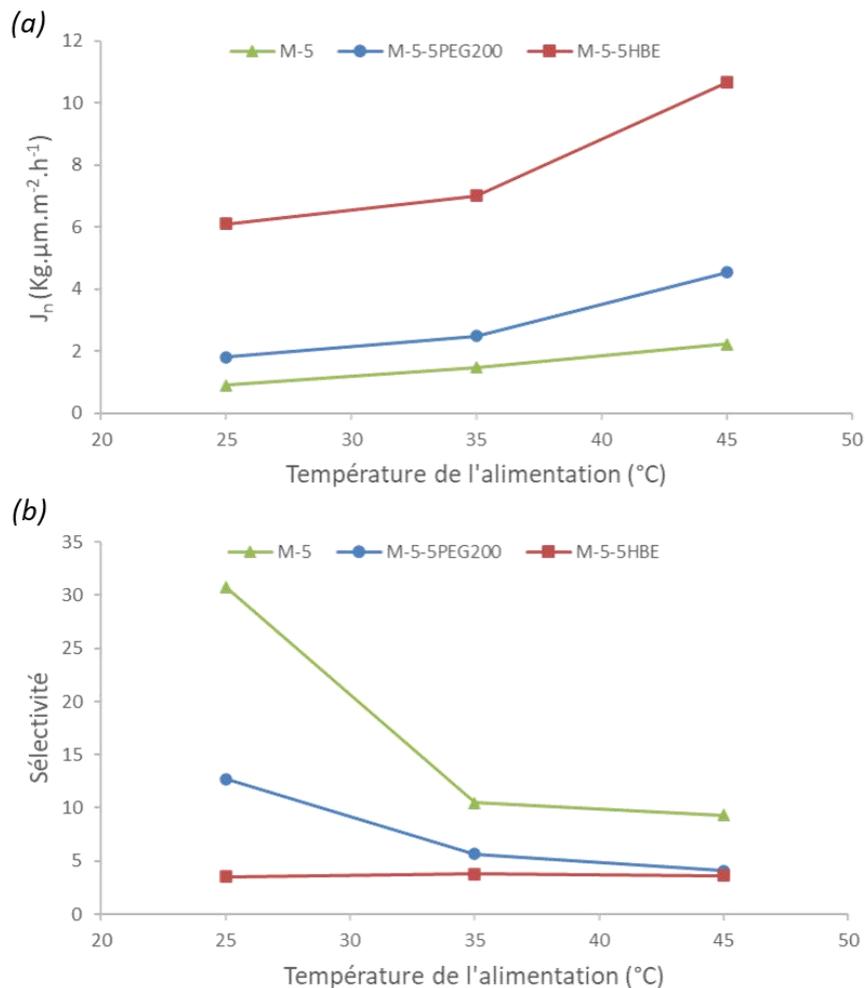
Dans cette étude, la température du mélange d'alimentation (25 °C, 35 °C et 45 °C) sur les performances membranaires a également été étudié. Pour s'assurer de la tenue thermique des membranes à ces températures, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées. Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 64.



**Figure 64 : Thermogrammes des membranes en P(3HB3HV) testées par pervaporation.**

La dégradation thermique de la membrane sans additif, M-5, commence à 270 °C et donne lieu à une seule chute de température. En revanche, si la membrane M-5-5HBE commence à perdre de la masse à la même température, une dégradation en deux étapes peut être observée. La première chute de température correspond à la matrice en P(3HB3HV) tandis que la seconde correspond à l'HBE [215]. Cela démontre bien la présence d'HBE au sein de la membrane. Dans le cas de la membrane M-5-5PEG200, le début de la dégradation est décalé à 260 °C. Ce phénomène peut être associé à la présence de PEG200 dans la membrane, qui diminuerait la température de dégradation thermique [391]. Finalement, aucune de ces membranes ne montre une perte de masse dans la gamme de température envisagée pour la pervaporation (25 °C – 45 °C).

La Figure 65 illustre les performances membranaires en fonction de la membrane employée. Afin de s'abstenir de l'effet de l'épaisseur sur le flux des membranes, les flux sont ici normalisés avec l'épaisseur. Cela permet de s'abstenir de l'influence de la macrostructure du matériau pour ne s'intéresser qu'à sa nature interne. Ainsi, les résultats pourront être comparés plus facilement avec ceux obtenus dans la littérature avec d'autres polymères. Néanmoins, pour ces trois membranes, les résultats décrits avec le flux normalisé sont similaires à ceux obtenus avec le flux non normalisé (voir Annexe 8).



**Figure 65 : Effet de la température sur (a) le flux de perméat normalisé avec l'épaisseur et (b) la sélectivité du MeOH, en fonction de la membrane utilisée.**

Quel que soit la membrane utilisée, quand la température du mélange augmente, le flux de perméat normalisé augmente (Figure 65a) et la sélectivité du méthanol diminue (Figure 65b). Le flux varie de 0,9 Kg.μm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> à 10,7 Kg.μm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et la sélectivité de 31 à 3,5. Cet effet est courant pour les membranes de pervaporation et s'explique par une augmentation d'amplitude et de fréquence du mouvement des chaînes macromoléculaires et donc du volume libre de la membrane, ce qui facilite le transport des espèces [198,203,388]. D'autre part, en augmentant la température, la pression de vapeur saturante des espèces en amont de la membrane augmente, ce qui augmente également la différence de concentration au travers du matériau et favorise donc le transfert de matière. En contrepartie, en améliorant le

transfert des deux espèces à séparer, la différence entre le flux partiel de MeOH et le flux partiel de MTBE tend à diminuer, ce qui diminue également la sélectivité [203,389,392].

Il apparaît que les performances mesurées sont différentes en fonction de la membrane utilisée et, plus la membrane a un flux de perméat important, plus la sélectivité est faible. La membrane M-5, sans additif, conduit aux flux normalisés les plus faibles ( $0,9 \text{ Kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  à  $2,3 \text{ Kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) et aux sélectivités les plus élevées (9,3 à 31) quelle que soit la température. Avec l'ajout d'additifs, le flux normalisé augmente et la sélectivité diminue. Cela est cohérent avec l'effet plastifiant que peuvent apporter les additifs et qui tend à favoriser le transfert du MeOH et du MTBE [388]. L'HBE avait notamment démontré pouvoir agir sur l'augmentation du volume libre de films en PHA [215]. Au regard de la Figure 65, la présence d'HBE augmente le flux et diminue la sélectivité davantage que ne le fait PEG200. Afin d'étudier plus en détails l'effet de la membrane sur les espèces à séparer, les flux normalisés individuels de chaque solvant, MeOH ( $J_{\text{MeOH}}$ ) et MTBE ( $J_{\text{MTBE}}$ ), en fonction de la température et du flux total de perméat, sont illustrés sur les Figure 66 (a) et (b).

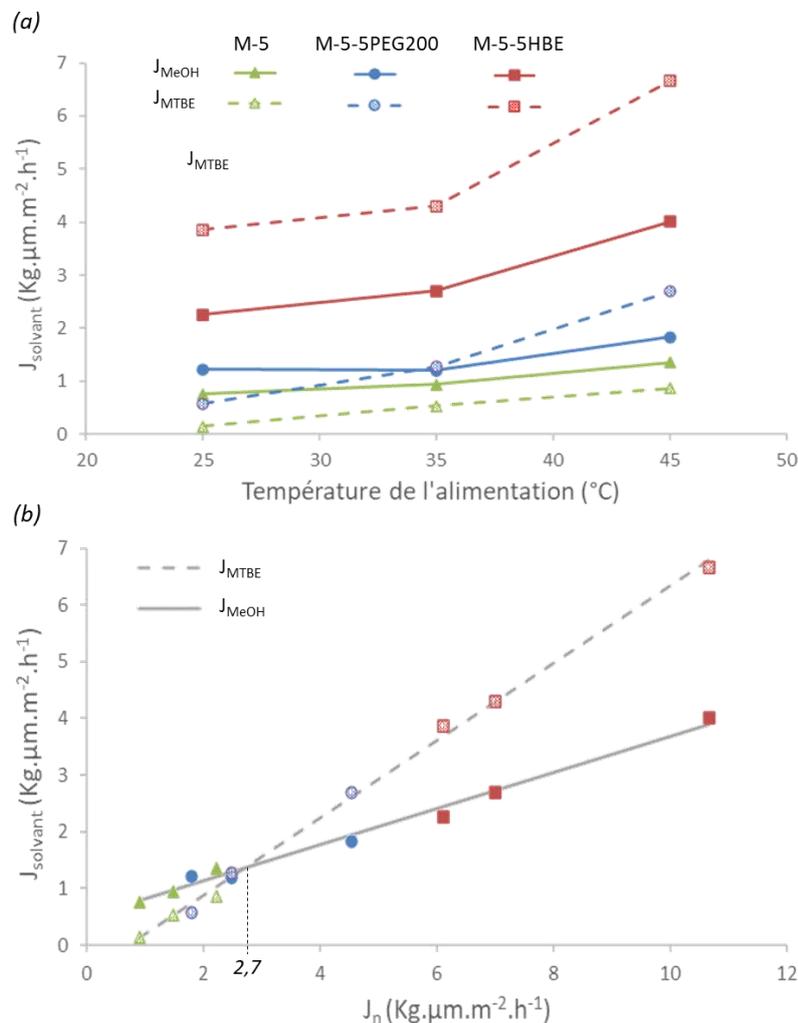


Figure 66 : Flux, normalisés avec l'épaisseur, de MeOH ( $J_{\text{MeOH}}$ ) et de MTBE ( $J_{\text{MTBE}}$ ) en fonction (a) de la température et (b) du flux de perméat.

Les flux de MTBE et de MeOH varient de façons inégales en fonction de la membrane et de la température (Figure 66a). Ainsi, la membrane M-5 montre un flux  $J_{\text{MeOH}}$  supérieur au flux  $J_{\text{MTBE}}$  quel que soit la température. Or, plus  $J_{\text{MeOH}}$  est grand par rapport à  $J_{\text{MTBE}}$ , plus la sélectivité au MeOH est importante, c'est pourquoi cette membrane présente les meilleures sélectivités (9,3 à 31). La membrane M-5-5PEG200 a les flux  $J_{\text{MeOH}}$  et  $J_{\text{MTBE}}$  qui se croisent à 35 °C, de telle sorte que, à 45 °C,  $J_{\text{MTBE}}$  (2,7 Kg.µm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) est supérieur à  $J_{\text{MeOH}}$  (1,8 Kg.µm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>). Enfin, la membrane montre un flux  $J_{\text{MeOH}}$  inférieur au flux  $J_{\text{MTBE}}$  quel que soit la température, ce qui explique sa moins bonne sélectivité au MeOH (3,5 à 3,8). Finalement, quelle que soit la membrane testée,  $J_{\text{MTBE}}$  augmente de manière plus importante avec la température que  $J_{\text{MeOH}}$ .

La Figure 66b met notamment en évidence l'évolution inégale des flux  $J_{\text{MeOH}}$  et  $J_{\text{MTBE}}$  avec le flux de perméat. Ainsi, à partir d'un flux de perméat ( $J_n$ ) de 2,7 Kg.µm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, ceux-ci se croisent et  $J_{\text{MTBE}}$  devient supérieur à  $J_{\text{MeOH}}$ . Cela signifie que, plus le flux de perméat augmente, plus la proportion en MTBE dans le perméat est importante, ce qui conduit à une diminution de la sélectivité au MeOH de la membrane.

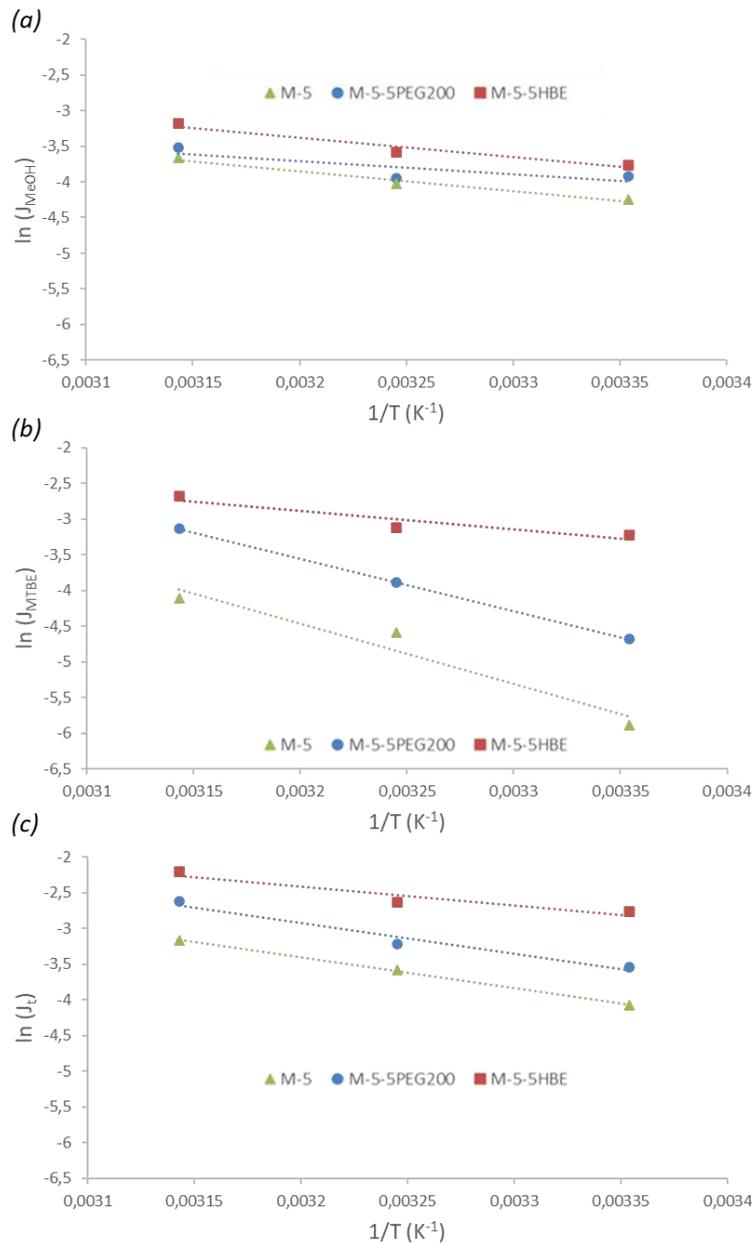
L'effet de la température sur les flux  $J_{\text{MeOH}}$  et  $J_{\text{MTBE}}$  peut également s'interpréter à l'aide des énergies d'activations. En effet, généralement, les flux de perméat, en pervaporation, suivent une loi de type Arrhenius en fonction de la température et peuvent s'exprimer de la manière suivante (équation 21) [31] :

$$J_i = J_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (21)$$

Avec  $J_i$  le flux transmembranaire (non normalisé) du composé  $i$ ,  $J_{0,i}$  le facteur pré-exponentiel représentant le flux transmembranaire du composé  $i$  à température infinie et  $E_i$  l'énergie apparente d'activation pour le composé  $i$ .  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

Le signe de  $E_i$  indique le sens d'évolution du flux transmembranaire du composé  $i$  en fonction de la température tandis que la valeur absolue de  $E_i$  quantifie l'importance de cette évolution. Par exemple, une énergie d'activation de 60 KJ.mol<sup>-1</sup> correspond approximativement à un doublement du flux chaque fois que la température de fonctionnement s'élève de 10 °C [31].

Pour déterminer les énergies d'activation, les logarithmes népériens des flux ( $\ln(J_i)$ ) sont tracés en fonction de l'inverse de la température sur la Figure 67.



**Figure 67 : Tracé d'Arrhenius des flux (a) en MeOH ( $J_{MeOH}$ ) ; (b) en MTBE ( $J_{MTBE}$ ) ; (c) total ( $J_t$ ), en fonction de la température et pour les différentes membranes.**

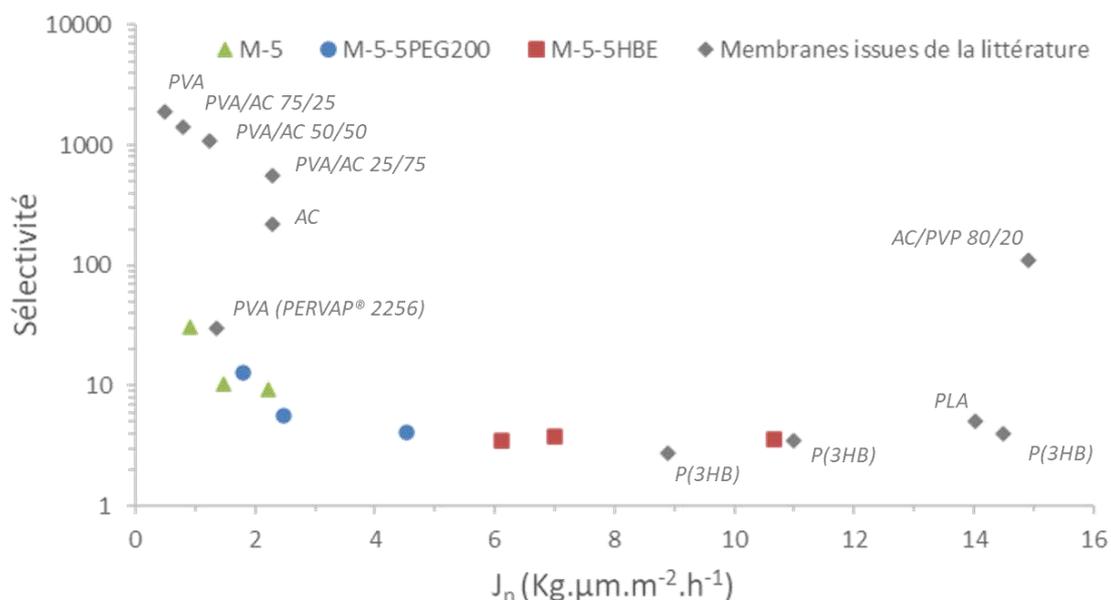
Les relations linéaires qui sont observées confirment que les flux sont liés à la température par une loi de type Arrhenius. Les droites sont décroissantes dans tous les cas, ce qui reflète l'augmentation des flux ( $J_t$ ,  $J_{MTBE}$  et  $J_{MeOH}$ ) avec la température, comme cela a été observé sur les Figure 65a et Figure 66a. Cependant, les coefficients directeurs sont plus élevées pour  $J_{MTBE}$  (Figure 67b) que pour  $J_{MeOH}$  (Figure 67a). Les coefficients directeurs de ces droites correspondent aux énergies d'activation dont les valeurs sont notées dans le Tableau 45.

**Tableau 45 : Energies apparentes d'activation de la pervaporation ( $E_i$ ) ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) pour le MeOH, le MTBE et le mélange.**

	MeOH	MTBE	MeOH/MTBE 14,3/85,7 (m/m)
M-5	23,0	70,6	35,7
M-5-5PEG200	15,8	60,8	36,3
M-5-5HBE	22,6	21,4	21,8

Le signe positif des énergies d'activation indique que les flux augmentent avec la température et donc que le transfert de matière à travers la membrane est activé thermiquement. Pour les membranes M-5 et M-5-5PEG200, les valeurs pour le MTBE, respectivement  $70,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$  et  $60,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , sont bien supérieures à celles du MeOH, respectivement  $23,0 \text{ KJ.mol}^{-1}$  et  $15,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Ceci indique qu'en augmentant la température, le flux de MTBE varie de manière plus importante que celui de MeOH. Par conséquent, cela explique la diminution de la sélectivité avec l'augmentation de la température. Ce phénomène peut s'expliquer par un accroissement du volume libre avec la température, ce qui facilite le passage de molécules plus larges comme le MTBE [393]. En revanche, pour la membrane M-5-5HBE, les valeurs sont très similaires entre le MTBE ( $21,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) et le MeOH ( $22,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ), ce qui justifie le faible changement de sélectivité quand la température évolue (Figure 65b). Au regard de son flux de perméat plus grand (Figure 65a), il est possible que la membrane M-5-5HBE présentait un volume libre initial, à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , suffisamment important pour que l'effet de taille ne différencie pas le transfert du MTBE par rapport au MeOH.

Finalement, les sélectivités au MeOH de ces membranes en P(3HB3HV) décroissent avec l'augmentation du flux de perméat (Figure 68). Cette Figure 68 compare également les résultats obtenus avec ceux issus d'autres membranes en biopolymères. Néanmoins, parce que les conditions des tests ne sont pas toujours identiques, la gamme de concentration en MeOH dans l'alimentation, pour les différents exemples cités, est entre 14,3 m% et 20 m%. De même, la température du mélange d'alimentation est entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 68 :** Représentation des performances, sélectivité en fonction du flux normalisé avec l'épaisseur, des membranes M-5, M-5-SPEG200 et M-5-5HBE, en comparaison avec des membranes issues de la littérature [203,386,388,393–395]. La concentration en MeOH dans l'alimentation varie entre 14,3 m% à 20 m%. La température de l'alimentation varie entre 25 °C et 50 °C.

Les performances des membranes en P(3HB3HV) sont inférieures à certaines membranes en alcool polyvinylique (PVA) [394] ou acétate de cellulose (AC) [388,394], notamment en termes de sélectivité. Des membranes en PVA, AC ou mélange PVA/AC vont pouvoir atteindre des sélectivités en MeOH jusqu'à 2000 pour des flux normalisés de perméat entre 0,5 Kg.μm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et 2,5 Kg.μm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Cela s'explique par la nature plus hydrophile de ces polymères par rapport au P(3HB3HV), ce qui favorise le transfert de molécules polaires, comme le MeOH. Les performances de ces membranes peuvent être optimisées à l'aide de plastifiants, comme par exemple la PVP qui contribue à augmenter fortement le flux de perméat de membranes en AC, jusqu'à 15 Kg.μm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, sans pour autant réduire la sélectivité (environ 100) [388]. Néanmoins, quelques-unes des performances atteintes avec les membranes en P(3HB3HV) fabriquées ici sont proches de celles obtenues pour la membrane commerciale PERVAP® 2256 [395] ou pour d'autres membranes en bio-polyesters, comme le P(3HB) ou le poly(acide lactique) (PLA) [203,393]. En comparaison des membranes en P(3HB) fabriquées par Villegas et al., qui ont des flux entre 9 Kg.μm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et 15 Kg.μm.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> [203], le flux des membranes en P(3HB3HV) est moins important, particulièrement pour les membranes M-5 et M-5-SPEG200. Cette différence pourrait s'expliquer par une cristallinité du P(3HB3HV) (60 %) qui est plus grande que celle mesurée pour le P(3HB) (51 %) [203], et qui augmenterait donc les propriétés barrières aux molécules de solvant.

Finalement, concernant la stabilité des membranes en milieu organique, il est à noter que pour les tests de pervaporation effectués aux différentes températures (25 °C, 35 °C et 45 °C), chaque membrane restait 4 jours (96 heures) complets dans le mélange MeOH/MTBE. Or, à l'issu de chacun de ces tests et après extraction de la membrane de la cellule de pervaporation, les membranes ne montraient aucun signe de détérioration, que ce soit visuellement ou lors de leur manipulation. Ces membranes montrent donc une certaine stabilité dans ce milieu

organique. Néanmoins, des caractérisations structurales et physico-chimiques plus spécifiques sont nécessaires pour confirmer ces observations.

### VI.3 Dégradabilité des membranes en milieux aqueux

Les PHA sont par nature dégradables par certains microorganismes, ce qui en fait des matériaux biodégradables. Cette biodégradation se déroule en trois étapes, (i) formation d'un biofilm par l'adhésion des microorganismes à la surface du matériau, (ii) dépolymérisation des chaînes macromoléculaires par les microorganismes et (iii) bioassimilation et minéralisation des molécules organiques [266,267]. De ce fait, la vitesse de dégradation du matériau dépend de nombreux facteurs liés à la nature même du matériau et à sa composition mais également au milieu environnant [266,271]. La nature chimique du matériau, sa morphologie et sa cristallinité auront une influence sur sa durée de vie. Les facteurs environnementaux qui influencent la dégradation sont, par exemple, la présence de certains microorganismes, la température, l'exposition aux UV, le taux d'oxygène ou encore le pH. Plusieurs études de biodégradation ont été menées sur les PHA, que ce soit en milieux artificiels [268–270,277,278,396,397] ou naturels [266,267,271,273,275,276,279–281]. Les tests en milieux artificiels, solutions salines, enzymatiques ou bactériennes, ont pour but d'identifier les causes et mécanismes de dégradation tandis que les tests en milieux naturels permettent d'évaluer de manière plus finement la vitesse de dégradation du matériau en conditions naturelles [71]. Le Tableau 46 regroupe les résultats de quelques études à ce sujet et représente l'évolution de la vitesse de dégradation en fonction du milieu étudié et de la nature du PHA. La dégradation est suivie par simple mesure de la perte de masse de l'échantillon. Les milieux mentionnés ici sont tous des milieux aqueux.

**Tableau 46 : Exemples de résultats de dégradation de PHA en milieux aqueux.**

Nature du PHA	Milieu de dégradation	Température (°C)	Résultat de dégradation		ref
			Temps (jours)	Perte de masse (%)	
P(3HB3HV) (20% 3HV)	Solution saline pH = 7,4	37	230	4-7	[268]
P(3HB3HV) (12% 3HV)			230	5-6	
P(3HB)			104	18	
P(3HB3HV) (8% 3HV)	Solution saline pH = 7,2	37	175	2	[269]
P(3HB)	Solution enzymatique avec P(3HB) dépolymérase pH = 7,5	37	20 heures	68	[270]
P(3HB4HB) (10% 4HB)			5 heures	64	
P(3HB4HB) (17% 4HB)			5 heures	57	
P(3HB3HV) (4% 3HV)	Solution enzymatique avec P(3HB) dépolymérase pH = 7,4	37	19 heures	5-9	[397]
P(3HB3HV) (12% 3HV)				15-18	
P(3HB3HV) (21% 3HV)				14-20	
P(3HB3HV) (8% 3HV)	Eau de mer. Immersion dans le port de Lorient (Bretagne, France). pH ≈ 8	10,9 à 19,8	60	7	[279]
			180	36	
P(3HB) et P(3HB3HV) (10% 3HV)	Eau de mer. Immersion dans la baie de Nha Trang (Sud de la Chine).	Non indiqué	50	20	[398]
			160	40	
P(3HB)	Eau de mer.	Non indiqué	185	29	[280]
P(3HB3HV) (10% 3HV)			185	39	

Nature du PHA	Milieu de dégradation	Température (°C)	Résultat de dégradation		ref
			Temps (jours)	Perte de masse (%)	
P(3HB3HV) (20% 3HV)	Immersion dans le port de Zeebruges (Nord de la Belgique).		185	37	

Les tests de dégradation réalisés dans des solutions salines [268,269] permettent de simuler les conditions de dégradation dans l'organisme humain. Ce genre de test est notamment utile pour les études liées aux applications biomédicales. Ces solutions contiennent plusieurs sels dont principalement du chlorure de sodium. Ces milieux ne contiennent pas de microorganismes et l'hydrolyse du polymère n'est alors pas catalysée par la présence de bactéries. La perte de masse des échantillons varie entre 2 % et 18 % après 104 et 230 jours respectivement.

En revanche, dans le cas des solutions enzymatiques, contenant des PHA dépolymérase, la perte de masse des échantillons est bien plus importante dans un intervalle de temps beaucoup plus court [270,397]. Pour des délais entre 5 et 20 heures, la perte de masse varie entre 5 % et 68 % suivant le type PHA étudié. Cela illustre bien le rôle de catalyseur de ces enzymes qui sont produites par des bactéries présentes dans la plupart des écosystèmes terrestres et aquatiques [396]. Par exemple, dans les sols, les bactéries capables de dégrader les PHA comptent pour 0,5 % à 9,6 % des colonies présentes [399]. Il apparaît cependant que les copolymères de P(3HB3HV) se dégradent plus lentement que le P(3HB) ou que les P(3HB4HB). Ceci est lié à la nature de la PHA dépolymérase utilisée dans ces études (P(3HB) dépolymérase) dont l'activité est plus importante sur le P(3HB).

Enfin, les tests de dégradation réalisés en milieux naturels comme l'eau de mer, montre des pertes de masse entre 7 % et 39 % pour des immersions allant de 50 à 185 jours. La dégradation est donc plus faible que dans le cas des solutions enzymatiques mais plus importante par rapport aux solutions physiologiques. L'eau de mer est un milieu complexe, constitué principalement de sels dissous, mais également de matières organiques, de microorganismes et de gaz dissous. Ainsi, parmi les bactéries présentes dans l'eau de mer (106 cellules.mL<sup>-1</sup> [400]), certaines sont susceptibles de dégrader le PHA et donc d'accélérer son hydrolyse.

Dans le cadre de cette thèse, deux milieux de dégradation ont été étudiés : une solution enzymatique et un milieu constitué d'eau de mer. Pour la solution enzymatique, l'enzyme utilisée est la lipase fongique issue du *Candida Rugosa* et concentrée en solution à 150 U.mL<sup>-1</sup>. Cette enzyme a été choisie car les lipases sont connues pour leur capacité à hydrolyser les fonctions esters et font partie des enzymes les plus étudiées et utilisées industriellement [401,402]. Les lipases sont actives sur des biopolymères tels que le poly(acide lactique) (PLA), le poly(butylène succinate) (PBS) et certains PHA [71,277,278]. Cette similitude entre les PHA dépolymérase et les lipases provient de certaines séquences communes d'acides aminés, responsables de la catalyse hydrolytique [396]. Pour le test en eau de mer, l'eau a été prélevée dans la mer tyrrhénienne (Sud de l'Italie) et contient environ 38 g.Kg<sup>-1</sup> de sels dissous [403]. Ce milieu a été choisi afin de se rapprocher des conditions réelles de dégradation de la membrane dans l'éventualité où celle-ci est destinée à du pré-traitement de l'eau de mer. Par

rapport aux données de la littérature présentées dans le Tableau 46, ce test a été effectué en laboratoire à partir d'un échantillon d'eau de mer prélevé au préalable. De ce fait, ce test s'affranchit de la variabilité de certains paramètres comme la température, le pH, les contraintes mécaniques, la concentration en microorganismes ou l'exposition aux rayonnements UV.

Dans le but d'étudier l'influence de la microstructure membranaire sur la vitesse de dégradation, deux membranes aux caractéristiques structurales différentes sont sélectionnées pour ces tests, la membrane M-5 et la membrane M-1.5-5PEG200 (Cf. Chapitre 5). La membrane M-5 n'a pas de pores visibles en surface, est imperméable à l'eau et à une porosité globale de 43 %. La membrane M-1.5-5PEG200 a des pores visibles en surface, une perméance à l'eau de 246 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> et une porosité globale de 67 %.

Le Tableau 47 récapitule les 4 cas de dégradation étudiés et leurs nomenclatures. Les cas « M-5 Lipase » et « M-5 Eau de mer » font références à des échantillons de la membrane M-5 immergés respectivement dans la solution de lipase à 25 °C (7,5<pH<7,9) et dans l'échantillon d'eau de mer à 25 °C (8,0<pH<8,4). Les cas « M-1.5-5PEG200 Lipase » et « M-1.5-5PEG200 Eau de mer » font références à des échantillons de la membrane M-1.5-5PEG200 immergés respectivement dans la solution de lipase à 25 °C et dans l'échantillon d'eau de mer à 25 °C.

**Tableau 47 : Références des couples membrane/milieu de dégradation, pour les tests de biodégradation.**

		Milieu de dégradation	
		Solution de lipase	Eau de mer
Membrane	M-5	M-5 Lipase	M-5 Eau de mer
	M-1.5-5PEG200	M-1.5-5PEG200 Lipase	M-1.5-5PEG200 Eau de mer

Les masses des échantillons sont suivies au cours du temps et sont illustrées sur la Figure 69. La solution enzymatique et l'eau de mer sont renouvelées après chaque nouvelle mesure de la masse de l'échantillon.

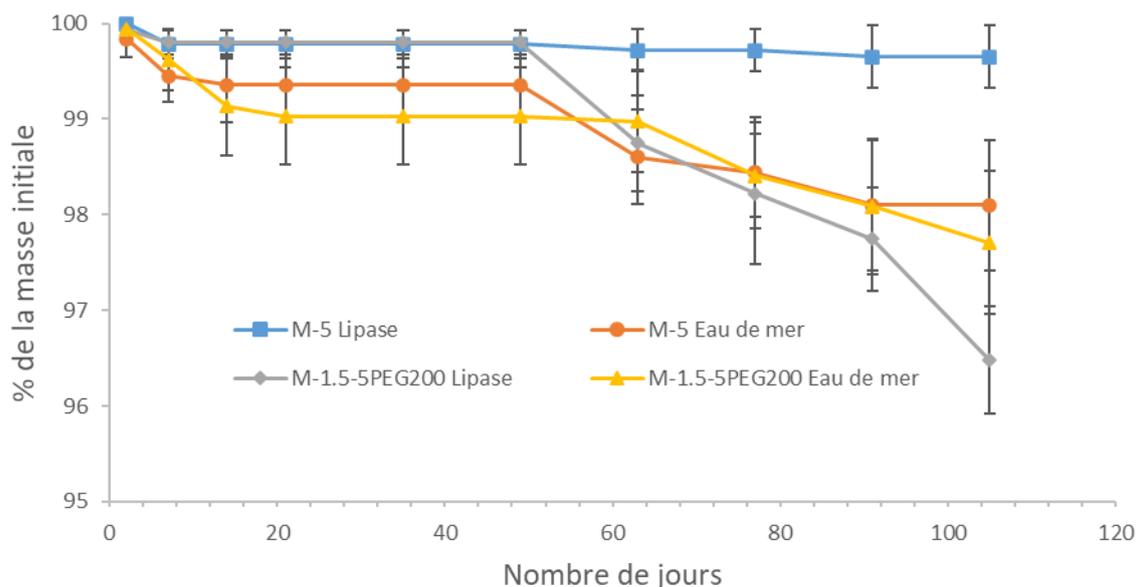


Figure 69 : Perte de masse des échantillons de membranes en fonction du temps.

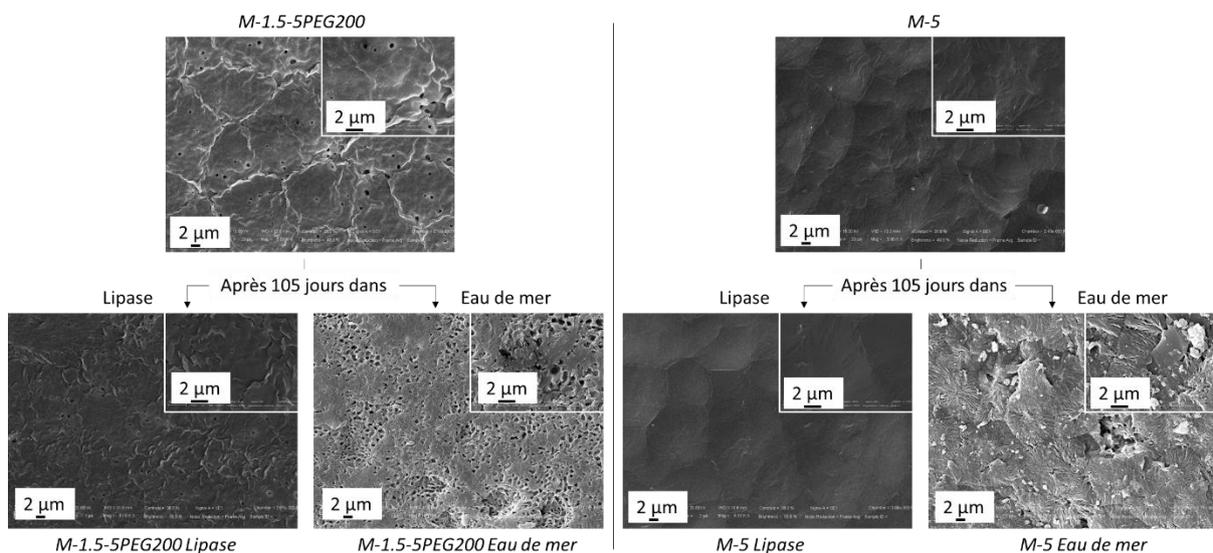
La membrane M-5 dans la solution de lipase est le cas où la perte de masse après 105 jours est la plus faible, avec une masse restante de 99,7 % de la masse initiale. Pour le cas M-1.5-5PEG200 Lipase, aucune perte de masse de la membrane n'est observée durant les 47 premiers jours. Elle commence à se dégrader ensuite pour atteindre une masse restante de 96,5 % de la masse initiale au bout de 105 jours. Ceci correspond à la plus grosse perte de masse (3,5 %) parmi tous les cas présentés. Pour les deux autres situations, la membrane se dégrade en deux temps. La membrane M-5 dans l'eau de mer atteint un premier plateau à 99,4 % de sa masse initiale au bout de 14 jours mais recommence à chuter après 63 jours pour atteindre une valeur de 98,1 % de sa masse initiale à la fin du test. La masse de la membrane M-1.5-5PEG200 atteint un plateau à 99,0 % de sa masse initiale après 21 jours pour ensuite diminuer de nouveau à partir de 77 jours jusqu'à atteindre une masse égale à 97,7 % de sa masse initiale au bout de 105 jours. Le pH de la solution de dégradation a également été mesuré avant et après chaque nouvelle prise de masse mais celui-ci est globalement stable et fluctue de  $\pm 0,3$  autour de la valeur initiale (voir Annexe 9).

La perte de masse des membranes dans la solution contenant des lipases est très faible en comparaison des dégradations mesurées avec les enzymes PHA-dépolymérase (Tableau 46). Bien que l'enzyme sélectionnée, la lipase issue du *Candida Rugosa*, possède une activité spécifique pour l'hydrolyse des fonctions esters, son activité sur les PHA est en réalité moins spécifique que les PHA dépolymérase. La présence de fonctions latérales méthyles et éthyles sur les chaînes de P(3HB3HV) gêne stériquement l'accès de la Lipase au substrat et réduit son activité enzymatique [404]. Il a effectivement été démontré à plusieurs reprises que les lipases sont plus actives sur les PHA ne possédant pas de carbones latéraux, comme le P(4HB), que sur les PHA comme le P(3HB) ou P(3HB3HV) [277,278,404]. Par ailleurs, ces tests de biodégradation ont été reproduits pour ces deux membranes mais à plus haute température (37 °C au lieu de 25 °C) et à plus forte concentration en lipase (500 U.mL<sup>-1</sup> au lieu de 150 U.mL<sup>-1</sup>) (voir Annexe 10). Cependant la perte de masse est sensiblement égale aux résultats obtenus

ici. Il semble donc que la concentration en enzymes ainsi que la température du milieu ne soient pas les principales causes des faibles pertes de masses mesurées ici.

Dans les cas des immersions dans l'échantillon d'eau de mer, les pertes de masse sont également très faibles par rapport aux résultats obtenus en milieux naturels qui peuvent atteindre 7 % à 20 % de perte de masse du P(3HB3HV) après 50-60 jours [279,280,398] (Tableau 46). Cela peut s'expliquer par la décantation au préalable de certaines particules lors du prélèvement de l'eau, pouvant avoir conduit à éliminer de la solution des matières organiques potentiellement porteuses de microorganismes [400]. De plus, les conditions sont ici moins sévères et moins fluctuantes puisque l'eau et les microorganismes ne se renouvellent pas constamment et qu'il n'y a pas de sollicitations mécaniques liées au mouvement de l'eau.

Les images MEB de surface des membranes M-5 et M-1.5-5PEG200, avant et après les 105 jours de dégradation dans la solution de lipase et l'échantillon d'eau de mer, sont montrées sur la Figure 70.



**Figure 70 : Images MEB de surface des membranes en P(3HB3HV) avant et après dégradation dans un milieu à base de lipases ou d'eau de mer.**

Avant dégradation, la membrane M-1.5-5PEG200 montre des pores en surface tandis que la membrane M-5 ne contient pas de pores. Après 105 jours de vieillissement dans la solution enzymatique, les états de surface des membranes M-1.5-5PEG200 et M-5 restent similaires à leurs états initiaux. En revanche, après 105 jours dans l'eau de mer, la membrane M-1.5-5PEG200, initialement poreuse, montre des pores plus gros et plus nombreux. De manière similaire, après 105 jours dans l'eau de mer, la membrane M-5 montre une surface plus différente et visiblement dégradée avec quelques cavités visibles. D'après ces images MEB, l'eau de mer dégraderait davantage la surface du matériau par rapport à la solution de lipase.

Contrairement à la solution de lipase, l'eau de mer peut contenir une large variété de microorganismes [400]. Il est donc possible que des bactéries capables de produire des PHA

dépolymérase y soient présentes, ce qui favoriserait la dégradation de la membrane par rapport à la solution de lipase.

Finalement, pour ces membranes, une perte de masse relativement faible est observée dans les milieux aqueux étudiés. Cependant, les images MEB indiquent un début de dégradation de surface pour les membranes immergées dans l'eau de mer. Il y a donc vraisemblablement une dépendance de la présence de microorganismes capables de produire des PHA dépolymérase sur la dégradation des membranes en PHA. Par conséquent, il semblerait qu'un tel polymère puisse être utilisé pour des applications en traitement en l'eau, dans la mesure où le mélange à traiter reste exempt de microorganismes produisant des PHA dépolymérase. Néanmoins, des caractérisations structurelles, mécaniques et chimiques du matériau seraient nécessaires pour confirmer ces observations et éventuellement garantir des performances membranaires stables au cours du temps.

#### VI.4 Conclusion

La synthèse des résultats obtenus par les différentes méthodes de fabrication des membranes en PHA permet de mettre en exergue la diversité des morphologies membranaires et performances en MF qui peuvent être obtenues. De nombreux paramètres de mise en œuvre, capables de contrôler les propriétés finales de la membrane, ont été identifiés, aussi bien pour le procédé EIPS que pour le NIPS-WIPS. Le procédé NIPS-WIPS utilisant le Cyrène™ comme solvant, s'avère être le plus intéressant pour le développement de membranes durables.

Les membranes denses en PHA ont aussi pu être testées, cette fois ci pour la pervaporation d'un mélange azéotrope MeOH/MTBE. La sélectivité au MeOH est d'autant plus grande que le flux de perméat est faible. Il a été mis en évidence que l'augmentation de la température et du flux global de perméat augmente plus le flux de MTBE que celui de MeOH, ce qui a pour effet de diminuer la sélectivité. Les performances obtenues en pervaporation sont similaires à celles rapportées dans la littérature pour des membranes en bio-polyesters et l'usage de différents additifs comme le PEG200 et l'HBE permet d'augmenter le flux de perméat mais en diminuant la sélectivité.

En termes de stabilité du matériau, pour des applications en traitement de l'eau, dans un milieu susceptible de contenir des microorganismes, des sels ou des matières organiques, comme l'eau de mer, une dégradation de surface est visible après 105 jours d'étude. Cependant, dans un milieu aqueux exempt de tels microorganismes, les membranes s'avèrent être stables dans l'intervalle de temps étudié. De même, dans un milieu organique comme le mélange MeOH/MTBE, utilisé pour les tests de pervaporation, les membranes n'ont montré aucun signe de détérioration après 4 jours d'utilisation.

## Conclusion générale et perspectives



Dans une démarche environnementale et sociétale visant à limiter l'utilisation des polymères conventionnels pétrosourcés et difficilement dégradables, un biopolymère a été utilisé pour l'élaboration de membranes de filtration. Suite à une étude bibliographique approfondie, et compte-tenu de l'expérience préalable de l'équipe, les travaux de cette thèse se sont dirigés vers l'utilisation d'un PHA comme matériau membranaire. Les PHA correspondent à une famille de biopolyesters bactériens, biosourcés et biodégradables, dont la diversité structurale a l'avantage de couvrir une large gamme de propriétés physico-chimique.

Pour cette étude, le PHA utilisé est un copolymère de P(3HB3HV) disponible commercialement sous le nom de ENMAT Y1000P. Il a été préféré au P(3HB) en raison de ses meilleures propriétés mécaniques. La caractérisation de ce polymère a permis de montrer qu'il possède une teneur en 3HV de 2,3 mol%, un taux de cristallinité de 60 %, une température de transition vitreuse de 28 °C et une température de fusion de 173 °C.

Pour élaborer les membranes, la technique de fabrication par inversion de phase a été utilisée. La question du choix du solvant de mise en œuvre, notamment pour solubiliser le PHA, n'a pas de réponse immédiate. Le P(3HB3HV) étant difficilement soluble dans la majorité des solvants organiques, une étude à la fois théorique et empirique a permis de sélectionner trois solvants potentiels. L'approche basée sur les paramètres de Hansen a permis de présélectionner certains solvants avant de les tester expérimentalement pour la solubilisation puis précipitation du polymère. A l'issue de cette étude, le chloroforme, la NMP et le Cyrène™ ont été sélectionnés pour la fabrication des membranes en PHA.

Le chloroforme est le meilleur solvant des PHA et aussi le plus couramment utilisé. Il a été utilisé dans un premier temps pour la fabrication de membranes par inversion de phase induite par évaporation du solvant (EIPS). La PVP et le PEG ont été utilisés, à différentes concentrations, comme additifs agissant comme non-solvant. L'objectif était d'augmenter la porosité de la membrane et d'améliorer ses performances en filtration. Néanmoins, il a été montré que l'effet porogène de l'additif était directement lié à sa masse molaire. Ainsi, si sa masse molaire est inférieure 8 000 g.mol<sup>-1</sup>, le PEG a un effet plastifiant sur la membrane et tend à réduire sa porosité. Pour des masses molaires supérieures, l'effet porogène recherché a été obtenu. Finalement, les membranes poreuses fabriquées selon ce protocole ont des tailles moyennes de pore comprises entre 0,26 μm et 0,89 μm (adaptés à la microfiltration), des perméances à l'eau pouvant atteindre 210 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> et des taux de rétentions en bactéries de type *E. Coli* (1-3 μm) allant jusqu'à 99,98 %.

Avec la NMP et le Cyrène™, les membranes ont été fabriquées par inversion de phase induite par addition d'un non-solvant en phase liquide (NIPS-WIPS). Les propriétés mécaniques des membranes ont pu être améliorées par ajout, soit d'un support non-tissé, soit d'une étape d'évaporation en amont du bain de coagulation. Un travail sur la formulation du collodion, en ajustant la concentration en polymère ainsi que la nature et la concentration en différents additifs (PEG, PVP, EG et huile de brocoli époxydée), a permis d'obtenir des matériaux membranaires présentant des microstructures ajustables. Ainsi, des membranes symétriques et asymétriques ont pu être obtenues. Pour les membranes fabriquées en utilisant la NMP comme solvant, l'addition des agents porogènes (PEG300 et EG) améliore les performances pour atteindre des valeurs de perméance à l'eau supérieures à 400 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> et des taux de rétention en particules de kaolin (0,65 μm) allant jusqu'à 90 %. Pour les membranes fabriquées avec un solvant vert, le Cyrène™, la perméance à l'eau a également pu être augmentée comparativement aux membranes fabriquées en utilisant le chloroforme, pour atteindre des valeurs supérieures à 300 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>. Cependant, pour ces membranes, des tests de rétention devront être réalisés pour confirmer leur potentiel en filtration. Des membranes denses ont également été obtenues.



phase de démonstration). Néanmoins, selon les estimations, le marché des PHA devrait tripler d'ici 5 ans [69], ce qui pourrait aussi s'accompagner d'une diversification du marché des copolymères de PHA.

Par ailleurs, dans le but de comprendre les mécanismes impliqués dans la formation des membranes, il serait intéressant d'étudier plus en détail le phénomène de démixtion responsable de l'inversion de phase. Ce phénomène peut, par exemple, être suivi par microscopie optique afin de déterminer les temps avant démixtion et solidification de la membrane, en fonction de la composition du collodion [132]. Des tests de viscosité pourraient venir compléter ces observations et apporter des éléments de réponse sur les aspects cinétiques de la démixtion. Dans le cas où un PHA moins cristallin et plus soluble serait utilisé, la réalisation d'un diagramme de composition, par mesure du point trouble, permettrait d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes thermodynamiques mis en œuvre [405]. Les différents mécanismes de démixtions mis en jeu pendant l'inversion de phase, démixtion L-L par nucléation-croissance, démixtion L-L par décomposition spinodale ou démixtion S-L, pourraient alors être identifiés pour expliquer les microstructures finales observées.

L'efficacité de ces membranes au cours du temps et en conditions de filtration doit également être vérifiée. Les tests de MF réalisés jusqu'à présent ne s'étendaient que sur quelques minutes de filtration et les tests de stabilité en milieux aqueux n'ont pas donné de résultats concrets concernant les performances de filtration membranaires. Or, les performances des membranes peuvent diminuer fortement au cours du temps, notamment à cause des phénomènes de colmatage [406]. Des filtrations réalisées sur de plus longues durées seraient donc nécessaires pour étudier ce phénomène. En parallèle, l'évaluation de la résistance chimique des membranes en milieux acides, alcalins ou oxydants permettrait de prévoir la stabilité des membranes en prévision des étapes de lavages nécessaires après colmatage [406]. Ces tests permettraient également de déterminer si ces membranes se destinent plutôt à du traitement de l'eau, où la durée de vie des membranes varie de 5 à 10 ans, ou à de l'usage unique comme dans le domaine biomédical [6].

Enfin, toujours dans la perspective d'une continuité de ces travaux de recherche, il serait pertinent d'effectuer une analyse du cycle de vie de ce procédé de fabrication. En effet, si l'utilisation de biomatériaux permet généralement de diminuer l'impact environnemental global du produit, seule une analyse du cycle de vie complète intégrant tous les aspects de la fabrication d'une membrane de filtration en PHA permettra de le vérifier [15,16].



## Références



- [1] M.R. Landsman, R. Sujanani, S.H. Brodfuehrer, C.M. Cooper, A.G. Darr, R.J. Davis, K. Kim, S. Kum, L.K. Nalley, S.M. Nomaan, C.P. Oden, A. Paspureddi, K.K. Reimund, L.S. Rowles, S. Yeo, D.F. Lawler, B.D. Freeman, L.E. Katz, Water treatment: Are membranes the panacea?, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 11 (2020) 559–585. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-111919-091940>.
- [2] R. Van Reis, A. Zydney, Membrane separations in biotechnology, *Curr. Opin. Biotechnol.* 12 (2001) 208–211. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00201-9](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00201-9).
- [3] W. Guiga, M.-L. Lamelois, Membrane separations in food processing, in: F. Chemat, E. Vorobiev (Eds.), *Green Food Process. Tech. Preserv. Transform. Extr.*, Royal Society of Chemistry, 2020: pp. 184–253. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815353-6.00009-4>.
- [4] D.S. Sholl, R.P. Lively, Seven chemical separations to change the world, *Nature*. 532 (2016) 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>.
- [5] A.B. de Haan, H. Bosch, *Industrial Separation Processes*, De Gruyter, 2013. <https://doi.org/10.1515/9783110306729>.
- [6] S.P. Nunes, P.Z. Culfaz-Emecen, G.Z. Ramon, T. Visser, G.H. Koops, W. Jin, M. Ulbricht, Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes, *J. Memb. Sci.* 598 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117761>.
- [7] R. Semiat, Energy Issues in Desalination Processes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008). <https://doi.org/10.1021/es801330u>.
- [8] F. Macedonio, E. Drioli, Membrane Engineering for Green Process Engineering, *Engineering*. 3 (2017) 290–298. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.026>.
- [9] J. Hennessy, A. Livingston, R. Baker, Membranes from academia to industry, *Nat. Mater.* 16 (2017) 280–282. <https://doi.org/10.1038/nmat4861>.
- [10] Ellen MacArthur Foundation, *The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics & catalysing action*, (2017). <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics-catalysing-action> (accessed May 14, 2019).
- [11] L.C.M. Lebreton, J. Van Der Zwet, J.W. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady, J. Reisser, River plastic emissions to the world’s oceans, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>.
- [12] J.G.B. Derraik, The pollution of the marine environment by plastic debris: A review, *Mar. Pollut. Bull.* 44 (2002) 842–852. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5).
- [13] The plastics landscape: regulations, policies and influencers | Reports/Guides | PRI, (n.d.). <https://www.unpri.org/plastics/the-plastics-landscape-regulations-policies-and-influencers/4953.article> (accessed September 20, 2020).
- [14] Single-use plastics: A roadmap for sustainability | UNEP - UN Environment Programme, (n.d.). <https://www.unenvironment.org/resources/report/single-use-plastics-roadmap-sustainability> (accessed September 20, 2020).
- [15] F. Gironi, V. Piemonte, Bioplastics and petroleum-based plastics: Strengths and weaknesses, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 33 (2011) 1949–1959. <https://doi.org/10.1080/15567030903436830>.
- [16] T.A. Hottle, M.M. Bilec, A.E. Landis, Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment, *Resour. Conserv. Recycl.* 122 (2017) 295–306.

- <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.03.002>.
- [17] N. Jarroux, Les biopolymères: différents familles, propriétés et applications, Tech. l'ingénieurs. 33 (2015).
- [18] F. Galiano, K. Briceño, T. Marino, A. Molino, K.V. Christensen, A. Figoli, Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications, J. Memb. Sci. 564 (2018) 562–586. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.07.059>.
- [19] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. Alvarez, Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging, Express Polym. Lett. 8 (2014) 791–808. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.82>.
- [20] A. Anjum, M. Zuber, K. Mahmood Zia, A. Noreen, M. Naveed Anjum, S. Tabasum, Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements, Int. J. Biol. Macromol. 89 (2016) 161–174. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.069>.
- [21] S. Loeb, The Loeb-Sourirajan Membrane: How It Came About, in: Synth. Membr., 1981: pp. 1–9. <https://doi.org/10.1021/bk-1981-0153.ch001>.
- [22] B.S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikeh, N. Hilal, A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship, Desalination. 326 (2013) 77–95. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>.
- [23] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M. V. Hoek, Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 3798–3817. <https://doi.org/10.1021/ie101928r>.
- [24] N. Jacquél, C.-W. Lo, H.-S. Wu, Y.-H. Wei, S.S. Wang, Solubility of polyhydroxyalkanoates by experiment and thermodynamic correlations, AIChE J. 53 (2007) 2704–2714. <https://doi.org/10.1002/aic.11274>.
- [25] A.K. Hořda, I.F.J. Vankelecom, Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes, J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42130>.
- [26] A. Figoli, T. Marino, S. Simone, E. Di Nicolò, X.M. Li, T. He, S. Tornaghi, E. Drioli, Towards non-toxic solvents for membrane preparation: A review, Green Chem. 16 (2014) 4034–4059. <https://doi.org/10.1039/c4gc00613e>.
- [27] Z.F. Cui, Y. Jiang, R.W. Field, Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes, in: Membr. Technol., Elsevier, 2010: pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-632-3.00001-X>.
- [28] V.G. Gude, Desalination and sustainability - An appraisal and current perspective, Water Res. 89 (2016) 87–106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.012>.
- [29] T.Y. Cath, Osmotically and thermally driven membrane processes for enhancement of water recovery in desalination processes, Desalin. Water Treat. 15 (2010) 279–286. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1760>.
- [30] M.S. Jyothi, K.R. Reddy, K. Soontarapa, S. Naveen, A. V. Raghu, R. V. Kulkarni, D.P. Suhas, N.P. Shetti, M.N. Nadagouda, T.M. Aminabhavi, Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation, J. Environ. Manage. 242 (2019) 415–429. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.04.043>.
- [31] R. Clement, A. Jonquieres, Pervaporation, Tech. l'ingénieur. (2001). <https://www.techniques->

- ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42331210-j2820.pdf (accessed June 1, 2019).
- [32] K.S.Y. Ng, M. Haribabu, D.J.E. Harvie, D.E. Dunstan, G.J.O. Martin, Mechanisms of flux decline in skim milk ultrafiltration: A review, *J. Memb. Sci.* 523 (2017) 144–162. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.036>.
- [33] P. AIMAR, Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Mise en œuvre et performances, *Tech. l'ingénieur.* (2006).
- [34] C. Causserand, Filtration membranaire (OI, NF, UF): Caractérisation des membranes, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2014) 0–16.
- [35] A. Abdelrasoul, H. Doan, A. Lohi, C.-H. Cheng, Mass Transfer Mechanisms and Transport Resistances in Membrane Separation Process, in: M. Solecki (Ed.), *Mass Transf. - Adv. Process Model.*, InTech, Rijeka, 2015. <https://doi.org/10.5772/60866>.
- [36] R. Singh, Water and Membrane Treatment, in: *Membr. Technol. Eng. Water Purif.*, Butterworth-Heinemann, 2015: pp. 81–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63362-0.00002-1>.
- [37] S. Bourdon, A. Baudot, Filtration membranaire ( OI , NF , UF ) Applications diverses, *Tech. l'Ingénieur.* 33 (2012) 1–11.
- [38] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470020393>.
- [39] I. Ahmed, K.S. Balkhair, M.H. Albeiruttye, A.A.J. Shaiban, Importance and Significance of UF/MF Membrane Systems in Desalination Water Treatment, in: *Desalination, InTechOpen*, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68694>.
- [40] M. Kumar, T. Culp, Y. Shen, Water Desalination: History, Advances and Challenges, in: *Front. Eng.*, National Academies Press, 2017. <https://doi.org/10.17226/23659>.
- [41] R. Singh, Introduction to Membrane Technology, in: *Membr. Technol. Eng. Water Purif.*, Elsevier, 2015: pp. 1–80. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63362-0.00001-x>.
- [42] R.W. Baker, Overview of Membrane Science and Technology, in: *Membr. Technol. Appl.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004: pp. 1–14. <https://doi.org/10.1002/9781118359686.ch1>.
- [43] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic, 1996.
- [44] Sterlitech, 50 Years of Filtration Technology History, (2013). <https://www.sterlitech.com/blog/post/50-years-of-filtration-technology-history> (accessed August 26, 2020).
- [45] J.A. (Abbé) Nollet, Investigations on the causes for the ebullition of liquids, *J. Memb. Sci.* 100 (1995) 1–3. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00224-M](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00224-M).
- [46] H. Bechhold, Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode, *Zeitschrift Für Elektrotechnik Und Elektrochemie.* 13 (1907) 527–533. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19070133207>.
- [47] H.F. Pierce, Nitrocellulose membranes of graded permeability, (1927). <http://www.jbc.org/> (accessed August 25, 2020).
- [48] J.E. Cadotte, R.J. Petersen, Thin-Film Composite Reverse-Osmosis Membranes: Origin, Development, and Recent Advances, in: *Synth. Membr.*, 1981: pp. 305–326. <https://doi.org/10.1021/bk-1981-0153.ch021>.

- [49] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Elsevier Inc., 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.X0001-5>.
- [50] J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud, *Précis de matières plastiques - Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation*, Nathan, 2006. <https://www.boutique.afnor.org/livre/precis-de-matieres-plastiques-structures-proprietes-mise-en-ooeuvre-normalisation-edition-mise-a-jour/article/709569/fa092043> (accessed August 26, 2020).
- [51] D. Feldman, *Polymer history*, *Des. Monomers Polym.* 11 (2008) 1–15. <https://doi.org/10.1163/156855508X292383>.
- [52] K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential, *J. Memb. Sci.* 370 (2011) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>.
- [53] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *J. Memb. Sci.* 375 (2011) 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.
- [54] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- [55] M. Dmitrenko, A. Penkova, A. Kuzminova, A. Missyul, S. Ermakov, D. Roizard, Development and characterization of new pervaporation PVA membranes for the dehydration using bulk and surface modifications, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10060571>.
- [56] J. Da Silva Burgal, L. Peeva, A. Livingston, Towards improved membrane production: Using low-toxicity solvents for the preparation of PEEK nanofiltration membranes, *Green Chem.* 18 (2016) 2374–2384. <https://doi.org/10.1039/c5gc02546j>.
- [57] A.G. Livingston, G. Szekely, M.F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J.F. Kim, Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: from fabrication to application, *Green Chem.* 16 (2014) 4440. <https://doi.org/10.1039/c4gc00701h>.
- [58] A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani, Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment, *J. Memb. Sci.* 534 (2017) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.011>.
- [59] Y. Zhu, C. Romain, C.K. Williams, Sustainable polymers from renewable resources, *Nature*. 540 (2016) 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>.
- [60] The future of plastic, *Nat. Commun.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04565-2>.
- [61] M. Eriksen, L.C.M. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C.J. Moore, J.C. Borerro, F. Galgani, P.G. Ryan, J. Reisser, Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea, *PLoS One*. 9 (2014) 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>.
- [62] A. Chamas, H. Moon, J. Zheng, Y. Qiu, T. Tabassum, J.H. Jang, M. Abu-Omar, S.L. Scott, S. Suh, Degradation Rates of Plastics in the Environment, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>.
- [63] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, T.S. Galloway, Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>.

- [64] A.L. Andrady, Microplastics in the marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
- [65] J. Gigault, A. ter Halle, M. Baudrimont, P.Y. Pascal, F. Gauffre, T.L. Phi, H. El Hadri, B. Grassl, S. Reynaud, Current opinion: What is a nanoplastic?, *Environ. Pollut.* 235 (2018) 1030–1034. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>.
- [66] M. Smith, D.C. Love, C.M. Rochman, R.A. Neff, Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health, *Curr. Environ. Heal. Reports.* 5 (2018) 375–386. <https://doi.org/10.1007/s40572-018-0206-z>.
- [67] Heinrich Böll Foundation, Plastic Atlas, Facts and figures about the world of synthetic polymers, 2019. <https://doi.org/10.1177/0010414016666833>.
- [68] J.M. Egan, J. Xu, R. Di Girolamo, C.M. Thurber, C.W. Macosko, A.M. La Pointe, F.S. Bates, G.W. Coates, Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/iPP multiblock polymers, *Science* (80-. ). 355 (2017) 814–816. <https://doi.org/10.1126/science.aah5744>.
- [69] Market – European Bioplastics e.V., (n.d.). <https://www.european-bioplastics.org/market/> (accessed August 27, 2020).
- [70] L. Averous, S. Caillol, H. Cramail, Polymères biosourcés, Principaux enjeux et perspectives, *Actual. Chim.* 422 (2017).
- [71] T.P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester, F.R. Wurm, Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society, *Angew. Chemie Int. Ed.* 58 (2019) 50–62. <https://doi.org/10.1002/anie.201805766>.
- [72] N.T. Hancock, N.D. Black, T.Y. Cath, A comparative life cycle assessment of hybrid osmotic dilution desalination and established seawater desalination and wastewater reclamation processes, *Water Res.* 46 (2012) 1145–1154. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.004>.
- [73] A.A. Martins, N.S. Caetano, T.M. Mata, LCA for Membrane Processes, in: *Green Chem. Sustain. Technol.*, 2017: pp. 23–66. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-5623-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-5623-9_2).
- [74] L. Ioannou-Ttofa, S. Foteinis, E. Chatzisyneon, D. Fatta-Kassinou, The environmental footprint of a membrane bioreactor treatment process through Life Cycle Analysis, *Sci. Total Environ.* 568 (2016) 306–318. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.06.032>.
- [75] W. Lawler, J. Alvarez-Gaitan, G. Leslie, P. Le-Clech, Comparative life cycle assessment of end-of-life options for reverse osmosis membranes, *Desalination.* 357 (2015) 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.013>.
- [76] W. Lawler, Z. Bradford-Hartke, M.J. Cran, M. Duke, G. Leslie, B.P. Ladewig, P. Le-Clech, Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes, *Desalination.* 299 (2012) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.030>.
- [77] Y. Xu, X. Gao, X. Wang, Q. Wang, Z. Ji, X. Wang, T. Wu, C. Gao, Highly and stably water permeable thin film nanocomposite membranes doped with MIL-101 (Cr) nanoparticles for reverse osmosis application, *Materials (Basel).* 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9110870>.
- [78] J.E. Cadotte, R.J. Petersen, R.E. Larson, E.E. Erickson, A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane, *Desalination.* 32 (1980) 25–31. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)86003-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)86003-8).
- [79] M.J.T. Raaijmakers, N.E. Benes, Current trends in interfacial polymerization chemistry, *Prog. Polym. Sci.* 63 (2016) 86–142. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.004>.

- [80] A. Marcano, O. Ba, P. Thebault, R. Crétois, S. Marais, A.C. Duncan, Elucidation of innovative antibiofilm materials, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 136 (2015) 56–63.
- [81] A. Marcano, N. Bou Haidar, S. Marais, J.-M. Valleton, A.C. Duncan, Designing Biodegradable PHA-Based 3D Scaffolds with Antibiofilm Properties for Wound Dressings: Optimization of the Microstructure/Nanostructure, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 3 (2017) 3654–3661. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00552>.
- [82] J. Xi, J. Li, L. Zhu, Y. Gong, N. Zhao, X. Zhang, Effects of Quenching Temperature and Time on Pore Diameter of Poly (3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyhexanoate) Porous Scaffolds and MC3T3-E1 Osteoblast Response to the Scaffolds, *Tsinghua Sci. Technol.* 12 (2007) 366–371.
- [83] D. Guzman, H. Kirsebom, C. Solano, J. Quillaguama, R. Hatti-Kaul, Preparation of hydrophilic poly(3-hydroxybutyrate) macroporous scaffolds through enzyme-mediated modifications, *J. Bioact. Compat. Polym.* 26 (2011) 452–463. <https://doi.org/10.1177/0883911511419970>.
- [84] G. Torun Kose, H. Kenar, N. Hasirci, V. Hasirci, Macroporous poly ( 3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate ) matrices for bone tissue engineering, *Biomaterials*. 24 (2003) 1949–1958. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00613-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00613-0).
- [85] N. Wang, Z. Zhou, L. Xia, Y. Dai, H. Liu, Fabrication and characterization of bioactive  $\beta$  - Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/PHBV composite scaffolds, *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (2013) 2294–2301. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.059>.
- [86] Y. Wang, Q. Wu, J. Chen, G. Chen, Evaluation of three-dimensional scaffolds made of blends of hydroxyapatite and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) for bone reconstruction, *Biomaterials*. 26 (2005) 899–904. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.03.035>.
- [87] A.R.S. Jr, B.M.P. Ferreira, E.A.R. Duek, H. Dolder, R.S. Wada, M.L.F. Wada, Differentiation Pattern of Vero Cells Cultured on Poly (L-Lactic Acid )/Poly (Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate) Blends, *Artif. Organs*. 28 (2004) 381–389.
- [88] S.K. Misra, D. Mohn, T.J. Brunner, W.J. Stark, S.E. Philip, I. Roy, V. Salih, J.C. Knowles, A.R. Boccaccini, Comparison of nanoscale and microscale bioactive glass on the properties of P(3HB)/Bioglass composites, *Biomaterials*. 29 (2008) 1750–1761. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.040>.
- [89] M. Dias, Æ.M.C. Moraes, A.R. Santos, J.Æ.M. Isabel, Blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(p-dioxanone): miscibility , thermal stability and biocompatibility, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 19 (2008) 3535–3544. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3531-1>.
- [90] G. Cheng, Z. Cai, L. Wang, Biocompatibility and biodegradation of poly(hydroxybutyrate)/poly(ethylene glycol) blend films, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14 (2003) 1073–1078.
- [91] J. Kang, H. Gi, R. Choe, S. Il Yun, Fabrication and characterization of poly (3-hydroxybutyrate) gels using non-solvent-induced phase separation, *Polymer (Guildf)*. 104 (2016) 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.093>.
- [92] W.L. Tan, N.N. Yaakob, A. Zainal Abidin, M. Abu Bakar, N.H.H. Abu Bakar, Metal Chloride Induced Formation of Porous Polyhydroxybutyrate (PHB) Films : Morphology , Thermal Properties and Crystallinity, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 133 (2016). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/133/1/012012>.
- [93] N. Follain, C. Chappéy, E. Dargent, F. Chivrac, R. Crétois, S. Marais, Structure and Barrier Properties of Biodegradable Polyhydroxyalkanoate Films, *J. Phys. Chem.* 118 (2014) 6165–

- 6177.
- [94] A.A. Kehail, C.J. Brigham, Anti-biofilm Activity of Solvent-Cast and Electrospun Polyhydroxyalkanoate Membranes Treated with Lysozyme, *J. Polym. Environ.* 26 (2017) 66–72. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0921-1>.
- [95] R.T.H. Chan, H. Marc, T. Ahmed, R.A. Russell, J. Holden, L.J.R. Foster, Poly(ethylene glycol) - modulated cellular biocompatibility of polyhydroxyalkanoate films, *Polym. Int.* 62 (2013) 884–892. <https://doi.org/10.1002/pi.4451>.
- [96] H.S. Barud, J.L. Souza, D.B. Santos, M.S. Crespi, C.A. Ribeiro, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Bacterial cellulose/poly (3-hydroxybutyrate) composite membranes, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1279–1284. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.049>.
- [97] H. Strathmann, K. Kock, The formation mechanism of phase inversion membranes, *Desalination.* 21 (1977) 241–255. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)88244-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88244-2).
- [98] D. Bouyer, C. Faur, C. Pochat, Procédés d’élaboration de membranes par séparation de phases, *Tech. L’Ingenieur.* 33 (2011).
- [99] C.A. Smolders, A.J. Reuvers, R.M. Boom, I.M. Wienk, Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids, *J. Memb. Sci.* 73 (1992) 259–275. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80134-6](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80134-6).
- [100] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, R.W. Baker, The formation mechanism of asymmetric membranes, *Desalination.* 16 (1975) 179–203. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)82092-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)82092-5).
- [101] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, 1991. [https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=y2\\_wCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR9&ots=X7iYoeViLL&sig=d80v8WAsColzY1EBQtVsOfHIG4](https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=y2_wCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR9&ots=X7iYoeViLL&sig=d80v8WAsColzY1EBQtVsOfHIG4) (accessed October 30, 2019).
- [102] L. Broens, P.W. Altena, C.A. Smolders, Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena, *Desalination.* 32 (1980) 33–45.
- [103] M.A. Frommer, I. Feiner, O. Kedem, R. Bloch, The mechanism for formation of “skinned” membranes, *Desalination.* 7 (1970) 393–402.
- [104] S. Loeb, S. Sourirajan, High flow porous membranes for separating water from saline solutions, 3,133,132, 1964. <http://www.freepatentsonline.com/3133132.pdf> (accessed March 19, 2020).
- [105] F. Wang, P. Altschuh, L. Ratke, H. Zhang, M. Selzer, B. Nestler, Progress Report on Phase Separation in Polymer Solutions, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1806733. <https://doi.org/10.1002/adma.201806733>.
- [106] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Un, NY, 1953.
- [107] P.J. Flory, Thermodynamics of high polymer solutions, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 51–61. <https://doi.org/10.1063/1.1723621>.
- [108] C.M. Hansen, Hansen solubility parameters: A user’s handbook: Second edition, 2007. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>.
- [109] B. Liu, Q. Du, Y. Yang, The phase diagrams of mixtures of EVAL and PEG in relation to membrane formation, *J. Memb. Sci.* 180 (2000) 81–92. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00526-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00526-3).
- [110] M.A. Rasool, I.F.J. Vankelecom, Use of  $\gamma$ -valerolactone and glycerol derivatives as bio-based

- renewable solvents for membrane preparation, *Green Chem.* 21 (2019) 1054–1064. <https://doi.org/10.1039/c8gc03652g>.
- [111] J. Tae Jung, J.F. Kim, H. Hyun, E. Drioli, Y. Moo, Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS), *J. Memb. Sci.* 514 (2016) 250–263. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.069>.
- [112] K.L. Hoy, Solubility Parameter as a Design Parameter for Water Borne Polymers and Coatings, *J. Coat. Fabr.* 19 (1989) 53–67. <https://doi.org/10.1177/152808378901900106>.
- [113] E. Stefanis, C. Panayiotou, Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method, *Int J Thermophys.* 29 (2008) 568–585. <https://doi.org/10.1007/s10765-008-0415-z>.
- [114] R.F. Fedors, A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974). <https://doi.org/10.1002/pen.760140211>.
- [115] P. Van De Witte, P.J. Dijkstra, J.W.A. Van Den Berg, J. Feijen, Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation, *J. Memb. Sci.* 117 (1996) 1–31. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00088-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00088-9).
- [116] P. Radovanovic, S.W. Thiel, S.T. Hwang, Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part I. Modelling mass transport during gelation, *J. Memb. Sci.* 65 (1992) 213–229. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87024-R](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87024-R).
- [117] S.G. Li, T. Van De Boomgaard, C.A. Smolders, H. Strathmann, Physical gelation of amorphous polymers in a mixture of solvent and nonsolvent, *Macromolecules.* 29 (1996) 2053–2059. <https://doi.org/10.1021/ma9508966>.
- [118] M. Li, I. Katsouras, C. Piliago, G. Glasser, I. Lieberwirth, P.W.M. Blom, D.M. De Leeuw, Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 7695–7702. <https://doi.org/10.1039/c3tc31774a>.
- [119] H. Bokhorst, F.W. Altena, C.A. Smolders, Formation of asymmetric cellulose acetate membranes, *Desalination.* 38 (1981) 349–360.
- [120] T.H. Young, L.P. Cheng, D.J. Lin, L. Fane, W.Y. Chuang, Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents, *Polymer (Guildf).* 40 (1999) 5315–5323. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00747-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00747-2).
- [121] H. Tanaka, T. Araki, Viscoelastic phase separation in soft matter: Numerical-simulation study on its physical mechanism, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2108–2141. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.02.025>.
- [122] M. FONTANILLE, Y. GNANOU, Structure morphologique des polymères, *Tech. L'Ingenieur.* (2009).
- [123] Q.T. Nguyen, O.T. Alaoui, H. Yang, C. Mbareck, Dry-cast process for synthetic microporous membranes: Physico-chemical analyses through morphological studies, *J. Memb. Sci.* 358 (2010) 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.022>.
- [124] C. Cohen, G.B. Tanny, S. Prager, Diffusion-controlled formation of porous structures in ternary polymer systems, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 17 (1979) 477–489. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170312>.
- [125] A.J. Reuvers, J.W.A. Van Den Berg, C.A. Smolders, Formation of membranes by means of

- immersion precipitation : Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation, *J. Memb. Sci.* 34 (1987) 45–65.
- [126] S.A. McKelvey, W.J. Koros, Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes, *J. Memb. Sci.* 112 (1996) 29–39. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00197-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00197-2).
- [127] N. Ismail, A. Venault, J.-P. Mikkola, D. Bouyer, E. Drioli, N. Tavajohi Hassan Kiadeh, Investigating the potential of membranes formed by the vapor induced phase separation process, *J. Memb. Sci.* (2019) 117601. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117601>.
- [128] G.-L. Ji, B.-K. Zhu, Z.-Y. Cui, C.-F. Zhang, Y.-Y. Xu, PVDF porous matrix with controlled microstructure prepared by TIPS process as polymer electrolyte for lithium ion battery, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 6415–6425. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.049>.
- [129] R. Shimizu, H. Tanaka, A novel coarsening mechanism of droplets in immiscible fluid mixtures, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1038/ncomms8407>.
- [130] M. Di Luccio, R. Nobrega, C.P. Borges, Microporous anisotropic phase inversion membranes from bisphenol-A polycarbonate: Study of a ternary system, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 4309–4315. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00653-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00653-9).
- [131] X. Tan, D. Rodrigue, A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (Vinylidene Fluoride), *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1160. <https://doi.org/10.3390/polym11071160>.
- [132] G.R. Guillen, G.Z. Ramon, H.P. Kavehpour, R.B. Kaner, E.M.V. Hoek, Direct microscopic observation of membrane formation by nonsolvent induced phase separation, *J. Memb. Sci.* 431 (2013) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.031>.
- [133] M.A. Frommer, R.M. Messalem, Mechanism of Membrane Formation. VI. Convective Flows and Large Void Formation during Membrane Precipitation, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 12 (1973) 328–333. <https://doi.org/10.1021/i360048a015>.
- [134] M.G. Buonomenna, P. Macchi, M. Davoli, E. Drioli, Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 1557–1572. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.12.033>.
- [135] P. Radovanovic, S.W. Thiel, S.T. Hwang, Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II. The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation, *J. Memb. Sci.* 65 (1992) 231–246. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87025-S](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87025-S).
- [136] A.K. Hořda, B. Aernouts, W. Saeys, I.F.J. Vankelecom, Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes, *J. Memb. Sci.* 442 (2013) 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.017>.
- [137] R.A. Milescu, C.R. Mcelroy, T.J. Farmer, P.M. Williams, M.J. Walters, J.H. Clark, Z. Xie, Fabrication of PES/PVP Water Filtration Membranes Using Cyrene, a Safer Bio-Based Polar Aprotic Solvent, *Adv. Microb. Physiol.* (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/9692859>.
- [138] N. Tavajohi, Z. Cui, J. Hoon, D. Won, S. Young, A. Sanguineti, V. Arcella, Y. Moo, E. Drioli, Microporous poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes fabricated with PolarClean as water-soluble green diluent and additives, *J. Memb. Sci.* 479 (2015) 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.031>.

- [139] C. Özdemir, A. Güner, Solubility profiles of poly(ethylene glycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3068–3093. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.022>.
- [140] D.W. van (Dirk W. Krevelen, K. te. Nijenhuis, *Properties of polymers : their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, 2009.
- [141] A.K. Hořda, M. De Roeck, K. Hendrix, I.F.J. Vankelecom, The influence of polymer purity and molecular weight on the synthesis of integrally skinned polysulfone membranes, *J. Memb. Sci.* 446 (2013) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.023>.
- [142] H.H. Wang, J.T. Jung, J.F. Kim, S. Kim, E. Drioli, Y.M. Lee, A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS), *J. Memb. Sci.* 574 (2019) 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.051>.
- [143] E. Fontananova, J.C. Jansen, A. Cristiano, E. Curcio, E. Drioli, Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes, *Desalination.* 192 (2006) 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.09.021>.
- [144] B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkait, Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive, *J. Memb. Sci.* 315 (2008) 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.027>.
- [145] B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkait, Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties, *J. Memb. Sci.* 309 (2008) 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.027>.
- [146] L. Yan, Y.S. Li, C.B. Xiang, S. Xianda, Effect of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, *J. Memb. Sci.* 276 (2006) 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.044>.
- [147] L. Yan, Y.S. Li, C.B. Xiang, Preparation of poly(vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and its antifouling research, *Polymer (Guildf).* 46 (2005) 7701–7706. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.155>.
- [148] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, A. Turturro, High performance ultrafiltration membranes cast from LiCl doped solutions, *Desalination.* 68 (1988) 167–177. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(88\)80052-3](https://doi.org/10.1016/0011-9164(88)80052-3).
- [149] M.J. Han, S.T. Nam, Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane, *J. Memb. Sci.* 202 (2002) 55–61. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00718-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00718-9).
- [150] Y. Ma, F. Shi, J. Ma, M. Wu, J. Zhang, C. Gao, Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes, *Desalination.* 272 (2011) 51–58. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.12.054>.
- [151] W.L. Chou, D.G. Yu, M.C. Yang, C.H. Jou, Effect of molecular weight and concentration of PEG additives on morphology and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.005>.
- [152] L.P. Cheng, Effect of temperature on the formation of microporous PVDF membranes by precipitation from 1-Octanol/DMF/PVDF and water/ DMF/PVDF systems, *Macromolecules.* 32 (1999) 6668–6674. <https://doi.org/10.1021/ma990418l>.
- [153] P. Vandezande, X. Li, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, High throughput study of phase

- inversion parameters for polyimide-based SRNF membranes, *J. Memb. Sci.* 330 (2009) 307–318. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.068>.
- [154] T.H. Young, Y.H. Huang, Y.S. Huang, The formation mechanism of EVAL membranes prepared with or without the nonsolvent absorption process, *J. Memb. Sci.* 171 (2000) 197–206. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00302-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00302-1).
- [155] R. Pervin, P. Ghosh, M.G. Basavaraj, Tailoring pore distribution in polymer films via evaporation induced phase separation, *RSC Adv.* 9 (2019) 15593–15605. <https://doi.org/10.1039/c9ra01331h>.
- [156] P. Menut, C. Dupuy, Poly(ether imide) membrane formation by water vapour induced phase inversion, *Macromol. Symp.* 188 (2002) 37–48. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200211\)188](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200211)188).
- [157] H. Caquineau, P. Menut, A. Deratani, C. Dupuy, Influence of the Relative Humidity on Film Formation by Vapor Induced Phase Separation, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 798–808. <https://doi.org/10.1002/pen.10066>.
- [158] X. Tian, Z. Wang, S. Zhao, S. Li, J. Wang, S. Wang, The influence of the nonsolvent intrusion through the casting film bottom surface on the macrovoid formation, *J. Memb. Sci.* 464 (2014) 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.049>.
- [159] S. Azari, M. Karimi, M.H. Kish, Structural properties of the Poly(acrylonitrile) membrane prepared with different cast thicknesses, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 2442–2448. <https://doi.org/10.1021/ie900952v>.
- [160] K. Hendrix, G. Koeckelberghs, I.F.J. Vankelecom, Study of phase inversion parameters for PEEK-based nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 452 (2014) 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.048>.
- [161] P. Aerts, I. Genné, R. Leysen, P.A. Jacobs, I.F.J. Vankelecom, The role of the nature of the casting substrate on the properties of membranes prepared via immersion precipitation, *J. Memb. Sci.* 283 (2006) 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.039>.
- [162] H.R. Lohokare, Y.S. Bhole, U.K. Kharul, Effect of support material on ultrafiltration membrane performance, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 3389–3395. <https://doi.org/10.1002/app.23039>.
- [163] P.K. Annamalai, C. Pochat-Bohatier, D. Bouyer, C.L. Li, A. Deratani, D.M. Wang, Kinetics of mass transfer during vapour-induced phase separation (VIPS) process and its influence on poly-(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane structure and surface morphology, *Desalin. Water Treat.* 34 (2011) 204–210. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2809>.
- [164] A. Venault, Y. Chang, D.-M. Wang, D. Bouyer, A Review on Polymeric Membranes and Hydrogels Prepared by Vapor-Induced Phase Separation Process, *Polym. Rev.* 53 (2013) 568–626. <https://doi.org/10.1080/15583724.2013.828750>.
- [165] Y. Peng, H. Fan, Y. Dong, Y. Song, H. Han, Effects of exposure time on variations in the structure and hydrophobicity of polyvinylidene fluoride membranes prepared via vapor-induced phase separation, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7872–7881. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.108>.
- [166] D. Bouyer, W. Werapun, C. Pochat-Bohatier, A. Deratani, Morphological properties of membranes fabricated by VIPS process using PEI/NMP/water system: SEM analysis and mass transfer modelling, *J. Memb. Sci.* 349 (2010) 97–112. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.036>.

- [167] C.L. Li, D.M. Wang, A. Deratani, D. Quémener, D. Bouyer, J.Y. Lai, Insight into the preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes by vapor-induced phase separation, *J. Memb. Sci.* 361 (2010) 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.064>.
- [168] Q. Zhao, R. Xie, F. Luo, Y. Faraj, Z. Liu, X.J. Ju, W. Wang, L.Y. Chu, Preparation of high strength poly(vinylidene fluoride) porous membranes with cellular structure via vapor-induced phase separation, *J. Memb. Sci.* 549 (2018) 151–164. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.068>.
- [169] J.S. Kang, K.Y. Kim, Y.M. Lee, Preparation of microporous chlorinated poly(vinyl chloride) membrane in fabric and the characterization of their pore sizes and pore-size distributions, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 1195–1202. <https://doi.org/10.1002/app.11063>.
- [170] H. Sun, S. Liu, B. Ge, L. Xing, H. Chen, Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase, *J. Memb. Sci.* 295 (2007) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.019>.
- [171] A. Venault, A.J. Jumao-as-Leyba, Z.R. Yang, S. Carretier, Y. Chang, Formation mechanisms of low-biofouling PVDF/F127 membranes prepared by VIPS process, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 62 (2016) 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.12.033>.
- [172] T. Phaechamud, S. Chitrattha, Pore formation mechanism of porous poly(dl-lactic acid) matrix membrane, *Mater. Sci. Eng. C.* 61 (2016) 744–752. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.014>.
- [173] J. Zhao, G. Luo, J. Wu, H. Xia, Preparation of microporous silicone rubber membrane with tunable pore size via solvent evaporation-induced phase separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 2040–2046. <https://doi.org/10.1021/am302929c>.
- [174] J.-K. Kim, K. Taki, M. Ohshima, Preparation of a Unique Microporous Structure via Two Step Phase Separation in the Course of Drying a Ternary Polymer Solution, *Langmuir.* 23 (2007) 12397–12405. <https://doi.org/10.1021/la7013896>.
- [175] S. Chitrattha, T. Phaechamud, Modifying Poly(L-Lactic Acid) Matrix Film Properties with High Loaded Poly(Ethylene Glycol), *Key Eng. Mater.* 545 (2013) 57–62. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.545.57>.
- [176] J.F. Kim, J.H. Kim, Y.M. Lee, E. Drioli, Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: A review, *AIChE J.* 62 (2016) 461–490. <https://doi.org/10.1002/aic.15076>.
- [177] Y.K. Lin, G. Chen, J. Yang, X.L. Wang, Formation of isotactic polypropylene membranes with bicontinuous structure and good strength via thermally induced phase separation method, *Desalination.* 236 (2009) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.044>.
- [178] Z. Yang, P. Li, H. Chang, S. Wang, Effect of diluent on the morphology and performance of iPP hollow fiber microporous membrane via thermally induced phase separation, *Chinese J. Chem. Eng.* 14 (2006) 394–397. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(06\)60089-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(06)60089-X).
- [179] S. ichi Sawada, C. Ursino, F. Galiano, S. Simone, E. Drioli, A. Figoli, Effect of citrate-based non-toxic solvents on poly(vinylidene fluoride) membrane preparation via thermally induced phase separation, *J. Memb. Sci.* 493 (2015) 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.003>.
- [180] M. Gu, J. Zhang, X. Wang, H. Tao, L. Ge, Formation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation, *Desalination.* 192 (2006) 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.015>.
- [181] J. Yang, D.W. Li, Y.K. Lin, X.L. Wang, F. Tian, Z. Wang, Formation of a bicontinuous structure

- membrane of polyvinylidene fluoride in diphenyl ketone diluent via thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 341–347. <https://doi.org/10.1002/app.28606>.
- [182] W. Ma, J. Zhang, B. Van der Bruggen, X. Wang, Formation of an interconnected lamellar structure in PVDF membranes with nanoparticles addition via solid-liquid thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 2715–2723. <https://doi.org/10.1002/app.37574>.
- [183] S. Rajabzadeh, C. Liang, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Effect of additives on the morphology and properties of poly(vinylidene fluoride) blend hollow fiber membrane prepared by the thermally induced phase separation method, *J. Memb. Sci.* 423–424 (2012) 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.013>.
- [184] J. Lee, B. Park, J. Kim, S. Bin Park, Effect of PVP, lithium chloride, and glycerol additives on PVDF dual-layer hollow fiber membranes fabricated using simultaneous spinning of TIPS and NIPS, *Macromol. Res.* 23 (2015) 291–299. <https://doi.org/10.1007/s13233-015-3037-x>.
- [185] N.T. Hassankiadeh, Z. Cui, J.H. Kim, D.W. Shin, S.Y. Lee, A. Sanguineti, V. Arcella, Y.M. Lee, E. Drioli, Microporous poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes fabricated with PolarClean as water-soluble green diluent and additives, *J. Memb. Sci.* 479 (2015) 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.031>.
- [186] J.C. Anastas, P. T.; Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford [England] ;New York, 1998. <https://www.worldcat.org/title/green-chemistry-theory-and-practice/oclc/39523207> (accessed March 24, 2020).
- [187] Bioplastics – European Bioplastics e.V., (n.d.). <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (accessed July 15, 2019).
- [188] D. Wyart, Les polymères biodégradables, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2017).
- [189] M. Weiss, M. Patel, H. Heilmeier, S. Bringezu, Applying distance-to-target weighing methodology to evaluate the environmental performance of bio-based energy, fuels, and materials, 50 (2007) 260–281. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.06.003>.
- [190] L. Chaunier, S. Guessasma, S. Belhabib, G. Della Valle, D. Lourdin, E. Leroy, Material extrusion of plant biopolymers: Opportunities & challenges for 3D printing, *Addit. Manuf.* 21 (2018) 220–233. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2018.03.016>.
- [191] E. Enriquez, A.K. Mohanty, M. Misra, Biobased polymer blends of poly(trimethylene terephthalate) and high density polyethylene, *Mater. Des.* 90 (2016) 984–990. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.066>.
- [192] Lactips - Polymère naturel et biodégradable en milieu aquatique, (n.d.). <https://www.lactips.com/> (accessed September 21, 2020).
- [193] *Plastics-the Facts 2019 An analysis of European plastics production, demand and waste data*, n.d.
- [194] *New Plastics Economy - The Future Of Plastics - New Plastics Economy (en-GB)*, (n.d.). <https://www.newplasticseconomy.org/> (accessed September 20, 2020).
- [195] V.K. Thakur, S.I. Voicu, Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review, *Carbohydr. Polym.* 146 (2016) 148–165. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.030>.
- [196] T.D. Nguyen, K. Chan, T. Matsuura, S. Sourirajan, Effect of Shrinkage on Pore Size and Pore Size Distribution of Different Cellulosic Reverse Osmosis Membranes, *Ind. Eng. Chem. Prod.*

- Res. Dev. 23 (1984) 501–508. <https://doi.org/10.1021/i300015a035>.
- [197] Z. Xiong, H. Lin, F. Liu, X. Yu, Y. Wang, Y. Wang, A new strategy to simultaneously improve the permeability, heat-deformation resistance and antifouling properties of polylactide membrane via bio-based  $\beta$ -cyclodextrin and surface crosslinking, *J. Memb. Sci.* 513 (2016) 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.036>.
- [198] F. Galiano, · Abdulsattar, H. Ghanim, · Khalid, T. Rashid, T. Marino, S. Simone, · Qusay, F. Alsahy, A. Figoli, Preparation and characterization of green polylactic acid (PLA) membranes for organic/organic separation by pervaporation, *Clean Technol. Environ. Policy.* 21 (2019) 109–120. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1621-4>.
- [199] T. Tanaka, D.R. Lloyd, Formation of poly(l-lactic acid) microfiltration membranes via thermally induced phase separation, *J. Memb. Sci.* 238 (2004) 65–73. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2004.03.020>.
- [200] V. Ghaffarian, S.M. Mousavi, M. Bahreini, H. Jalaei, Polyethersulfone/poly (butylene succinate) membrane: Effect of preparation conditions on properties and performance, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1359–1366. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.019>.
- [201] V. Ghaffarian, S.M. Mousavi, M. Bahreini, Effect of blend ratio and coagulation bath temperature on the morphology, tensile strength and performance of cellulose acetate/poly(butylene succinate) membranes, *Desalin. Water Treat.* 54 (2015) 473–480. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883329>.
- [202] A. Mas, H. Jaaba, J. Sledz, F. Schue, Membranes en PHB, P(HB-co-9% HV), P(HB-co-22% HV) pour la microfiltration ou la pervaporation propriétés filtrantes et état de surface, *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 435–450.
- [203] M. Villegas, E.F. Castro, A.C. Habert, J.C. Gottifredi, Sorption and pervaporation with poly (3-hydroxybutyrate) membranes : methanol / methyl tertbutyl ether mixtures, *J. Memb. Sci.* 367 (2011) 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.051>.
- [204] M. Villegas, A.I. Romero, M.L. Parentis, E.F. Castro Vidaurre, J.C. Gottifredi, Acrylic acid plasma polymerized poly(3-hydroxybutyrate) membranes for methanol/MTBE separation by pervaporation, *Chem. Eng. Res. Des.* 109 (2016) 234–248. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2016.01.018>.
- [205] R.G. de Paiva, M.A. de Moraes, F.C. de Godoi, M.M. Beppu, Multilayer biopolymer membranes containing copper for antibacterial applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 126 (2012) E17–E24. <https://doi.org/10.1002/app.36666>.
- [206] T.C. Mokhena, A.S. Luyt, Development of multifunctional nano/ultrafiltration membrane based on a chitosan thin film on alginate electrospun nanofibres, *J. Clean. Prod.* 156 (2017) 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.073>.
- [207] Keita Kashima and Masanao Imai, Advanced Membrane Material from Marine Biological Polymer and Sensitive Molecular-Size Recognition for Promising Separation Technology, in: *Adv. Desalin.*, 2012: p. 224. <https://doi.org/dx.doi.org/10.5772/50734>.
- [208] V.K. Thakur, M.K. Thakur, Recent Advances in Graft Copolymerization and Applications of Chitosan: A Review, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 2637–2652. <https://doi.org/10.1021/sc500634p>.
- [209] H. Yilmaz Atay, Antibacterial activity of chitosan-based systems, in: *Funct. Chitosan Drug Deliv. Biomed. Appl.*, Springer Singapore, 2020: pp. 457–489. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-0263-7\\_15](https://doi.org/10.1007/978-981-15-0263-7_15).

- [210] F. Maser, C. Ströher-Glowienka, K. Kimmerle, W. Gudernatsch, Collagen film as a new pervaporation membrane, *J. Memb. Sci.* 61 (1991) 269–278. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80020-7](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80020-7).
- [211] M.L. Gimenes, L. Liu, X. Feng, Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures, *J. Memb. Sci.* 295 (2007) 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.036>.
- [212] F. Suzuki, H. Kimura, T. Shibue, Formation having a tanning gradient structure of collagen membrane by the pervaporation technique, *J. Memb. Sci.* 165 (2000) 169–175. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00233-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00233-1).
- [213] S.Y. Lee, Bacterial polyhydroxyalkanoates, *Biotechnol. Bioeng.* 49 (1996) 1–14. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19960105\)49:1<1::AID-BIT1>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19960105)49:1<1::AID-BIT1>3.0.CO;2-P).
- [214] A. Elain, A. Le Grand, Y.M. Corre, M. Le Fellic, N. Hachet, V. Le Tilly, P. Loulergue, J.L. Audic, S. Bruzaud, Valorisation of local agro-industrial processing waters as growth media for polyhydroxyalkanoates (PHA) production, *Ind. Crops Prod.* 80 (2016) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.052>.
- [215] J.-L. Audic, L. Lemiègre, Y. Corre, Thermal and Mechanical Properties of a Polyhydroxyalkanoate Plasticized with Biobased Epoxidized Broccoli Oil, *J. Appl. Polym. Sci.* 39983 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1002/app.39983>.
- [216] Y.M. Corre, S. Bruzaud, J.L. Audic, Y. Grohens, Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study, *Polym. Test.* 31 (2012) 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.11.002>.
- [217] P. De Caro, S. Thiebaud Roux, Biosolvants Conception, propriétés et aspects environnementaux, *Tech. l'ingénieur.* (2015).
- [218] La réglementation REACH | Ministère de la Transition écologique, (n.d.). <https://www.ecologie.gouv.fr/reglementation-reach> (accessed September 7, 2020).
- [219] A. Figoli, T. Marino, F. Galiano, S.S. Dorraji, E. Di Nicolò, T. He, Sustainable Route in Preparation of Polymeric Membranes, in: 2017: pp. 97–120. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-5623-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-10-5623-9_4).
- [220] T. Marino, F. Russo, A. Criscuoli, A. Figoli, TamiSolve<sup>®</sup> NxG as novel solvent for polymeric membrane preparation, *J. Memb. Sci.* 542 (2017) 418–429. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.038>.
- [221] J. Da Silva Burgal, L. Peeva, A. Livingston, Towards improved membrane production: Using low-toxicity solvents for the preparation of PEEK nanofiltration membranes, *Green Chem.* 18 (2016) 2374–2384. <https://doi.org/10.1039/c5gc02546j>.
- [222] T. Marino, F. Galiano, A. Molino, A. Figoli, New frontiers in sustainable membrane preparation: Cyrene<sup>™</sup> as green bioderived solvent, *J. Memb. Sci.* 580 (2019) 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.034>.
- [223] A. Hanafia, C. Faur, A. Deratani, P. Guenoun, H. Garate, A. Deratani, D. Quemener, C. Pochat-Bohatier, D. Bouyer, Fabrication of novel porous membrane from biobased water-soluble polymer (hydroxypropylcellulose), *J. Memb. Sci.* 526 (2017) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.037>.
- [224] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents, *Green Chem.* 9 (2007) 927–93.

- <https://doi.org/10.1039/b617536h>.
- [225] A. Randová, L. Bartovská, P. Morávek, P. Mat, M. Novotná, S. Mat, E. Drioli, A. Figoli, M. Lan, K. Friess, A fundamental study of the physicochemical properties of Rhodiasolv<sup>®</sup> Polarclean : A promising alternative to common and hazardous solvents, *J. Mol. Liq.* 224 (2016) 1163–1171. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.085>.
- [226] D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C.R. McElroy, S. Abou-Shehada, P.J. Dunn, CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents, *Green Chem.* 18 (2016) 288–296. <https://doi.org/10.1039/C5GC01008J>.
- [227] C.J. Clarke, W.C. Tu, O. Levers, A. Bröhl, J.P. Hallett, Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes, *Chem. Rev.* 118 (2018) 747–800. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>.
- [228] S. Rajabzadeh, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 415–423. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.027>.
- [229] F. Russo, R. Castro-Muñoz, F. Galiano, A. Figoli, Unprecedented preparation of porous Matrimid<sup>®</sup> 5218 membranes, *J. Memb. Sci.* 585 (2019) 166–174. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2019.05.036>.
- [230] T. Marino, S. Blefari, E. Di Nicolò, A. Figoli, A more sustainable membrane preparation using triethyl phosphate as solvent, *Green Process. Synth.* 6 (2017) 295–300. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0165>.
- [231] T. Marino, F. Galiano, S. Simone, A. Figoli, DMSO EVOL<sup>™</sup> as novel non-toxic solvent for polyethersulfone membrane preparation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 14774–14785. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3575-9>.
- [232] M. Zhang, A.Q. Zhang, B.K. Zhu, C.H. Du, Y.Y. Xu, Polymorphism in porous poly(vinylidene fluoride) membranes formed via immersion precipitation process, *J. Memb. Sci.* 319 (2008) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.029>.
- [233] N. Evenepoel, S. Wen, M. Tilahun Tsehaye, B. Van der Bruggen, Potential of DMSO as greener solvent for PES ultra- and nanofiltration membrane preparation, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46494. <https://doi.org/10.1002/app.46494>.
- [234] Y. Su, C. Chen, Y. Li, J. Li, PVDF membrane formation via thermally induced phase separation, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* 44 (2007) 99–104. <https://doi.org/10.1080/10601320601044575>.
- [235] S. Bey, A. Criscuoli, S. Simone, A. Figoli, M. Benamor, E. Drioli, Hydrophilic PEEK-WC hollow fibre membrane contactors for chromium (Vi) removal, *Desalination.* 283 (2011) 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.038>.
- [236] B. Andrioletti, *Solvants verts*, Tech. l'ingénieur. (2016).
- [237] I.T. Horváth, Solvents from nature, *Green Chem.* 10 (2008) 1024–1028. <https://doi.org/10.1039/b812804a>.
- [238] W.Y. Chuang, T.H. Young, W.Y. Chiu, The effect of acetic acid on the structure and filtration properties of poly(vinyl alcohol) membranes, *J. Memb. Sci.* 172 (2000) 241–251. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00336-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00336-7).
- [239] O. M'barki, A. Hanafia, D. Bouyer, C. Faur, R. Sescousse, U. Delabre, C. Blot, P. Guenoun, A.

- Deratani, D. Quemener, C. Pochat-Bohatier, Greener method to prepare porous polymer membranes by combining thermally induced phase separation and crosslinking of poly(vinyl alcohol) in water, *J. Memb. Sci.* 458 (2014) 225–2235.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.013>.
- [240] P.S. Kong, M.K. Aroua, W.M. Ashri, W. Daud, Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 63 (2016) 533–555.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>.
- [241] F. Ferlin, L. Luciani, O. Viteritti, F. Brunori, O. Piermatti, S. Santoro, L. Vaccaro, Polarclean as a sustainable reaction medium for the waste minimized synthesis of heterocyclic compounds, *Front. Chem.* 7 (2019) 659. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00659>.
- [242] H.B. Hucker, J.K. Miller, A. Hochberg, R.D. Brobyn, F.H. Riordan, B. Calesnick, Studies on the absorption, excretion and metabolism of dimethylsulfoxide (DMSO) in man., *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 155 (1967) 309–317. <https://europepmc.org/article/med/6025521> (accessed September 24, 2020).
- [243] L. Reijnders, Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review, *Resour. Conserv. Recycl.* 93 (2014) 32–49. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.09.006>.
- [244] J.-Y. Chee, S.-S. Yoga, N.-S. Lau, S.-C. Ling, R.M.M. Abed, K. Sudesh, Bacterially Produced Polyhydroxyalkanoate (PHA): Converting Renewable Resources into Bioplastics, in: *Curr. Res. Technol. Educ. Top. Appl. Microbiol. Microb. Biotechnol.*, 2010: pp. 1395–1404.  
<http://www.formatex.info/microbiology2/1395-1404.pdf> (accessed May 3, 2019).
- [245] E.A. Dawes, P.J. Senior, The role and regulation of energy reserve polymers in microorganisms., *Adv. Microb. Physiol.* 10 (1973) 135–266.  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/4594739> (accessed May 3, 2019).
- [246] K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological polyesters, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1503–1555. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00035-6).
- [247] M. Kumar, R. Rathour, R. Singh, Y. Sun, A. Pandey, E. Gnansounou, K.-Y. Andrew Lin, D.C.W. Tsang, I.S. Thakur, Bacterial polyhydroxyalkanoates: Opportunities, challenges, and prospects, *J. Clean. Prod.* (2020) 121500. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121500>.
- [248] R.A.J. Verlinden, D.J. Hill, M.A. Kenward, C.D. Williams, I. Radecka, Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates, *J. Appl. Microbiol.* 102 (2007) 1437–1449.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2007.03335.x>.
- [249] A. Steinbüchel, S. Hein, Biochemical and Molecular Basis of Microbial Synthesis of Polyhydroxyalkanoates in Microorganisms, in: *Adv. Biochem. Eng.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001: p. 81. [https://doi.org/10.1007/3-540-40021-4\\_3](https://doi.org/10.1007/3-540-40021-4_3).
- [250] Z. Li, J. Yang, X.J. Loh, Polyhydroxyalkanoates : opening doors for a sustainable future, *NPG Asia Mater.* 8 (2016) e265. <https://doi.org/10.1038/am.2016.48>.
- [251] G.-Q. Chen, A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2434. <https://doi.org/10.1039/b812677c>.
- [252] T. Tsuge, Metabolic improvements and use of inexpensive carbon sources in microbial production of polyhydroxyalkanoates, *J. Biosci. Bioeng.* 94 (2002) 579–584.  
[https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(02\)80198-0](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(02)80198-0).
- [253] V. Sastri, High-Temperature Engineering Thermoplastics : Liquid Crystalline Polymers , and

- Fluoropolymers, William Andrew Publishing, 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2027-6.10008-X>.
- [254] Y. Doi, Microbial synthesis, physical properties, and biodegradability of polyhydroxyalkanoates, *Macromol. Symp.* 98 (1995) 585–599. <https://doi.org/10.1002/masy.19950980150>.
- [255] S. Modi, K. Koelling, Y. Vodovotz, Assessment of PHB with varying hydroxyvalerate content for potential packaging applications, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.010>.
- [256] O. Miguel, M.J. Fernandez-Berridi, J.J. Iruin, Survey on transport properties of liquids, vapors, and gases in biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1849–1859. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970531\)64:9<1849::AID-APP22>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970531)64:9<1849::AID-APP22>3.0.CO;2-R).
- [257] A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, *J. Polym. Environ.* 10 (2002) 19–26. <https://doi.org/10.1023/A:1021013921916>.
- [258] N. Grassie, E.J. Murray, P.A. Holmes, The thermal degradation of poly(-(d)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 3—The reaction mechanism, *Polym. Degrad. Stab.* 6 (1984) 127–134. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(84\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(84)90032-6).
- [259] N. Grassie, E.J. Murray, P.A. Holmes, The thermal degradation of poly(-(d)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 2—Changes in molecular weight, *Polym. Degrad. Stab.* 6 (1984) 95–103. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(84\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(84)90075-2).
- [260] N. Grassie, E.J. Murray, P.A. Holmes, The thermal degradation of poly(-(d)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 1—Identification and quantitative analysis of products, *Polym. Degrad. Stab.* 6 (1984) 47–61. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(84\)90016-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(84)90016-8).
- [261] M.L. Di Lorenzo, M. Gazzano, M.C. Righetti, The role of the rigid amorphous fraction on cold crystallization of poly(3-hydroxybutyrate), *Macromolecules.* 45 (2012) 5684–5691. <https://doi.org/10.1021/ma3010907>.
- [262] N. Jacquél, C.-W. Lo, H.-S. Wu, Y.-H. Wei, S.S. Wang, Solubility of Polyhydroxyalkanoates by Experiment and Thermodynamic Correlations, *AIChE J.* 53 (2007) 2704–2714. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [263] M. Terada, R.H. Marchessault, Determination of solubility parameters for poly (3-hydroxyalkanoates), *Int. J. Biol. Macromol.* 25 (1999) 207–215.
- [264] C.W.J. Mcchalicher, F. Srienc, D.P. Rouse, Solubility and Degradation of Polyhydroxyalkanoate Biopolymers in Propylene Carbonate, *AIChE J.* 56 (2009) 1616–1625. <https://doi.org/10.1002/aic.12087>.
- [265] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.-E. Nava-Saucedo, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review, *Chemosphere.* 73 (2008) 429–442. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.06.064>.
- [266] L.S. Dilkes-Hoffman, P.A. Lant, B. Laycock, S. Pratt, The rate of biodegradation of PHA bioplastics in the marine environment: A meta-study, *Mar. Pollut. Bull.* 142 (2019) 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.020>.
- [267] M. Rutkowska, A.E. Katarzyna, K. Ae, A. Heimowska, A.E. Gra\_ Zyna Adamus, A.E. Michał, S. Ae, M. Musioł, A.E. Henryk, J. Ae, W. Sikorska, A.E. Andrej, K. Ae, E.Z. A. Ae, M. Kowalczuk,

- Environmental Degradation of Blends of Atactic Poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] with Natural PHBV in Baltic Sea Water and Compost with Activated Sludge, *J. Polym. Environ.* 16 (2008) 183–191. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0100-0>.
- [268] W. Amass, A. Amass, B. Tighe, A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies, *Polym. Int.* 47 (1998) 89–144. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199810\)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199810)47:2<89::AID-PI86>3.0.CO;2-F).
- [269] Y. Ke, Y. Wang, L. Ren, Surface Modification of PHBV Scaffolds via UV Polymerization to Improve Hydrophilicity, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 21 (2010) 1589–1602. <https://doi.org/10.1163/092050609X12520505439788>.
- [270] Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, M.-K. Yokohama, J.T. Saito, Biodegradation of Microbial Copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), 1990. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (accessed May 25, 2020).
- [271] A.O. Pérez-Arauz, A.E. Aguilar-Rabiela, A. Vargas-Torres, A.-I. Rodríguez-Hernández, N. Chavarría-Hernández, B. Vergara-Porras, M.R. López-Cuellar, Production and characterization of biodegradable films of a novel polyhydroxyalkanoate (PHA) synthesized from peanut oil, *Food Packag. Shelf Life.* 20 (2019) 100297. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2019.01.001>.
- [272] D. Jendrossek, A. Schirmer, H.G. Schlegel, Biodegradation of polyhydroxyalkanoic acids, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 46 (1996) 451–463. <https://doi.org/10.1007/s002530050844>.
- [273] J. Mergaert, C. Anderson, A. Wouters, J. Swings, K. Kersters, Biodegradation of polyhydroxyalkanoates, *FEMS Microbiol. Lett.* 103 (1992) 317–321. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1992.tb05853.x>.
- [274] L.L. Madison, G.W. Huisman, Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic., *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 63 (1999) 21–53. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10066830> (accessed May 13, 2019).
- [275] K.I. Kasuya, K.I. Takagi, S.I. Ishiwatari, Y. Yoshida, Y. Doi, Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters, *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 327–332. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00155-9](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00155-9).
- [276] A.N. Boyandin, V.P. Rudnev, V.N. Ivonin, S. V. Prudnikova, K.I. Korobikhina, M.L. Filipenko, T.G. Volova, A.J. Sinsky, Biodegradation of Polyhydroxyalkanoate Films in Natural Environments, *Macromol. Symp.* 320 (2012) 38–42. <https://doi.org/10.1002/masy.201251004>.
- [277] P.-S. Mok, D. Hooi, E. Ch'ng, S.-P. Ong, K. Numata, K. Sudesh, Characterization of the depolymerizing activity of commercial lipases and detection of lipase-like activities in animal organ extracts using poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) thin film, *AMB Express.* (2016). <https://doi.org/10.1186/s13568-016-0230-z>.
- [278] D. Hooi, E. Ch'ng, K. Sudesh, Densitometry based microassay for the determination of lipase depolymerizing activity on polyhydroxyalkanoate, *AMB Express.* (2013). <http://www.amb-express.com/content/3/1/22> (accessed May 6, 2020).
- [279] M. Deroiné, G. César, A. Le Duigou, P. Davies, S. Bruzard, Natural Degradation and Biodegradation of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) in Liquid and Solid Marine Environments, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 493–505. <https://doi.org/10.1007/s10924-015-0736-5>.
- [280] J. Mergaert, C. Anderson, A. Wouters, K. Kersters, Biodegradation of polyhydroxyalkanoates, 1992. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1992.tb05853.x>.

- [281] M. Salomez, M. George, P. Fabre, F. Touchaleaume, G. Cesar, A. Lajarrige, E. Gastaldi, A comparative study of degradation mechanisms of PHBV and PBSA under laboratory-scale composting conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 167 (2019) 102–113. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2019.06.025>.
- [282] P. Ragaert, M. Buntinx, C. Maes, C. Vanheusden, R. Peeters, S. Wang, D.R. D'hooge, L. Cardon, Polyhydroxyalkanoates for Food Packaging Applications, in: *Ref. Modul. Food Sci.*, Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22502-X>.
- [283] L. Hartley Yee, L.J. Ray Foster, Polyhydroxyalkanoates as Packaging Materials: Current Applications and Future Prospects, in: *Polyhydroxyalkanoate Based Blends, Compos. Nanocomposites*, Royal Society of Chemistry, 2014: pp. 183–207. <https://doi.org/10.1039/9781782622314-00183>.
- [284] I.T. Seoane, F. Luzi, D. Puglia, V.P. Cyras, L.B. Manfredi, Enhancement of paperboard performance as packaging material by layering with plasticized polyhydroxybutyrate/nanocellulose coatings, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46872. <https://doi.org/10.1002/app.46872>.
- [285] T. Volova, E. Shishatskaya, V. Sevastianov, S. Efremov, O. Mogilnaya, Results of biomedical investigations of PHB and PHB/PHV fibers, *Biochem. Eng. J.* 16 (2003) 125–133. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(03\)00038-X](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(03)00038-X).
- [286] J. Lim, M. You, J. Li, Z. Li, Emerging bone tissue engineering via Polyhydroxyalkanoate (PHA)-based scaffolds, *Mater. Sci. Eng. C.* 79 (2017) 917–929. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.132>.
- [287] A. Shrivastav, H.-Y. Kim, Y.-R. Kim, Advances in the applications of polyhydroxyalkanoate nanoparticles for novel drug delivery system., *Biomed Res. Int.* (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/581684>.
- [288] Y.-C. Xiong, Y.-C. Yao, X.-Y. Zhan, G.-Q. Chen, Application of Polyhydroxyalkanoates Nanoparticles as Intracellular Sustained Drug-Release Vectors, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 21 (2010) 127–140. <https://doi.org/10.1163/156856209X410283>.
- [289] M.R. Brophy, P.B. Deasy, In vitro and in vivo studies on biodegradable polyester microparticles containing sulphamethizole, *Int. J. Pharm.* 29 (1986) 223–231. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(86\)90119-5](https://doi.org/10.1016/0378-5173(86)90119-5).
- [290] C. Du, J. Sabirova, W. Soetaert, S. Ki Carol Lin, Polyhydroxyalkanoates Production From Low-cost Sustainable Raw Materials, *Curr. Chem. Biol.* 6 (2012) 14–25. <https://doi.org/10.2174/187231312799984394>.
- [291] A. Elain, A. Le Grand, Y.-M. Corre, M. Le Fellic, N. Hachet, V. Le Tilly, P. Loulergue, J.-L. Audic, S. Bruzaud, Valorisation of local agro-industrial processing waters as growth media for polyhydroxyalkanoates (PHA) production, *Ind. Crops Prod.* 80 (2016) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.052>.
- [292] M. Gurgel, A. Vieira, M. Altenhofen, L. Oliveira, M.M. Beppu, Natural-based plasticizers and biopolymer films : A review, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>.
- [293] R. Requena, A. Jiménez, M. Vargas, A. Chiralt, Effect of plasticizers on thermal and physical properties of compression-moulded poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] films, *Polym. Test.* 56 (2016) 45–53. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2016.09.022>.
- [294] D.F. Parra, J. Fusaro, F. Gaboardi, D.S. Rosa, Influence of poly (ethylene glycol) on the thermal,

- mechanical, morphological, physical–chemical and biodegradation properties of poly (3-hydroxybutyrate), *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1954–1959. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.008>.
- [295] N. Yoshie, K. Nakasato, M. Fujiwara, K. Kasuya, H. Abe, Y. Doi, Y. Inoue, Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate), *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 3227–3234. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00547-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00547-9).
- [296] J.S. Choi, W.H. Park, Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate), *Polym. Test.* 23 (2004) 455–460. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2003.09.005>.
- [297] C. Mangeon, T. Modjinou, A. Rios De Anda, F. Thevenieau, E. Renard, V. Langlois, Renewable Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Vegetable Oils Used as Plasticized Systems of Poly(3-hydroxyalkanoate)s, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 5034–5042. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04692>.
- [298] C. Mangeon, L. Michely, A. Rios De Anda, F. Thevenieau, E. Renard, V.V. Langlois, Natural Terpenes Used as Plasticizers for Poly(3-hydroxybutyrate), *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 16160–16168. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02896>.
- [299] J.A.S. Puente, A. Esposito, F. Chivrac, E. Dargent, Effects of Size and Specific Surface Area of Boron Nitride Particles on the Crystallization of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate), *Macromol. Symp.* 328 (2013) 8–19. <https://doi.org/10.1002/masy.201350601>.
- [300] J.A.S. Puente, A. Esposito, F. Chivrac, E. Dargent, Effect of boron nitride as a nucleating agent on the crystallization of bacterial poly(3-hydroxybutyrate), *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 2586–2594. <https://doi.org/10.1002/app.38182>.
- [301] H.-Y. Yu, J.-M. Yao, Z.-Y. Qin, L. Liu, X.-G. Yang, Comparison of covalent and noncovalent interactions of carbon nanotubes on the crystallization behavior and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate), *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 4299–4307. <https://doi.org/10.1002/app.39529>.
- [302] S. Vidhate, L. Innocentini-Mei, N.A. D’Souza, Mechanical and electrical multifunctional poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-multiwall carbon nanotube nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 52 (2012) 1367–1374. <https://doi.org/10.1002/pen.23084>.
- [303] G.-F. Shan, X. Gong, W.-P. Chen, L. Chen, M.-F. Zhu, Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), *Colloid Polym. Sci.* 289 (2011) 1005–1014. <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2412-1>.
- [304] T.L. do A. Montanheiro, F.H. Cristóvan, J.P.B. Machado, D.B. Tada, N. Durán, A.P. Lemes, Effect of MWCNT functionalization on thermal and electrical properties of PHBV/MWCNT nanocomposites, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 55–65. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.303>.
- [305] U. Bhardwaj, P. Dhar, A. Kumar, V. Katiyar, Polyhydroxyalkanoates (PHA)-Cellulose Based Nanobiocomposites for Food Packaging Applications, in: *Food Addit. Packag.*, 2014: pp. 275–314. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1162.ch019>.
- [306] D. Jun, Z. Guomin, P. Mingzhu, Z. Leilei, L. Dagang, Z. Rui, Crystallization and mechanical properties of reinforced PHBV composites using melt compounding: Effect of CNCs and CNFs, *Carbohydr. Polym.* 168 (2017) 255–262. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.03.076>.
- [307] B. Bittmann, R. Bouza, L. Barral, J. Diez, C. Ramirez, Poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites for replacement of mineral oil based materials, *Polym.*

- Compos. 34 (2013) 1033–1040. <https://doi.org/10.1002/pc.22510>.
- [308] A.M. Díez-Pascual, A.L. Díez-Vicente, ZnO-Reinforced Poly(3-hydroxybutyrate- *co* -3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 9822–9834. <https://doi.org/10.1021/am502261e>.
- [309] H. Ramachandran, S. Kannusamy, K.-H. Huong, R. Mathava, A.-A. Amirul, Blends of Polyhydroxyalkanoates (PHAs), in: *Polyhydroxyalkanoate Based Blends, Compos. Nanocomposites*, The Royal Society of Chemistry, 2014: pp. 66–97. <https://doi.org/10.1039/9781782622314-00066>.
- [310] M. Zhang, N.L. Thomas, Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties, *Adv. Polym. Technol.* 30 (2011) 67–79. <https://doi.org/10.1002/adv.20235>.
- [311] N. Loureiro, J. Esteves, J. Viana, S. Ghosh, Mechanical characterization of polyhydroxyalkanoate and poly(lactic acid) blends, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 28 (2015) 195–213. <https://doi.org/10.1177/0892705712475020>.
- [312] K. Szuman, I. Krucińska, M. Boguń, Z. Draczyński, PLA/PHA-Biodegradable Blends for Pneumothermic Fabrication of Nonwovens, *Autex Res. J.* 16 (2016) 119–127. <https://doi.org/10.1515/aut-2015-0047>.
- [313] A.S. Mirabal, L. Scholz, M. Carus, Market study on Bio-based Polymers in the World Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards 2020, 2013. [http://bio-based.eu/market\\_study/media/files/13-06-21MSBiopolymersExcerpt.pdf](http://bio-based.eu/market_study/media/files/13-06-21MSBiopolymersExcerpt.pdf) (accessed May 28, 2019).
- [314] A. Javadi, A.J. Kramschuster, S. Pilla, J. Lee, S. Gong, L. Turng, Processing and Characterization of Microcellular PHBV / PBAT Blends, *Polym. Eng. Sci.* (2010) 1440–1448. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [315] M. Shah, N. Ullah, M.H. Choi, M.O. Kim, S.C. Yoon, Amorphous amphiphilic P(3HV-*co*-4HB)-*b*-mPEG block copolymer synthesized from bacterial copolyester via melt transesterification: Nanoparticle preparation, cisplatin-loading for cancer therapy and in vitro evaluation, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 80 (2012) 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2011.11.014>.
- [316] N. Galego, F.C. Miguens, R. Sánchez, Physical and functional characterization of PHA SCL membranes, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 3109–3114.
- [317] P. Taylor, A.L. Lordanskii, P.P. Kamaev, G.E. Zaikov, Water Sorption and Diffusion in Poly (3-hydroxybutyrate) Films, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 41 (1998) 55–63. <https://doi.org/10.1080/00914039808034854>.
- [318] M. Villegas, E.F. Castro Vidaurre, J.C. Gottifredi, Sorption and pervaporation of methanol/water mixtures with poly(3-hydroxybutyrate) membranes, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 254–265. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2014.07.030>.
- [319] A. Nicosia, W. Gieparda, J. Foksowicz-Flaczyk, J. Walentowska, D. Wesolek, B. Vazquez, F. Prodi, F. Belosi, Air filtration and antimicrobial capabilities of electrospun PLA/PHB containing ionic liquid, *Sep. Purif. Technol.* 154 (2015) 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.037>.
- [320] K. Keawsupsak, A. Jaiyu, J. Pannoi, P. Somwongsa, N. Wanthausk, P. Sueprasita, C. Eamchotchawalit, Poly(lactic acid)/Biodegradable Polymer Blend for The Preparation of Flat-Sheet Membrane, *J. Teknol.* 69 (2014). <https://doi.org/10.11113/jt.v69.3405>.

- [321] J. Guo, Q. Zhang, Z. Cai, K. Zhao, Preparation and dye filtration property of electrospun polyhydroxybutyrate–calcium alginate/carbon nanotubes composite nanofibrous filtration membrane, *Sep. Purif. Technol.* 161 (2016) 69–79. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2016.01.036>.
- [322] J. Guo, Q. Zhang, Z. Cai, K. Zhao, Preparation and dye filtration property of electrospun polyhydroxybutyrate-calcium alginate/carbon nanotubes composite nanofibrous filtration membrane, *Sep. Purif. Technol.* 161 (2016) 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.036>.
- [323] SusChem, Strategic Innovation and Research Agenda. Innovation Priorities for EU and Global Challenges SusChem Mission, 2019. [www.suschem.org](http://www.suschem.org) (accessed April 14, 2020).
- [324] K. Nasouri, A.M. Shoushtari, M. Reza, M. Mojtahedi, Thermodynamic Studies on Polyvinylpyrrolidone Solution Systems Used for Fabrication of Electrospun Nanostructures: Effects of the Solvent, *Adv Polym Technol.* 34 (2015). <https://doi.org/10.1002/adv.21495>.
- [325] A. Benazzouz, Approches comparées des paramètres de Hansen et du modèle COSMO-RS pour l'étude des phénomènes de solubilisation Application à la caractérisation et à la valorisation des agro-solvants, Université de Lille 1 Sciences et Technologies, 2014.
- [326] V. Riis, W. Mai, Gas chromatographic determination of poly- $\beta$ -hydroxybutyric acid in microbial biomass after hydrochloric acid propanolysis, *J. Chromatogr. A.* 445 (1988) 285–289. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)84535-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)84535-0).
- [327] P.J. Barham, A. Keller, E.L. Otun, Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate, 1984. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF01026954.pdf> (accessed May 6, 2019).
- [328] C.M. Gribble, G.P. Matthews, G.M. Laudone, A. Turner, C.J. Ridgway, J. Schoelkopf, P.A.C. Gane, Porometry, porosimetry, image analysis and void network modelling in the study of the pore-level properties of filters, *Chem. Eng. Sci.* (2011) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.05.013>.
- [329] J.I. Calvo, A. Hernandez, P. Pradanos, L. Martinez, W.R. Bowen, Pore Size Distributions in Microporous Membranes II. Bulk Characterization of Track-Etched Filters by Air Porometry and Mercury Porosimetry, 1995. <http://www.biblioteca.uma.es/bblidoc/articulos/16729936.pdf> (accessed June 25, 2019).
- [330] B. Tylkowski, I. Tsibranska, Overview of main techniques used for membrane characterization, *J. Chem. Technol. Metall.* 50 (2015) 3–12.
- [331] C.A. Finch, *Plastics from microbes: microbial synthesis of polymers and polymer precursors*, in: D.P. Mobley (Ed.), Carl Hanser Verlag, Munich, 1994: p. 269. <https://doi.org/10.1002/pi.1995.210370417>.
- [332] E. Linton, A. Rahman, S. Viamajala, R.C. Sims, C.D. Miller, Polyhydroxyalkanoate quantification in organic wastes and pure cultures using a single-step extraction and <sup>1</sup>H NMR analysis, *Water Sci. Technol.* 66 (2012) 1000–1006. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.273>.
- [333] G. Braunegg, B. Sonnleitner, R.M. Lafferty, A rapid gas chromatographic method for the determination of poly- $\beta$ -hydroxybutyric acid in microbial biomass, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 6 (1978) 29–37. <https://doi.org/10.1007/BF00500854>.
- [334] Y. Dai, L. Lambert, Z. Yuan, J. Keller, Characterisation of polyhydroxyalkanoate copolymers with controllable four-monomer composition, *J. Biotechnol.* 134 (2008) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2008.01.013>.

- [335] R.A. Gross, C. DeMello, R.W. Lenz, H. Brandl, R.C. Fuller, The biosynthesis and characterization of poly( $\beta$ -hydroxyalkanoates) produced by *Pseudomonas oleovorans*, *Macromolecules*. 22 (1989) 1106–1115. <https://doi.org/10.1021/ma00193a018>.
- [336] Z. Ying, Z. Ming, Z. Renxi, Q. Fan-qi, Ultrasonic degradation of biosynthetic poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), *Wuhan Univ. J. Nat. Sci. A*. 8 (n.d.) 101–104. <https://doi.org/10.1007/bf02902075>.
- [337] T.R. Shamala, M.S. Divyashree, R. Davis, K.S.L. Kumari, S.V.N. Vijayendra, B. Raj, Production and characterization of bacterial polyhydroxyalkanoate copolymers and evaluation of their blends by fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy., *Indian J. Microbiol.* 49 (2009) 251–8. <https://doi.org/10.1007/s12088-009-0031-z>.
- [338] G. Teyssède, C. Lacabanne, Caractérisation des polymères par analyse thermique, *Tech. l'ingénieur*. (1996).
- [339] E. Elele, Y. Shen, J. Tang, Q. Lei, B. Khusid, G. Tkacik, C. Carbrello, Mechanical properties of polymeric microfiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 591 (2019) 117351. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2019.117351>.
- [340] I. Vroman, S. Giraud, F. Salaün, S. Bourbigot, Polypropylene fabrics padded with microencapsulated ammonium phosphate: Effect of the shell structure on the thermal stability and fire performance, *Polym. Degrad. Stab.* (2010) 1716–1720. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.019>.
- [341] F. Prézélus, D. Chabni, L. Barna, C. Guigui, J.C. Remigy, A metrics-based approach to preparing sustainable membranes: Application to ultrafiltration, *Green Chem.* 21 (2019) 4457–4469. <https://doi.org/10.1039/c9gc01178a>.
- [342] Q.-Z. Zheng, P. Wang, Y.-N. Yang, Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process, *J. Memb. Sci.* 279 (2006) 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.12.009>.
- [343] A. Idris, Z. Man, A.S. Maulud, M.S. Khan, Effects of phase separation behavior on morphology and performance of polycarbonate membranes, *Membranes (Basel)*. 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/membranes7020021>.
- [344] Y.S. Su, C.Y. Kuo, D.M. Wang, J.Y. Lai, A. Deratani, C. Pochat, D. Bouyer, Interplay of mass transfer, phase separation, and membrane morphology in vapor-induced phase separation, 338 (2009) 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.050>.
- [345] J. Zhao, G. Luo, J. Wu, H. Xia, Preparation of Microporous Silicone Rubber Membrane with Tunable Pore Size via Solvent Evaporation-Induced Phase Separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 2040–2046. <https://doi.org/10.1021/am302929c>.
- [346] J.G. Wijmans, J. Kant, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, Phase separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation, *Polymer (Guildf)*. 26 (1985) 1539–1545. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90090-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90090-4).
- [347] H. Matsuyama, M. Teramoto, R. Nakatani, T. Maki, Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase. I. Phase diagram and mass transfer process, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 159–170. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991003\)74:1<159::AID-APP20>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991003)74:1<159::AID-APP20>3.0.CO;2-S).
- [348] A. El-gendi, H. Abdalla, S. Ali Chem Eng, Construction of Ternary Phase Diagram and

- Membrane Morphology Evaluation for Polyamide/Formic acid/Water System, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 6 (2012) 62–68.  
<https://pdfs.semanticscholar.org/df12/cde847f947ca4e1b82749756140dc0434f1e.pdf>  
 (accessed November 29, 2018).
- [349] N. Jacquet, S.S. Wang, Solubility of Polyhydroxyalkanoates by Experiment and Thermodynamic Correlations, 53 (2007). <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [350] T. Marino, E. Blasi, S. Tornaghi, E. Di Nicolò, A. Figoli, Polyethersulfone membranes prepared with Rhodiasolv®Polarclean as water soluble green solvent, *J. Memb. Sci.* 549 (2018) 192–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.007>.
- [351] Y. Medina-Gonzalez, P. Aimar, J.F. Lahitte, J.C. Remigy, Towards green membranes: Preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as a biosolvent, *Int. J. Sustain. Eng.* 4 (2011) 75–83. <https://doi.org/10.1080/19397038.2010.497230>.
- [352] J. Sherwood, M. De Bruyn, A. Constantinou, L. Moity, C.R. McElroy, T.J. Farmer, T. Duncan, W. Raverty, A.J. Hunt, J.H. Clark, Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents, *Chem. Commun.* 50 (2014) 9650–9652. <https://doi.org/10.1039/c4cc04133j>.
- [353] M.J. Quinn, D. Ziolkowski, Wildlife Toxicity Assessment for Triacetin, in: *Wildl. Toxic. Assessments Chem. Mil. Concern*, Elsevier, 2015: pp. 291–301. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800020-5.00017-x>.
- [354] J. Sherwood, M. De Bruyn, A. Constantinou, L. Moity, C.R. McElroy, T.J. Farmer, T. Duncan, W. Raverty, A.J. Hunt, J.H. Clark, Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents, *Chem. Commun.* 50 (2014) 9650–9652. <https://doi.org/10.1039/c4cc04133j>.
- [355] Z.S. Baird, P. Uusi-Kyyny, J.P. Pokki, E. Pedegert, V. Alopaeus, Vapor Pressures, Densities, and PC-SAFT Parameters for 11 Bio-compounds, Springer US, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10765-019-2570-9>.
- [356] P. Le Cloirec, Treatments of polluted emissions from incinerator gases: A succinct review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 11 (2012) 381–392. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9265-z>.
- [357] F.P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T.H.M. Petchey, J.H. Clark, T.J. Farmer, A.J. Hunt, C. Robert McElroy, J. Sherwood, Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides, *Sustain. Chem. Process.* 4 (2016) 1–24. <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0051-z>.
- [358] H.-S. Huag, S.-H. Chou, T.-M. Don, W.-C. Lai, L.-P. Cheng, Formation of microporous poly(hydroxybutyric acid) membranes for culture of osteoblast and fibroblast, *Polym. Adv. Technol.* 20 (2009) 1082–1090. <https://doi.org/10.1002/pat.1366>.
- [359] J.-H. Kim, K.-H. Lee, Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, *J. Memb. Sci.* 138 (1998) 153–163. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00224-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00224-X).
- [360] Microfiltration, in: *Membr. Technol. Appl.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004: pp. 275–300. <https://doi.org/10.1002/0470020393.ch7>.
- [361] N. Hilal, A.F. Ismail, C.J. Wright, *Membrane fabrication*, 2015.
- [362] A. Idris, N. Mat Zain, M.Y. Noordin, Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives, *Desalination.* 207 (2007) 324–339.

- <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.008>.
- [363] M. Amirilargani, T. Mohammadi, Effects of PEG on morphology and permeation properties of polyethersulfone membranes, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 3854–3875. <https://doi.org/10.1080/01496390903182347>.
- [364] E. Saljoughi, T. Mohammadi, Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: Preparation, morphology and performance, *Desalination*. 249 (2009) 850–854. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.066>.
- [365] S. Rekha Panda, S. De, Role of polyethylene glycol with different solvents for tailor-made polysulfone membranes, *J. Polym. Res.* 20 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0179-4>.
- [366] A. Urkiaga, D. Iturbe, J. Etxebarria, Effect of different additives on the fabrication of hydrophilic polysulfone ultrafiltration membranes, *Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 3415–3426. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.1000976>.
- [367] R.K. Arya, *Drying Induced Phase Separation*, 2012. <https://pdfs.semanticscholar.org/ceda/6b7ad05044e8ef531344dafcdf8cece13651.pdf> (accessed June 18, 2019).
- [368] S. Randriamahefa, E. Renard, P. Guérin, V. Langlois, Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Screening and Quantifying Production of PHAs by *Pseudomonas* Grown on Sodium Octanoate, *Biomacromolecules*. 4 (2003) 1092–1097. <https://doi.org/10.1021/bm034104o>.
- [369] Y. Hanafi, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, K. Baddari, Degradation of Poly(Ether Sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes by Sodium Hypochlorite: Insight from Advanced Electrokinetic Characterizations, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13419–13426. <https://doi.org/10.1021/es5027882>.
- [370] D. Wang, K. Li, W.K. Teo, Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes, *J. Memb. Sci.* 163 (1999) 211–220. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00181-7).
- [371] G. Reshes, S. Vanounou, I. Fishov, M. Feingold, Cell shape dynamics in *Escherichia coli*, *Biophys. J.* 94 (2008) 251–64. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.104398>.
- [372] K. Diao, L. Zhang, Y. Zhao, Measurement of tortuosity of porous Cu using a diffusion diaphragm cell, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 110 (2017) 335–338. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.07.014>.
- [373] M. Barrande, R. Bouchet, R. Denoyel, Tortuosity of porous particles, *Anal. Chem.* 79 (2007) 9115–9121. <https://doi.org/10.1021/ac071377r>.
- [374] Z.L. Xu, T.S. Chung, K.C. Loh, B.C. Lim, Polymeric asymmetric membranes made from polyetherimide/polybenzimidazole/poly(ethylene glycol) (PEI/PBI/PEG) for oil-surfactant-water separation, *J. Memb. Sci.* 158 (1999) 41–53. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00030-7).
- [375] E. Fekete, E. Földes, B. Pukánszky, Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 727–736. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.038>.
- [376] H. Feroz, M. Bai, H. Kwon, J. Brezovec, J. Peng, M. Kumar, Can Fibrous Mats Outperform Current Ultrafiltration and Microfiltration Membranes?, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 10438–10447. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01351>.

- [377] Hui-An Tsai, Doan-Ho Huang, R.-C. Ruaan, J.-Y. Lai, Mechanical Properties of Asymmetric Polysulfone Membranes Containing Surfactant as Additives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5917–5922. <https://doi.org/10.1021/IE010026E>.
- [378] R. Sahai, MEMBRANE SEPARATIONS | Filtration, in: *Encycl. Sep. Sci.*, Elsevier, 2000: pp. 1717–1724. <https://doi.org/10.1016/b0-12-226770-2/05151-6>.
- [379] J.Y. Lai, F.C. Lin, C.C. Wang, D.M. Wang, Effect of nonsolvent additives on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes, *J. Memb. Sci.* 118 (1996) 49–61. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00084-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00084-1).
- [380] D. Mackay, I. Van Wesenbeeck, Correlation of chemical evaporation rate with vapor pressure, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 10259–10263. <https://doi.org/10.1021/es5029074>.
- [381] L. He, Y. Zhang, X. Zeng, D. Quan, S. Liao, Y. Zeng, J. Lu, S. Ramakrishna, Fabrication and characterization of poly(l-lactic acid) 3D nanofibrous scaffolds with controlled architecture by liquid-liquid phase separation from a ternary polymer-solvent system, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 4128–4138. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.025>.
- [382] M. White, Consider Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Water Treatment, *Opflow*. 42 (2016) 22–25. <https://doi.org/10.5991/opf.2016.42.0042>.
- [383] M. Winterberg, E. Schulte-Körne, U. Peters, F. Nierlich, Methyl Tert -Butyl Ether, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010. [https://doi.org/10.1002/14356007.a16\\_543.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a16_543.pub2).
- [384] S. Sridhar, B. Smitha, A. Shaik, Pervaporation-Based Separation of Methanol/MTBE Mixtures-A Review, *Sep. Purif. Rev.* 34 (2005) 1–33. <https://doi.org/10.1081/SPM-200054949>.
- [385] J. Shick Yang, H. Jin Kim, W. Ho Jo, Y. Soo Kang, Analysis of pervaporation of methanol-MTBE mixtures through cellulose acetate and cellulose triacetate membranes, *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 1381–1385.
- [386] R. Castro-Muñoz, F. Galiano, V. Fíla, E. Drioli, A. Figoli, Matrimid®5218 dense membrane for the separation of azeotropic MeOH-MTBE mixtures by pervaporation, *Sep. Purif. Technol.* 199 (2018) 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.045>.
- [387] G.L. Han, G. Zhang, Q.L. Liu, Separation of methanol/methyl tert-butyl ether using sulfonated polyarylethersulfone with cardo (SPES-C) membranes, *J. Membr. Sci. J.* 430 (2013) 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.020>.
- [388] H. Wu, X. Fang, X. Zhang, Z. Jiang, B. Li, X. Ma, Cellulose acetate-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures, *Sep. Purif. Technol.* 64 (2008) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.09.013>.
- [389] S. Zereszki, A. Figoli, S.S. Madaeni, S. Simone, M. Esmailinezhad, E. Drioli, Pervaporation separation of MeOH/MTBE mixtures with modified PEEK membrane: Effect of operating conditions, *J. Memb. Sci.* 371 (2011) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.068>.
- [390] H.J. Kim, W.H. Jo, Y.S. Kang, Modified free-volume model for pervaporation of water/ethanol mixtures through membranes containing hydrophilic groups or ions, *J. Appl. Polym. Sci.* 57 (1995) 63–76. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070570107>.
- [391] D.F. Parra, J. Fusaro, F. Gaboardi, D.S. Rosa, Influence of poly (ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical-chemical and biodegradation properties of poly (3-hydroxybutyrate), *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1954–1959. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.008>.

- [392] G. Jyoti, A. Keshav, J. Anandkumar, Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction, *J. Eng. (United States)*. 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/927068>.
- [393] S. Zereszki, A. Figoli, S.S. Madaeni, S. Simone, E. Drioli, Pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether with poly(lactic acid) membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 118 (2010) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.32340>.
- [394] K. Zhou, Q.G. Zhang, G.L. Han, A.M. Zhu, Q.L. Liu, Pervaporation of water-ethanol and methanol-MTBE mixtures using poly(vinyl alcohol)/cellulose acetate blended membranes, *J. Memb. Sci.* 448 (2013) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.005>.
- [395] M. Peivasti, A. Madandar, T. Mohammadi, Effect of operating conditions on pervaporation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (2008) 1069–1074. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.08.005>.
- [396] D. Jendrossek, A. Schirmer, H. Schlegel, Biodegradation of polyhydroxyalkanoic acids, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 46 (1996) 451–463.
- [397] K. Mukai, K. Yamada, Y. Doi, Extracellular poly(hydroxyalkanoate) depolymerases and their inhibitor from *Pseudomonas lemoignei*, *Int. J. Biol. Macromol.* 14 (1992) 235–239. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80034-0](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80034-0).
- [398] A.N. Boyandin, V.P. Rudnev, V.N. Ivonin, S. V. Prudnikova, K.I. Korobikhina, M.L. Filipenko, T.G. Volova, A.J. Sinskey, Biodegradation of Polyhydroxyalkanoate Films in Natural Environments, *Macromol. Symp.* 320 (2012) 38–42. <https://doi.org/10.1002/masy.201251004>.
- [399] T. Suyama, Y. Tokiwa, P. Ouichanpagdee, T. Kanagawa, Y. Kamagata, Phylogenetic Affiliation of Soil Bacteria That Degrade Aliphatic Polyesters Available Commercially as Biodegradable Plastics, 1998. <http://aem.asm.org/> (accessed May 15, 2020).
- [400] A.L. Andradý, Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers, *J. Macromol. Sci. Part C.* 34 (1994) 25–76. <https://doi.org/10.1080/15321799408009632>.
- [401] P. Kanmani, J. Aravind, K. Kumaresan, An insight into microbial lipases and their environmental facet, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 1147–1162. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0605-0>.
- [402] G. Neelam, R. Sumanta, B. Sutapa, R. Vivek, A Broader View: Microbial Enzymes and Their Relevance in Industries, Medicine, and Beyond, *Biomed Res Int.* 2013 (2013).
- [403] G.P. Gasparini, A. Ortona, G. Budillon, M. Astraldi, E. Sansone, The effect of the Eastern Mediterranean Transient on the hydrographic characteristics in the Strait of Sicily and in the Tyrrhenian Sea, *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 52 (2005) 915–935. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2005.01.001>.
- [404] Y. Doi, K. Fukuda, *Biodegradable Plastics and Polymers*, 1994.
- [405] J.G. Wijmans, J. Kant, M.H. V Mulder, C.A. Smolders, Phase separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation, *Polymer (Guildf)*. 26 (1985) 1539–1545. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90090-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90090-4).
- [406] X. Shi, G. Tal, N.P. Hankins, V. Gitis, Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *J. Water Process Eng.* 1 (2014) 121–138. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003>.
- [407] D. Dupuis, Mesure de la viscosité Viscosimètres et rhéomètres, *Tech. l'ingénieur.* (2008).





## Annexes



**Annexe 1 – Calcul de la masse molaire de l'huile époxydée**

Composition de l'huile issue de [215].

**Tableau 48 : Composition molaire des différents acides gras présents dans l'HBE.**

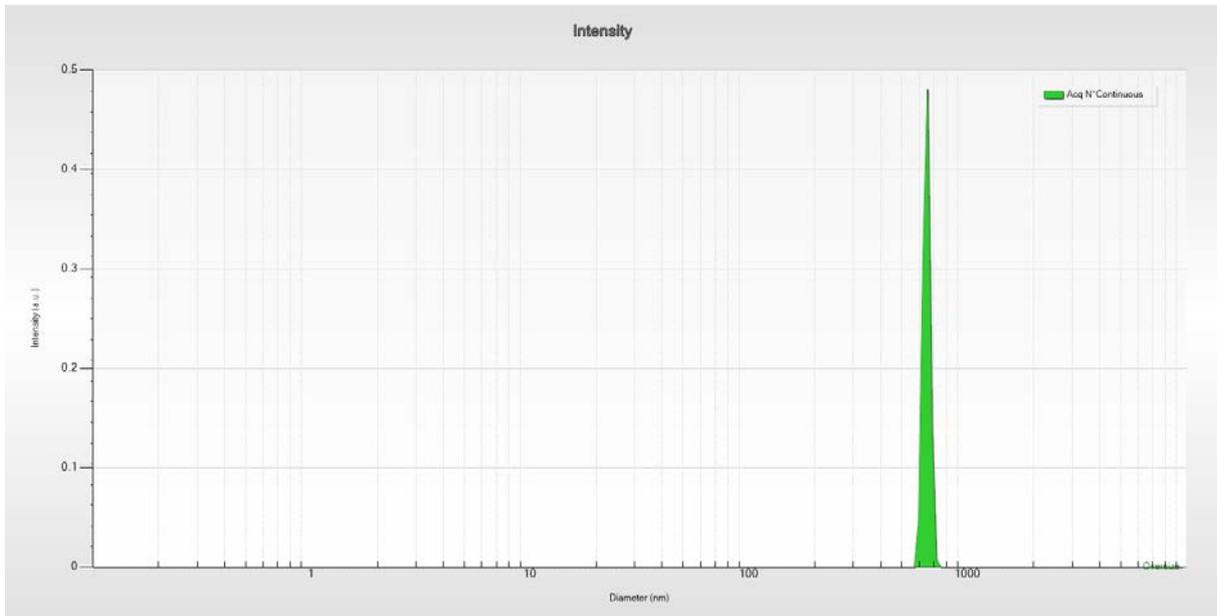
Acide gras	mol %	Nombre de groupements dans l'acide gras			
		-CH3	-CH2	-CH-	-O-
<i>Erucic</i>	39,7	1	18	2	1
<i>Oleic</i>	22,7	1	14	2	1
<i>Linoleic</i>	14,2	1	12	4	2
<i>Gamma linolenic</i>	8,1	1	10	6	3
<i>Gadoleic</i>	7,5	1	16	2	1
<i>Palmitic</i>	3,8	1	14	0	0
<i>Nervonic</i>	1	1	20	2	1
<i>Stearic</i>	0,8	1	16	0	0
<i>Arachidic</i>	0,5	1	18	0	0
<i>Eicosadienoic</i>	0,5	1	14	4	2
<i>Behenic</i>	0,5	1	20	0	0
<i>Eicosatrienoic</i>	0,3	1	12	6	3
<i>Palmitoleic</i>	0,2	1	12	2	1
<i>Lignoceric</i>	0,2	1	22	0	0
Moyenne dans un acide gras		1	15,3	2,5	1,3

Par conséquent, un triglycéride moyen, qui a 3 acides gras plus un glycérol estérifié, a :

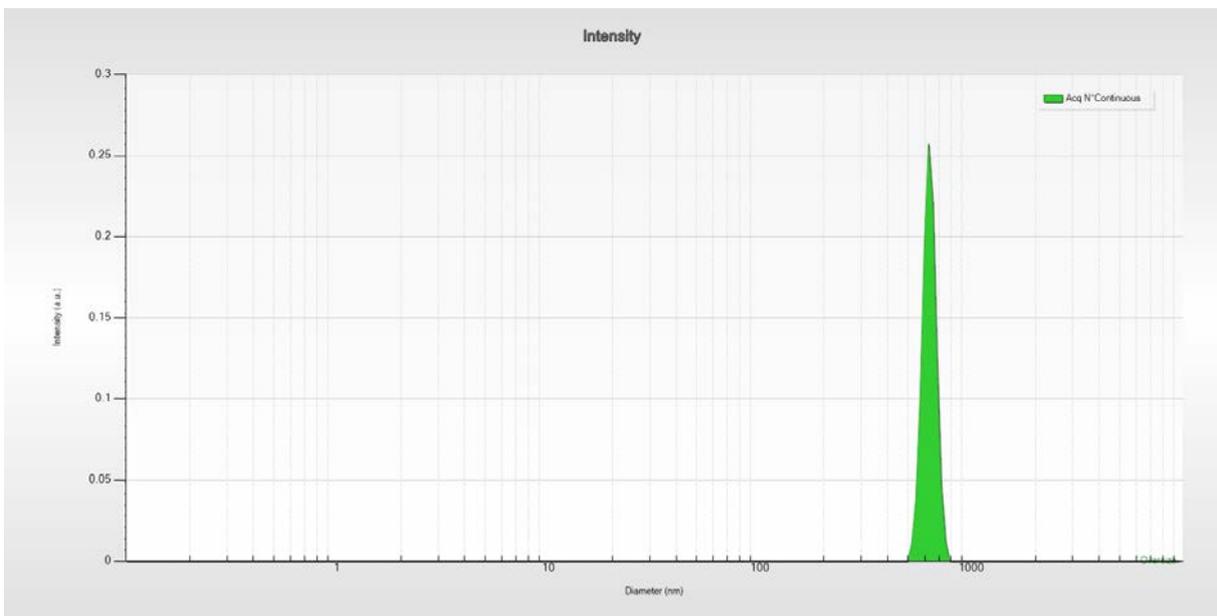
**Tableau 49 : Composition moyenne et masse molaire moyenne d'un triglycéride de l'HBE.**

	Groupements dans l'acide gras				
	-CH3	-CH2	-CH-	-O-	-COO-
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	15	14	13	16	44
Nombre moyen dans un triglycéride	3,0	47,8	8,5	3,8	3,0
Masse molaire moyenne d'un triglycéride de l'HBE	<b>1 017 g.mol<sup>-1</sup></b>				

**Annexe 2 – Caractérisations de la dispersion d’argile**



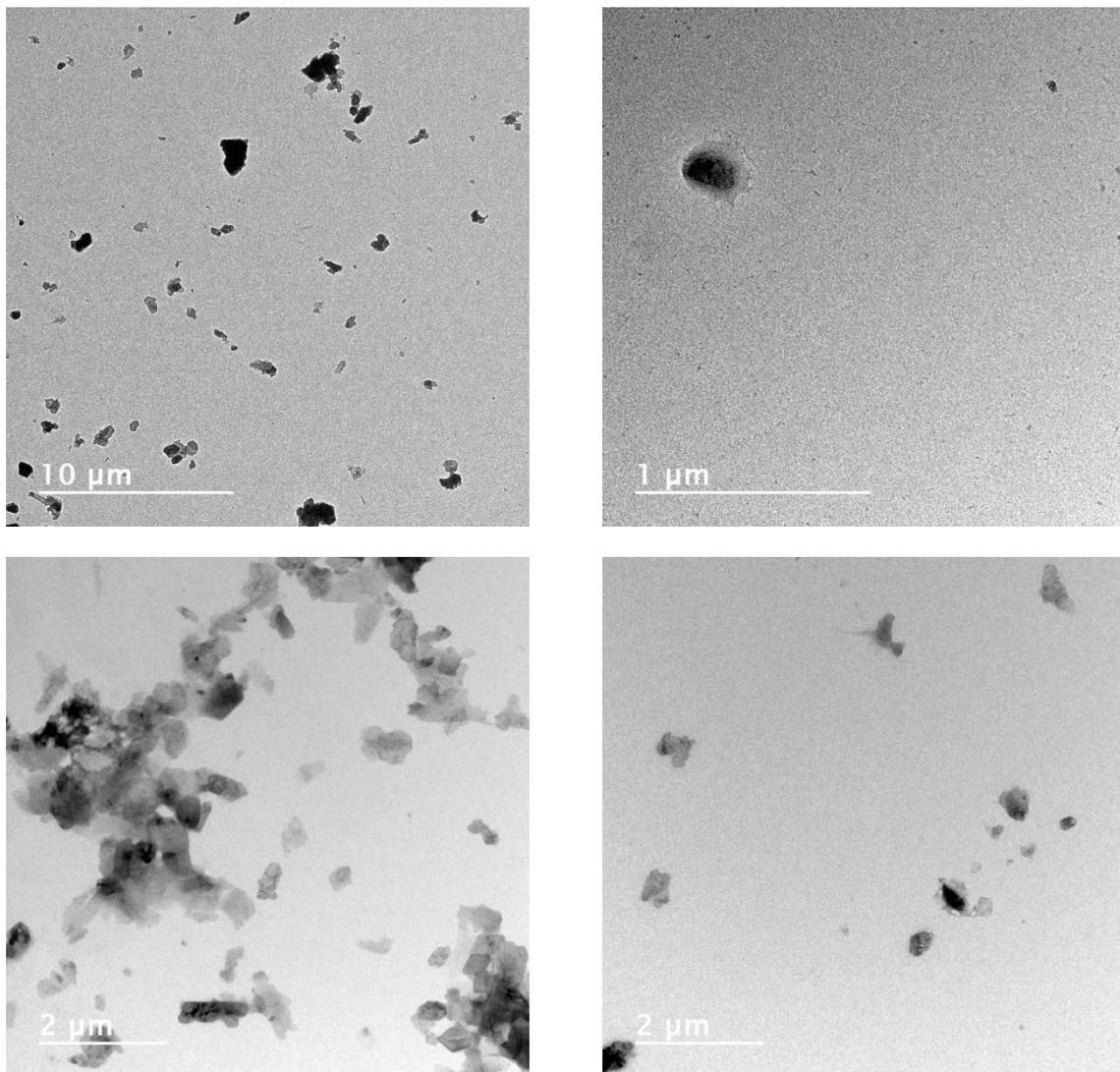
**Figure 72 : Analyse par diffusion dynamique de la lumière de la dispersion de kaolin après centrifugation.**



**Figure 73 : analyse par diffusion dynamique de la lumière de la dispersion de kaolin après centrifugation et 1 heure de repos.**

**Tableau 50 : Taille moyenne des particules de kaolin avant et après repos de la solution pendant 1 heure.**

	Taille moyenne des particules	Ecart-type
Après centrifugation	647 nm	5,3 %
Après centrifugation et 1 heure de repos	629 nm	8,1 %



**Figure 74 :** Images par microscopie électronique en transmission (différents grossissements) de la dispersion de kaolin. Après dépôt d'une goutte de la dispersion et séchage.

Annexe 3 – Spectres RMN-2D des PHA

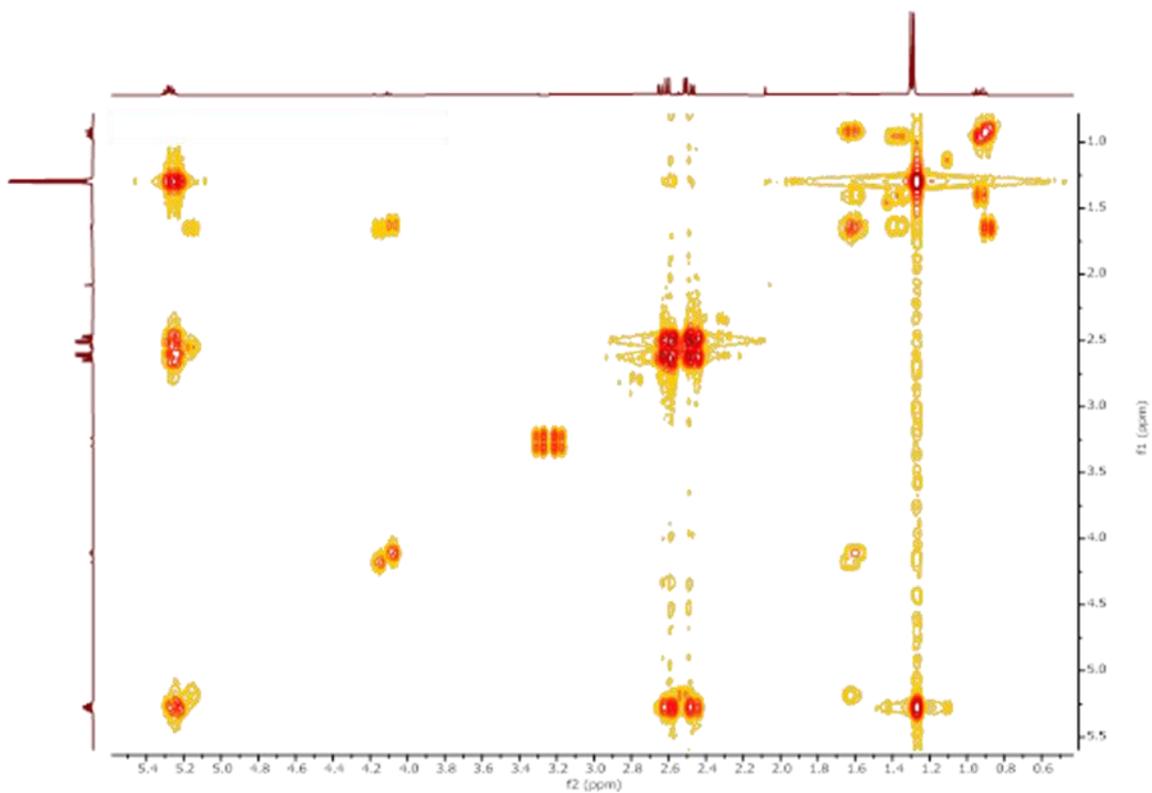


Figure 75 : Spectre RMN-2D homonucléaire (méthode COSY) du PHA Sigma Aldrich.

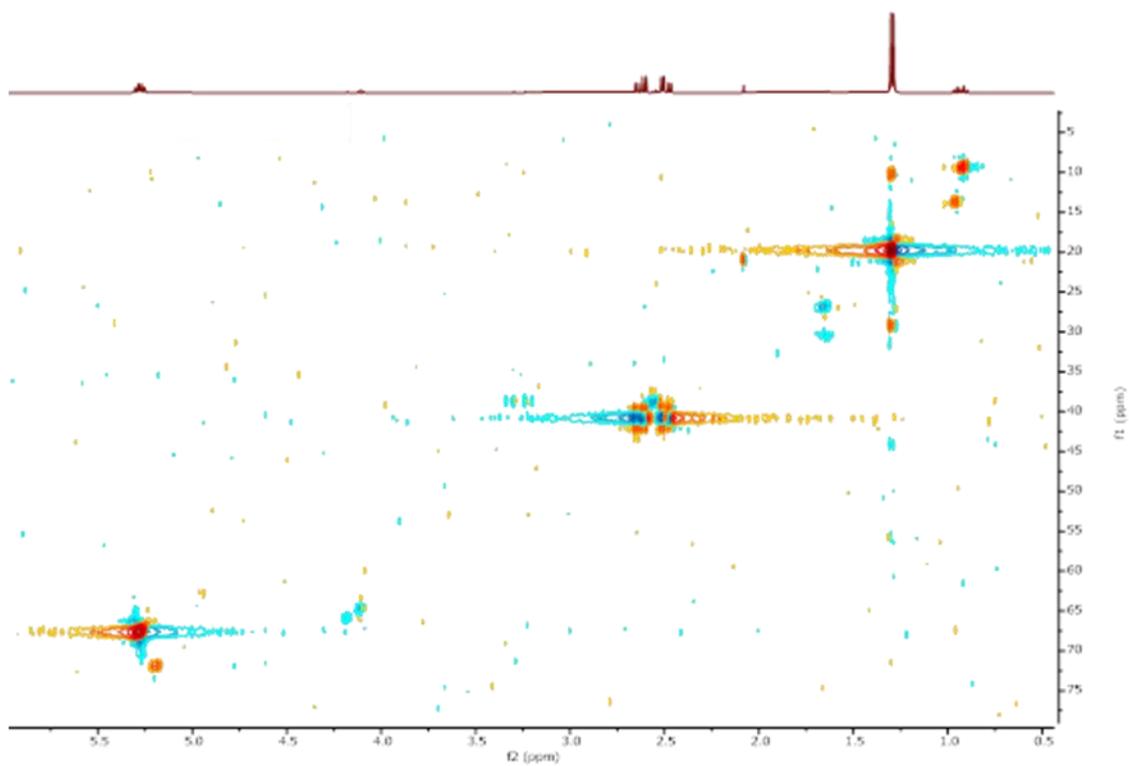


Figure 76 : Spectre RMN-2D hétéronucléaire (méthode HSQC) du PHA Sigma Aldrich.

#### Annexe 4 – Viscosités de quelques collodions à base de chloroforme

Les viscosités de quelques-uns des collodions utilisés pour réaliser les membranes par évaporation du solvant (chloroforme) ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre de géométrie cône plan. Avec cet appareillage, un volume du collodion est introduit entre un plan fixe et un cône mobile autour de son axe de rotation (Figure 77). Le plan et le cône sont placés perpendiculaire par rapport à l'axe du cône et la distance entre cet axe et le périmètre du plan est notée  $R$ . Le cône, d'angle  $\alpha$ , est mis en rotation à une vitesse angulaire ( $\omega$ ) constante. Le couple ( $M$ ) nécessaire pour maintenir cette vitesse angulaire est mesuré en fonction du temps.

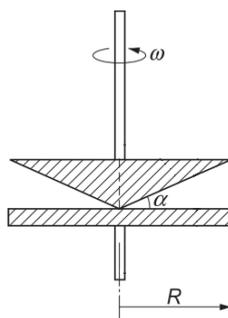


Figure 77 : Principe du rhéomètre cône-plan.

L'équation permettant de calculer la viscosité ( $\eta$ ) de la solution en fonction de la géométrie du module, de la vitesse angulaire et du couple est la suivante (équation 22) [407] :

$$M = \frac{2 \times \pi \times R^3}{3 \times \alpha} \times \eta \times \omega \quad (22)$$

Pour réaliser ces tests, l'appareil utilisé est un rhéomètre HAAKE MARS III de ThermoFisher Scientific. La géométrie cône-plan (plan TMP60 et cône C60/1° TiL de ThermoFisher Scientific) a un diamètre de 60 mm et un angle de cône de 1°. L'entrefer, distance entre le plan et le sommet du cône est de 0,05 mm. La vitesse angulaire imposée est de 800 rad.s<sup>-1</sup>. Le test se fait durant 30 secondes et est thermostatée à 20 °C. La viscosité de l'échantillon de collodion est la moyenne des 10 valeurs de viscosité déterminées pendant ces 30 secondes.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 78.

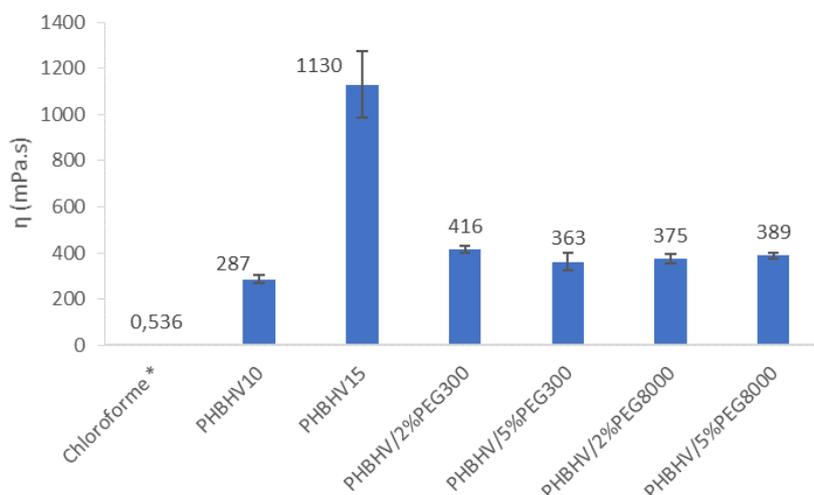


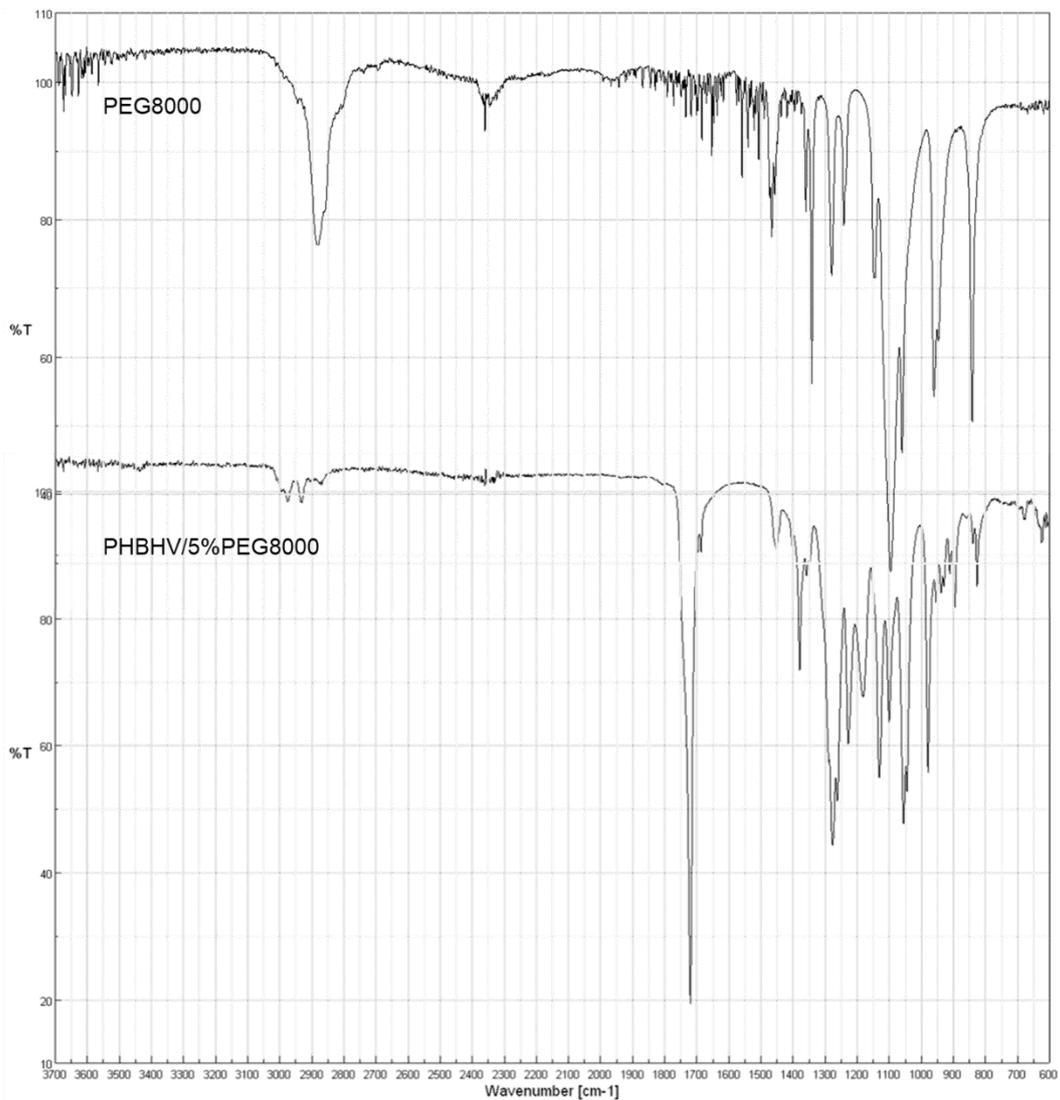
Figure 78 : Viscosité ( $\eta$ ) de quelques-uns des collodions utilisés pour la fabrication des membranes référencées en abscisse. Membranes fabriquées par évaporation du solvant (Chloroforme). \* Valeur issue de la littérature.

**Annexe 5 – Ratio  $\phi_{PVP}$  pour la membrane PHBHV/5%PVP10000**

**Tableau 51 : Ratio  $\phi_{PVP}$  pour la membrane PHBHV/5%PVP10000 avant et après 8 heures de perméance avec de l'eau ultrapure.**

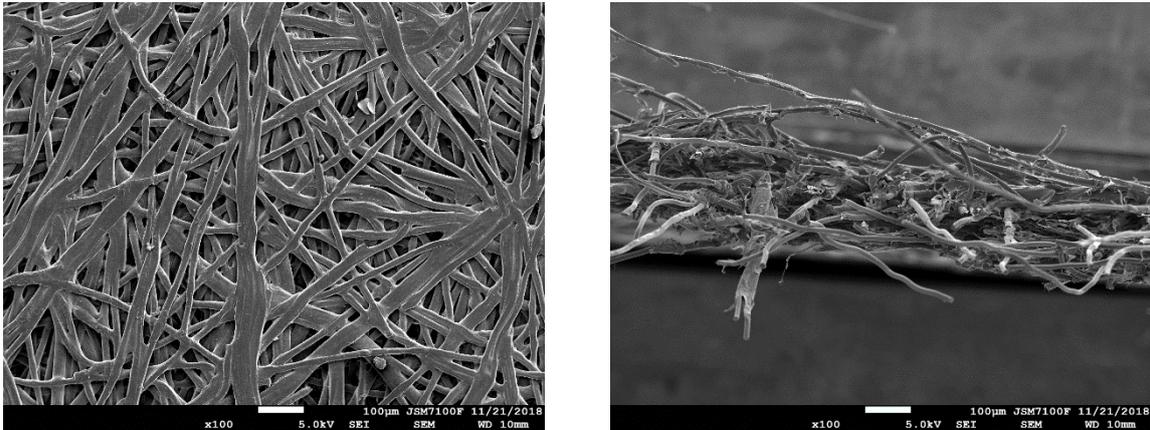
Membrane initiale	Après 8 heures de perméance à l'eau
$4,0 \pm 1,3 \%$	$5,1 \pm 1,5 \%$

**Annexe 6 – Spectre FTIR d'une membrane fabriquée avec du PEG comme additif en comparaison avec le spectre du PEG**



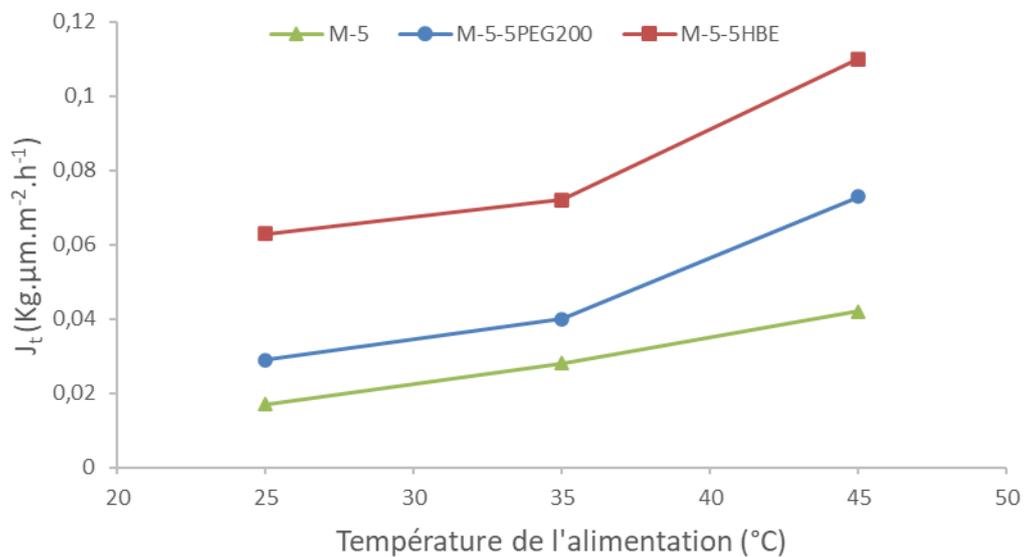
**Figure 79 : Spectres FTIR (transmission) obtenus pour le PEG 8000 g.mol<sup>-1</sup> et la membrane PHBHV/5%PEG8000**

**Annexe 7 – Images MEB du support non tissé en fibres de PP/PE**



**Figure 80 : Images MEB du support non tissé en fibres de PP/PE. Image de surface à gauche et en coupe à droite.**

**Annexe 8 – Flux de perméat (non-normalisé avec l'épaisseur) pour les tests de pervaporation**



**Figure 81 : Flux de pervaporat (non normalisé avec l'épaisseur) en fonction de la température d'alimentation du mélange MeOH/MTBE et de la membrane utilisée.**

**Annexe 9 – pH des solutions de dégradation pour les différents tests de dégradation**

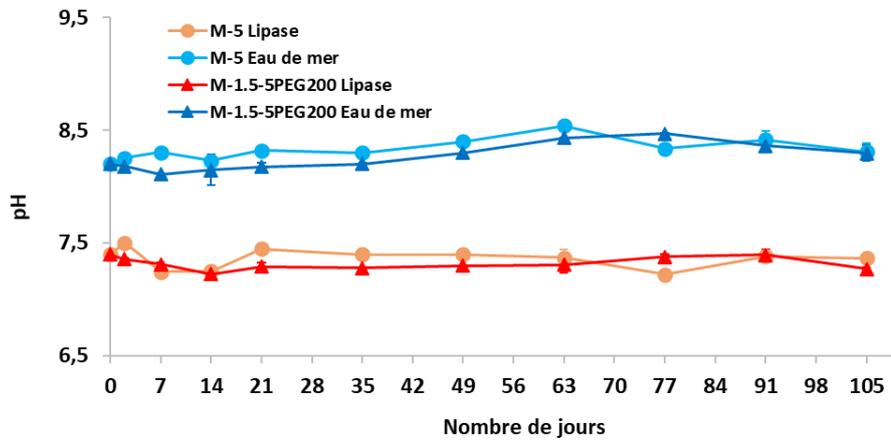


Figure 82 : pH des solutions aqueuses, en fonction du temps, pendant les tests de dégradation des membranes M-5 et M-1.5-5PEG200.

**Annexe 10 – Tests de dégradation en milieux enzymatique, à différentes concentrations en Lipase et différentes températures.**

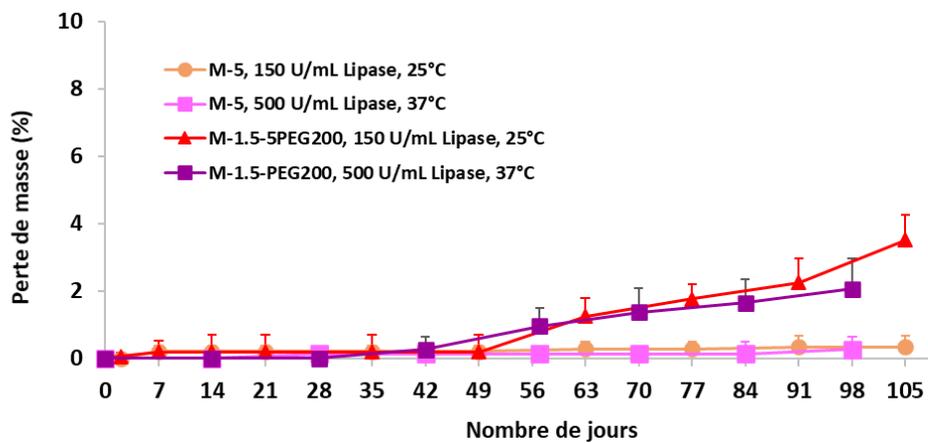


Figure 83 : Perte de masse des échantillons de membranes, M-5 et M-1.5-5PEG200, en fonction du temps. Concentrations en Lipase de 150 U.mL<sup>-1</sup> et 500 U.mL<sup>-1</sup>. Température du test dégradation de 25 °C et 37 °



---

**Titre :** Contribution des polyhydroxyalcanoates (PHA) dans l'élaboration de matériaux membranaires pour des séparations en phase liquide

**Mots clés :** Biopolymère, Biosourcé, Polyhydroxyalcanoate, Membrane, Filtration, Inversion de phase

**Résumé :** Les procédés membranaires sont aujourd'hui largement utilisés dans différents secteurs d'application, comme le traitement de l'eau ou les industries pharmaceutique et agroalimentaire. En comparaison aux autres technologies de séparation, la filtration membranaire a l'avantage d'être économe en énergie, de ne pas nécessiter l'utilisation de produits chimiques supplémentaires et d'être facilement mise à l'échelle du procédé. Cependant, les procédés d'inversion de phase, couramment utilisés pour la fabrication de membranes polymères, sont souvent nocifs pour l'environnement. En effet, ils utilisent majoritairement des polymères issus de ressources fossiles, aussi connus pour être la cause de pollutions environnementales, et requièrent des quantités importantes de solvants toxiques.

Cette thèse vise à contribuer au développement de membranes plus respectueuses de l'environnement. Ici, le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) a été utilisé comme matériau membranaire biosourcé et biodégradable. Les membranes ont été fabriquées au moyen de différentes techniques, l'inversion induite par évaporation du solvant et l'inversion de phase induite par addition d'un non-solvant.

Les membranes en biopolymère ont été fabriquées avec succès en utilisant un solvant vert (le Cyrène™). Grâce à l'étude de l'influence de la composition du collodion ainsi que de celle des paramètres de mise œuvre, la microstructure membranaire a pu être contrôlée. Les membranes montrent des performances prometteuses pour des applications en microfiltration et pervaporation

---

**Title :** Contribution of polyhydroxyalkanoates (PHA) for the development of membrane materials intended for liquid phase separations

**Keywords :** Biopolymer, Biobased, Polyhydroxyalkanoate, Membrane, Filtration, Phase inversion

**Abstract :** The use of membrane filtration is now widely implemented in the separation processes and is used in a large range of application sectors, such as the water treatment, the pharmaceutical or the food industries. Among the separation technologies, membrane filtration has the advantages to be energy-efficient, to not require any additional chemicals and to be easily scalable. However, the commonly phase inversion processes used to fabricate polymeric membranes can be considered as harsh for the environment. Thus, they require the use of fossil-based polymers, known to cause the depletion of non-renewable resources and environmental pollutions, and also request large amount of toxic solvents. The objective of this study is to fabricate more sustainable membranes.

Herein, the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) has been used as biobased and biodegradable membrane material. Different phase inversion techniques have been studied. The membranes have been prepared either by evaporation induced phase separation or by non-solvent induced phase separation.

The biopolymer-based membranes were successfully produced using a green solvent (the Cyrene™). By studying the effects of the dope solution composition and fabrication parameters, the membrane microstructure has been tailored. The membranes show interesting performances related to microfiltration and pervaporation applications.