



HAL
open science

Membranes polymères pour le traitement d'eau de production sur plateforme offshore

King Wo Li

► **To cite this version:**

King Wo Li. Membranes polymères pour le traitement d'eau de production sur plateforme offshore. Génie des procédés. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTG046 . tel-03328520

HAL Id: tel-03328520

<https://theses.hal.science/tel-03328520>

Submitted on 30 Aug 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.

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER**

En **Génie des procédés**

École doctorale n° 584 : **GAIA**

Unité de recherche **UMR 5635**

**Membranes polymères pour le traitement
d'eau de production sur plateforme
offshore**

Présentée par **King Wo LI**

Le **10 octobre 2018**

Sous la direction de **Denis BOUYER**
et **André DERATANI**

Devant le jury composé de

Christelle GUIGUI,
Jean-François LAHITTE,
Alexandra MONTEMBAULT,
Jean-Pierre MERICQ,
Denis BOUYER,
André DERATANI,

Professeur, LISBP INSA Toulouse
Maître de conférences, LGC Toulouse
Maître de conférences, IMP Université Lyon 1
Maître de conférences, IEM Montpellier
Professeur, IEM Montpellier
Professeur, IEM Montpellier

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse



**UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER**

Table des matières

1	Bibliographie	11
1.1	Eau de production pétrolière sur plateforme offshore	11
1.2	Introduction aux technologies membranaires	12
1.2.1	Application des procédés membranaires	12
1.2.2	Principe de fonctionnement des membranes	13
1.2.3	Gamme de filtration	14
1.2.4	Structure membranaire	15
1.2.5	Géométrie membranaire	17
1.2.6	Matériaux membranaires	18
1.3	Procédé d'élaboration par séparation de phase	21
1.3.1	Généralités	21
1.3.2	Séparation de phase par intrusion de non solvant (NIPS)	24
1.3.3	Séparation de phase par évaporation (Dry-cast)	24
1.3.4	Séparation de phase induite par variation de température (TIPS)	25
1.4	Vers des procédés d'élaborations membranaires sans solvant organique	25
1.4.1	Formulation sans solvant organique	26
1.4.2	Hydroxypropyl cellulose	27
1.5	Conclusion	32
2	Matériel et Méthode	35
2.1	Matériel	35
2.1.1	Polymère : HydroxyPropyl Cellulose (HPC)	35
2.1.2	Réticulant	37
2.1.3	Porogène	37
2.2	Protocole élaboration	38
2.2.1	Préparation d'un collodion HPC	38
2.2.2	Procédé d'élaboration d'une membrane HPC	41
2.3	Méthode de caractérisation	43
2.3.1	Rhéologie - théorie et application	43
2.3.2	Microscopie à contraste de phase	45
2.3.3	Filtration frontale	47
2.3.4	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
2.3.5	Mesures du taux de gonflement	49
I	Elaboration par voie acide	51
3	Préparation et étude du collodion HPC par suivi rhéologique	53
3.1	Comportement rhéologique du collodion HPC	54
3.2	Relation entre vitesse de cisaillement et élaboration	57
3.3	Optimisation de la méthode de préparation du collodion HPC	57
3.3.1	Formulation et méthode de Préparation A2	57
3.3.2	Caractérisation de l'influence de l'ajout de chaque composant de la formulation	60
3.3.3	Suivi de la réticulation par une étude rhéologique	62
3.4	Vers une formulation du collodion HPC adaptée à la préparation de fibres creuses	64

3.4.1	Température de préparation du collodion HPC	64
3.4.2	Formulation du collodion HPC et réticulation	65
4	Procédé d'élaboration de membranes planes en HPC : Contrôle de la réticulation	71
4.1	Mise en évidence du rôle de l'évaporation	72
4.2	Contrôle du couplage évaporation - séparation de phase	73
4.2.1	Taux de gonflement	75
4.2.2	Analyse par imagerie MEB	76
4.2.3	Stabilité de la masse de la membrane HPC au cours du temps	77
5	Performance de filtration des membranes planes élaborées à base de HPC	79
5.1	Performance des membranes en filtration frontale	80
5.1.1	Membranes imperméables à l'eau	80
5.1.2	Membranes perméables à l'eau avec effet pression "levier"	80
5.1.3	Rupture de pente et pression "levier"	81
5.2	Traitement thermique des membranes HPC	83
6	Vers l'élaboration de membranes fibres creuses en HPC	87
6.1	Faisabilité de l'élaboration de fibres creuses en HPC : Pilote semi-industriel	88
6.1.1	Changement d'échelle pour la préparation du collodion HPC	89
6.1.2	Faisabilité du filage des fibres creuses à base de HPC sur pilote semi-industriel	90
6.2	Vers l'optimisation du procédé d'élaboration des fibres creuses HPC (Pilote laboratoire)	94
II	Elaboration par voie basique	99
7	Réticulation du HPC par voie basique	101
7.1	Choix du réticulant	102
7.2	Calcul du rapport stoechiométrique	102
7.3	Formulation et élaboration	103
7.3.1	Protocole de préparation d'un collodion HPC-NaOH-PEGDE	103
7.3.2	Etude du système HPC - NaOH - eau : Modification de la température de séparation de phase (LCST)	104
7.4	Séparation de phase - LCST et taille de structure	105
7.4.1	Etude du système HPC-NaOH	105
7.4.2	Etude du système HPC-PEGDE	106
7.5	Etude de la réticulation du système HPC-NaOH-PEGDE	106
7.5.1	Efficacité de la réticulation	107
7.5.2	LCST et loi de croissance	108
8	Développement d'un procédé d'élaboration de membranes HPC en milieu basique	109
8.1	Protocole d'élaboration B1	110
8.1.1	Mesures de stabilité de la masse au cours du temps	110
8.1.2	Protocole B1 : Analyse de la structure par imagerie MEB	111
8.2	Protocole d'élaboration B2	113
8.2.1	Impact du changement de protocole sur la structure membranaire	113
8.2.2	Protocole B2-1 : Bain de coagulation à base de NaOH (10 wt%)	115
8.2.3	Protocole B2-2 : Bain de coagulation à base de NaOH (20 wt%)	117
8.2.4	Protocole B2-3 : Dissociation de l'étape de séparation de phase et de réticulation	119
8.3	Protocole d'élaboration B3	122
8.4	Conclusion	127
9	Performance en filtration frontale et perméabilité	129
9.1	Performance en filtration et perméabilité - 0 - 3 bar	129
9.2	Performance en filtration et perméabilité - 0 - 1 bar	135

Nomenclatures

Notations et symboles

a_{int}	activité à l'interface membrane - air
$C_{\text{int},\infty}$	concentration d'eau à l'interface, à l'infini [mol.l^{-1}]
η	viscosité [Pa.s]
η^*	viscosité complexe [Pa.s]
η_0	plateau de viscosité à faible vitesse de cisaillement [Pa.s]
η_∞	plateau de viscosité à l'infini [Pa.s]
G'	module élastique (conservation) [Pa]
G''	module visqueux (perte) [Pa]
G^*	module complexe [Pa]
γ	déformation [%]
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement [s^{-1}]
ΔG_m	enthalpie libre de mélange [J]
ΔH_m	enthalpie de mélange [J]
J	transfert de matière (eau) dans l'air [$\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
J_T	flux transmembranaire à une température T [$\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$]
k_c	coefficient de transfert de matière [m.s^{-1}]
L_c	longueur caractéristique moyenne
l_{OH}	nombre de pontage disponible pour le réticulant
L_p	perméabilité d'une membrane [$\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$]
M	masse molaire [g.mol^{-1}]
M_n	masse moléculaire moyen en nombre
M_w	masse moléculaire moyenne
n	quantité de matière en moles [mol]
ω	vitesse angulaire [rad.s^{-1}]
Φ	flux de matière transféré par évaporation [g.s^{-1}]
q	vecteur d'onde [m^{-1}]
r_{OH}	nombre de groupements -OH ponté par cellobiose
σ	contrainte [Pa]
τ	taux de gonflement d'une membrane

Abréviations

EOR	Enhanced Oil Recovery - récupération assistée du pétrole
FFT	Fast Fourier Transform - transformation de Fourier rapide
GA	Glutaraldehyde
HPC	Hydroxypropyl Cellulose
LCST	Lower Critical Solution Temperature
MF	microfiltration
MS	mole de substitution
MWCO	molecular weight cut off
NF	nanofiltration
NIPS	Non solvent Induced Phase Separation
OI	osmose inverse
PEG 200	poly(éthylène glycol) 200
PEGDE	Poly(éthylène glycol) diglycidyl éther
<i>RH%</i>	humidité relative
TIPS	Temperature Induced Phase Separation
UCST	Upper Critical Solution Temperature
UF	ultrafiltration
VIPS	Vapor Induced Phase Separation

L'industrie pétrolière représente toujours un réel enjeu énergétique. Bien que des sources d'énergies durables (solaire, éolienne, hydrolienne ...) et respectueuses de l'environnement émergent, l'or noir reste, de nos jours, indispensable et représente 31.7% de la consommation énergétique mondiale, se chiffrant à $159 \cdot 10^6$ *GWh* (chiffres datant de 2015) [1]. Les besoins mondiaux en énergie sont en perpétuelle augmentation. Les prévisions révèlent une augmentation de la consommation énergétique de 40% d'ici 2035 [2]. Les chiffres de 2016 indiquent ainsi une consommation mondiale en pétrole de 96.56 millions de barils par jour, soit 41% de la consommation mondiale en énergie [1]).

Une partie des extractions pétrolières se situe sur site en mer (plateforme offshore) ; elle représente 30% de la production mondiale et 20% des réserves mondiales de pétrole [3]. L'accès à ces bassins devient une nécessité au regard des besoins mondiaux en énergie. Cependant, les infrastructures nécessaires à l'exploitation des gisements offshore impliquent des contraintes technologiques, spatiales et financières. Une plateforme pétrolière offshore doit assurer plusieurs fonctions majeures telles que : le forage, la production, l'habitation et le stockage tout en ayant un espace limité. C'est pourquoi, il est nécessaire de gagner le maximum de place sur chaque installation afin d'économiser l'espace disponible sur la plateforme.

L'exploitation d'un puits pétrolier se fait en trois grandes étapes. Premièrement, après le forage du puits, le pétrole est récupéré (10 – 30% du réservoir) grâce à la différence de pression entre le gisement et la surface ; aucun procédé d'extraction n'est sollicité. La différence de pression finit par s'équilibrer, diminuant le débit de pétrole extrait, et nécessite donc une aide extérieure, c'est ici qu'intervient la récupération secondaire. Cette étape consiste à injecter de l'eau ou du gaz sous pression déplaçant le pétrole vers le point d'extraction permettant une récupération de 10 à 40% du pétrole présent dans le puits. Finalement la récupération tertiaire, ou la récupération assistée du pétrole (EOR), fait intervenir des composés chimiques ou une variation de la température de l'eau (ou gaz) d'injection afin d'améliorer la récupération, cela permet de récupérer 5 à 10% additionnelle du pétrole [4].

Les procédés d'extraction pétrolière utilisés présentement produisent donc une quantité d'eau usée importante, appelée eau de production, 3 à 5 fois supérieure à la quantité de pétrole extrait [5] en fonction de l'âge du puits ; plus le puits est âgé et plus la quantité d'eau de production est importante. Actuellement, 50% des eaux de production sont réinjectées dans le système d'extraction pétrolière alors que les 50% restantes sont rejetées en mer après un traitement primaire.

Ces eaux de production, très spécifique à l'industrie pétrolière sont constituées d'une émulsion huile dans eau et de composants chimiques issue de la récupération tertiaire (tensio-actifs, polymères, charges ...) avec une proportion variable dépendant de l'âge du puits. Elles nécessitent un traitement avant leur évacuation (par tanker) ou leur réinjection dans le puits de production.

Les traitements nécessaires dépendent bien entendu de la qualité de l'eau en entrée. La séparation des composés peut faire intervenir des procédés de décantation, flottation et hydrocyclone. Leur traitement doit être fait sur site (contrainte spatiale) et être efficace

dans la séparation des composés. Afin d'anticiper les futures restrictions énoncées par la réglementation REACH, il est indispensable de se pencher sur la problématique du traitement des eaux de production sur plateforme offshore avant rejet. L'eau en sortie ne doit pas altérer et polluer l'environnement et doit contenir moins de 30 à 40 *ppm* d'huile (par exemple la réglementation du Québec impose une quantité de rejet maximale d'huile de 21 *ppm* dépendant de la quantité de pétrole produite par jour [6]). Cependant, les normes de rejet à respecter sont très variables et spécifiques des puits, des industries et des pays.

Les technologies membranaires offrent un avantage majeur permettant de traiter et récupérer 80 à 90% de l'eau de production avec une qualité suffisante pour une réinjection ou un rejet en mer [7]. La haute compacité (notamment les modules de membranes fibres creuses) et la haute sélectivité des membranes permettent d'obtenir un procédé de séparation efficace tout en occupant un espace réduit. Néanmoins, le phénomène de colmatage reste l'un des inconvénients majeurs de cette technologie. Les pores de la membrane finissent par être obstrués et l'efficacité du système chute drastiquement [8]. Afin d'éviter cet écueil, un nettoyage fréquent avec des agents chimiques (acide / base / oxydants) est ainsi indispensable.

Il existe deux types de matériaux membranaires : la céramique (matériau minéral) et le polymère (matériau organique). La céramique présente l'avantage de posséder une grande résistance mécanique, chimique et thermique mais est cependant cassante et présente un coût élevé.

Les membranes organiques ont un coût 10 fois inférieur aux membranes minérales. Elles sont plus flexibles et possèdent une tenue mécanique moins importante mais une meilleure maniabilité. La flexibilité des membranes organiques permet de les élaborer sous forme de géométrie fibre creuse ; possédant le meilleur rapport surface de filtration par volume occupé et parfaitement adapté à une utilisation sur plateforme offshore.

Toutefois, les membranes polymères sont sujettes au colmatage et leurs faibles résistances aux étapes de lavages chimiques et thermiques rendent leur utilisation très difficile. Un précédent projet a permis de valider l'utilisation d'un polymère, l'Hydroxypropyl cellulose (HPC) naturellement hydrophile et résistant à la température (preuve de concept [9]), pouvant être utilisé pour élaborer une membrane plane répondant aux spécifications requises.

Ce travail s'inscrit donc dans la continuité du projet dans le but d'élaborer une membrane fibre creuse à base de HPC pour une application en traitement des eaux de production sur plateforme offshore. Le HPC présentant des propriétés hydrosolubles et thermosensibles, il permet de s'affranchir de l'utilisation de solvants organiques dans le procédé d'élaboration mais également d'explorer une nouvelle technique de séparation de phase par augmentation de la température de la solution de polymère. De plus, une membrane élaborée à base de HPC, donc naturellement hydrophile, permet de limiter le phénomène de colmatage durant le traitement des eaux de production.

L'objectif est donc d'utiliser une membrane fibre creuse hydrophile en HPC pour un traitement des eaux de production pétrolière. Cela est impossible sans une étape de réticulation chimique permettant de maintenir l'intégrité morphologique de la membrane lors de son utilisation. Un couplage du procédé d'élaboration membranaire avec une étape de réticulation représente donc un premier verrou scientifique qui se doit d'être levé. La mise en place d'un procédé d'élaboration de fibres creuses à base de HPC constitue un deuxième verrou scientifique et technique.

Dans le cadre du projet ANR GASPOM, l'étude présentée dans ce manuscrit se focalise sur la compréhension et la maîtrise du procédé d'élaboration de membrane à base de l'Hydroxypropyl Cellulose (HPC) sans l'utilisation de solvants organiques dans l'objectif d'un traitement des eaux de production sur plateforme offshore. Cela représente un enjeu scientifique, écologique et économique. Le projet ANR regroupe les partenaires suivant :

- le CEA Saclay pour l'aspect scientifique et l'étude et la caractérisation de la croissance des structures par séparation de phase.
- POLYMEM, fabricant de membranes fibres creuses en polymères apportera son expertise dans ce domaine aidant à cibler les verrous techniques du projet.
- TOTAL, groupe majeur dans le domaine pétrolier, il partage les informations sur les contraintes des plateformes offshore et permettra de faire le lien entre la recherche et l'application réelle du projet.

Ce manuscrit est composé de sept chapitres de résultats regroupés en deux parties distinctes. Il débute par une étude bibliographique (Chapitre 1) sur les technologies membranaires et leurs applications en industrie. Après une explication détaillée des membranes, faisant intervenir les notions de sélectivité, structure, géométrie et matériaux, les procédés d'élaboration membranaires par séparation de phase sont ensuite abordés. Cette synthèse bibliographique se termine par le choix d'un matériau polymère pour le procédé d'élaboration de membrane adapté à l'application visée et en accord avec une optique de chimie verte à base de polymère biosourcé, de solvant non toxique et de procédé d'élaboration respectueux de l'environnement. S'ensuit une présentation du matériau utilisé dans le procédé d'élaboration membranaire ainsi que les méthodes de caractérisation appliquées (Chapitre 2).

Deux voies d'élaboration des membranes sont étudiées en parallèle : l'élaboration de membrane utilisant une réticulation en milieu acide ("voie acide") ou basique ("voie basique").

La première voie (milieu acide - Partie I), reprend une partie des travaux de A. Hanafia [9] afin d'optimiser le procédé d'élaboration déjà mis en place. Chaque étape de l'élaboration est revue en détails afin d'obtenir un procédé fiable et reproductible. Le Chapitre 3 est consacré à l'étude de la solution de polymère (collodion) par rhéologie afin d'optimiser la formulation et la méthode de préparation. Les Chapitres 4 et 6 traitent respectivement du procédé d'élaboration d'une membrane en géométrie plane et en géométrie fibre creuse. Le chapitre 5 renvoie à la caractérisation des performances membranaires par mesure de

filtration.

La deuxième voie (milieu basique - Partie II), est une formulation innovante nécessitant de lever des verrous scientifiques et techniques au niveau de la méthode d'élaboration originale. Une étude du collodion est effectuée Chapitre 7. Le Chapitre 8 est consacré à la mise en place d'une méthode d'élaboration membranaire en géométrie plane. Enfin, le Chapitre 9 reprend les performances en filtration des membranes obtenues en géométrie plane.

Bibliographie

1.1	Eau de production pétrolière sur plateforme offshore	11
1.2	Introduction aux technologies membranaires	12
1.2.1	Application des procédés membranaires	12
1.2.2	Principe de fonctionnement des membranes	13
1.2.3	Gamme de filtration	14
1.2.4	Structure membranaire	15
1.2.5	Géométrie membranaire	17
1.2.6	Matériaux membranaires	18
1.3	Procédé d'élaboration par séparation de phase	21
1.3.1	Généralités	21
1.3.2	Séparation de phase par intrusion de non solvant (NIPS)	24
1.3.3	Séparation de phase par évaporation (Dry-cast)	24
1.3.4	Séparation de phase induite par variation de température (TIPS)	25
1.4	Vers des procédés d'élaborations membranaires sans solvant organique	25
1.4.1	Formulation sans solvant organique	26
1.4.2	Hydroxypropyl cellulose	27
1.5	Conclusion	32

1.1 Eau de production pétrolière sur plateforme offshore

Le secteur pétrolier connaît une production grandissante de jours en jours (92.15 millions de barils de pétrole produit par jours [10]), afin de subvenir aux besoins futurs, il est nécessaire de se tourner vers tous les types de réserves tels que ceux disponibles en fonds marins, représentant 20% des réserves mondiales de pétrole [3].

La phase d'exploitation du pétrole se fait en trois temps. Dans un premier temps, un système d'extraction est raccordé aux forages afin de récupérer le pétrole grâce à la différence de pression entre le réservoir et la surface. Dans un second temps, après plusieurs années d'exploitation, la différence de pression tend à diminuer et un autre liquide sous

pression (eau de production) est généralement utilisé pour "pousser" le pétrole et continuer l'extraction. L'eau ayant une viscosité plus faible que le pétrole, va progressivement créer un chemin préférentiel dans le puits et de ce fait, diminuer la vitesse de production. C'est ici qu'intervient la troisième et dernière étape d'extraction, l'extraction assistée du pétrole (Enhance Oil Recovery (EOR)). L'eau de production est couplée à des agents tensio-actifs et des épaississants (généralement des chaînes de polymère avec une masse molaire élevée) afin de favoriser le mélange de l'eau et du pétrole et augmenter ainsi la production créant une émulsion huile dans eau avec présence de composé chimique [11]. Elles peuvent également contenir des MES minérales (argiles, silice ...), des métaux lourds et radioactifs, des produits organiques dissous, bactéries et gaz dissous. Cette eau de production représente une quantité colossale de déchets liés au pétrole. Chaque baril de pétrole extrait génère 3 à 5 barils d'eaux de production [5].

1.2 Introduction aux technologies membranaires

1.2.1 Application des procédés membranaires

Les 40 dernières années ont connu une évolution majeure dans les procédés industriels de séparation, concentration et purification. Les méthodes classiques telles que la distillation, cristallisation, extraction par solvant (...) se voient de plus en plus remplacées par des procédés membranaires. L'utilisation des membranes pour diverses applications industrielles dans des domaines extrêmement variés [12] les place dans une dynamique d'amélioration et de recherche intensive.

Le marché mondial des technologies membranaires a dépassé à ce jour les 20 milliards d'euros par an et ce chiffre continue d'augmenter de 10% chaque année [13]. Une membrane possède plusieurs avantages, le premier étant sa compacité. Il est possible d'obtenir une grande surface de filtration pour un faible encombrement (en géométrie fibre creuse par exemple), permettant au procédé membranaire de s'imposer dans des procédés d'extractions et de purification avec des contraintes spécifiques. Les membranes possèdent également une très grande gamme de sélectivité et des conditions d'utilisation douces (contrainte de cisaillement, température, absence de changement d'état) permettant l'application du procédé sur des systèmes sensibles [14]. Enfin, les membranes présentent un gain économique [15][16]; certaines matières premières nécessaires à la fabrication des membranes polymères sont bon marché et permettent de limiter le coût de production. La faible consommation énergétique des procédés membranaires contribue aussi à la diminution du coût d'utilisation. Les critères énoncés rendent les membranes particulièrement attractives pour une application industrielle.

Cependant, la nécessité d'un entretien constant lié au phénomène de colmatage représente une limitation aux procédés membranaires. La membrane se trouvant obstruée par un dépôt durant son utilisation finit par perdre en efficacité. Il est alors nécessaire de les laver ou de les remplacer afin de garantir un bon fonctionnement du procédé.

Malgré cela, les technologies membranaires offrent une flexibilité indéniable dans le

domaine industriel. Par exemple, dans l'industrie agro-alimentaire, les membranes sont utilisées afin de concentrer et purifier les liquides tels que les jus de fruit, les bières, vins ... mais également à contrôler et réguler la quantité de bactéries en production laitière. Selon G. Daufin, dans un futur proche, chaque procédé agro-alimentaire possèdera au moins une étape faisant intervenir la filtration membranaire [17]. Cette technologie assure une bonne qualité des produits et une faible quantité de déchets.

Le traitement des eaux de production et des gaz issus de l'industrie pétrolière sont par ailleurs purifiés via un procédé membranaire. Les contraintes spécifiques (emplacement restreint, limitation des échanges avec les infrastructures côtières) des stations pétrolières offshore donnent un réel intérêt aux procédés membranaires [18].

Les membranes sont également utilisées dans des procédés de traitement des eaux [19][20], tels que le dessalement d'eau de mer, le traitement des eaux usées ou encore la production d'eau potable. Les méthodes de distillation membranaire et d'osmose inverse peuvent produire une quantité d'eau de $500 - 200\,000\text{ m}^3.j^{-1}$ pour une consommation énergétique de $1 - 17\text{ kWh.m}^{-3}$ [21][22][23]. La filtration membranaire pourra, dans un futur proche être utilisée dans les procédés d'extraction du pétrole, notamment dans la purification des eaux de production. Chaque baril de pétrole produit s'accompagne, au niveau mondial (92.15 millions de barils par jour en 2016 [10]), de la production de 3 à 5 barils d'eau [5]. Cela représente une quantité colossale d'eau contaminée à traiter par jour.

Cette étude s'intéresse particulièrement aux eaux de production à traiter sur les plateformes pétrolières offshore. Un procédé de purification compact, sélectif et fiable est indispensable pour des structures confinées en mer. Le coût abordable des procédés membranaires représente également un avantage pour le procédé.

1.2.2 Principe de fonctionnement des membranes

Une membrane est une barrière physique de faible épaisseur, semi-perméable, séparant deux milieux et permettant un transfert sélectif entre les deux. Ce transfert s'effectue sous l'effet d'une force motrice (gradient de potentiel chimique, gradient de pression, champ électrique...) [24][25]. L'objectif de la séparation membranaire est de purifier, concentrer ou fractionner des espèces dans le milieu traité [26][27]. (cf. Figure 1.1)

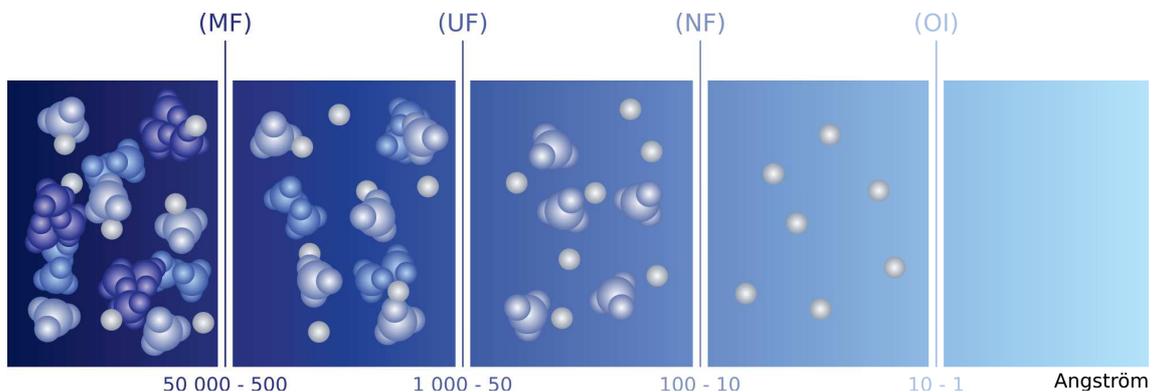


FIGURE 1.1 – Schéma représentant le spectre de filtration des membranes. (MF) Microfiltration ; (UF) Ultrafiltration ; (NF) Nanofiltration ; (OI) Osmose Inverse

Les caractéristiques d'une membrane déterminent sa gamme d'utilisation. Les membranes sont classées selon différents critères tels que leur structure, le matériau, le procédé d'élaboration, leur géométrie, ou encore leurs propriétés d'usage (sélectivité / perméabilité) [28].

1.2.3 Gamme de filtration

La sélectivité d'une membrane dépend du domaine d'application et de la taille des pores. Le domaine d'application influence directement les caractéristiques nécessaires de la membrane. L'affinité chimique entre le milieu d'utilisation et la membrane impactant la sélectivité, cette étude se focalise seulement sur l'utilisation des membranes en phase liquide (eau). La taille des pores permet une sélectivité stérique : la membrane se comporte comme une barrière physique empêchant les particules de taille supérieure à la taille des pores de traverser cette dernière. Dans la suite de l'étude, les membranes seront présentées et regroupées en fonction de la taille des pores. Le Tableau 1.1 regroupe la gamme de membranes selon la taille des pores.

	Membranes	Force motrice	Méthode	Applications
Microfiltration	symétrique micropores $0.1 - 1 \mu m$	pression hydrostatique $0.1 - 1 bars$	tamissage	clarification
Ultrafiltration	asymétrique micropores $0.01 - 0.1 \mu m$	pression hydrostatique $1 - 5 bars$	tamissage	séparation macromolécules
Nanofiltration	asymétrique nanopores $1 - 10 nm$	interfaces hydrostatique	tamissage interaction	séparation sels inorganiques et petite molécules organiques
Osmose inverse	asymétrique couche sélective composite $\text{Å} - nm$	pression hydrostatique $20 - 200 bars$	diffusion solubilité	séparation sel et microsolutés
Dialyse	symétrique	concentration	diffusion	séparation sel et microsolutés de solution de ma- cromolécules
Electrodialyse	échange cation et anion	potentiel électrique	charge électrique des particules et taille	désalinisation solution ionique
Séparation gaz	homogène	pression hydrostatique concentration	diffusion solubilité	séparation gaz composés

TABLE 1.1 – Procédés de séparation utilisés dans l'industrie membranaire [15][29][28]

Microfiltration (MF) et Ultrafiltration (UF)

Les membranes de microfiltration (MF) sont constituées d'une matrice solide avec présence de pore de diamètre $d = 0.1 \mu m - 1 \mu m$. La séparation des composés se fait alors via un mécanisme de tamissage contrôlé par la taille des pores et la taille des composés. La

pression utilisée lors de la microfiltration est de $P = 0.1 \text{ bars} - 2 \text{ bars}$. L'ultrafiltration (UF) fonctionne sur les mêmes principes que la microfiltration. La différence réside dans la taille des composés (molécules, petites particules) à séparer et donc une taille de pore de l'ordre de $d = 0.01 - 0.1 \mu\text{m}$. Le seuil de coupure (MWCO) est de $2000 - 500\,000 \text{ Da}$ [25]. La pression utilisée dans ce procédé varie de $P = 0.1 \text{ bars} - 2 \text{ bars}$. La pression osmotique est généralement négligeable pour cette gamme de membrane.

Nanofiltration (NF)

La sélectivité des membranes de nanofiltration (NF) est constituée d'une combinaison d'effets stériques (exclusion par taille), Donnan (équilibre des interactions entre une espèce chargée et l'interface chargée de la membrane), di-électrique et de transport. La charge de la membrane dépend du matériau, des additifs et du procédé d'élaboration et peut être légèrement altérée par le milieu d'utilisation. [29]. La taille des pores est de $1 - 10 \text{ nm}$ et le seuil de coupure (MWCO) des membranes de nanofiltration est de $250 - 2000 \text{ Da}$. Celles-ci sont utilisées dans le domaine de séparation de sels inorganiques et de petites molécules organiques (traitement des eaux usées, pharmaceutique, biotechnologie, l'agro-alimentaire ...). Le rejet d'ions monovalents est faible alors que le taux de rejet pour les ions divalents est élevé.

Osmose inverse (OI)

Contrairement aux membranes de MF, UF et NF, l'osmose inverse est pilotée par le phénomène de solubilisation et de diffusion. Les membranes d'osmose inverse sont constituées d'une couche active (couche mince, peau dense) contrôlant la sélectivité et d'un support à larges ouvertures permettant une bonne tenue mécanique. Le procédé est généralement utilisé dans le domaine du dessalement des eaux [30][31].

1.2.4 Structure membranaire

Une membrane peut être composée d'un ou plusieurs matériaux (membranes composites). Les membranes élaborées à partir d'un même matériau peuvent avoir une structure symétrique, une structure asymétrique ou une structure hybride avec une partie symétrique et une partie asymétrique.

Membrane à matériau unique

Les membranes asymétriques possèdent une porosité différente sur l'épaisseur. La porosité est généralement composée d'une couche dense ou "sélective" et d'une couche poreuse aidant à la tenue mécanique de la membrane. La couche sélective représente une faible portion de l'épaisseur, favorisant une haute perméabilité et une haute sélectivité. La couche poreuse n'intervient pas dans la sélectivité de la membrane.

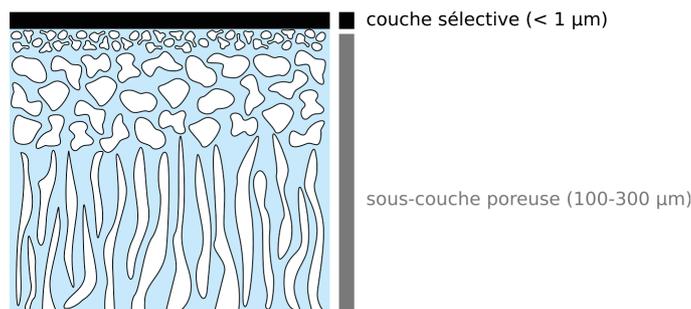


FIGURE 1.2 – Schéma de la structure d’une membrane asymétrique [28]

Les membranes symétriques possèdent une porosité uniforme au niveau de l’épaisseur. La couche sélective est constituée de l’ensemble de la membrane avec une épaisseur de $\sim 150 \mu\text{m}$. Cette dernière peut avoir une structure poreuse ou dense en fonction de la méthode d’élaboration. (cf. Figure 1.3)

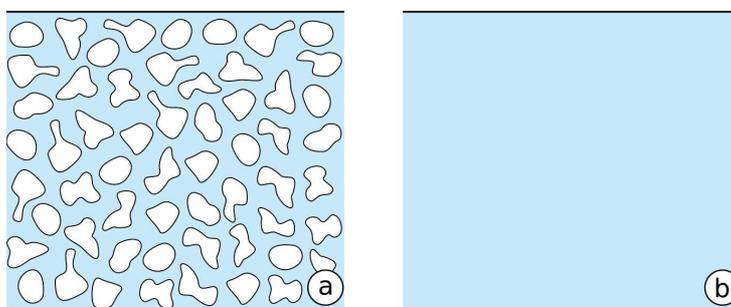


FIGURE 1.3 – Schéma de la structure d’une membrane symétrique (isotrope) poreuse (a) et d’une membrane dense (b) [28]

Membrane composite

Les membranes composites sont constituées de plusieurs couches de matériaux différents. Chaque matériau utilisé peut posséder différentes propriétés, telles que la sélectivité et la perméabilité. Un matériau avec une faible épaisseur possèdera une très bonne sélectivité mais également une tenue mécanique amoindrie. L’utilisation d’un tel matériau est rendu possible en le couplant à un autre matériau ayant une très bonne résistance mécanique.

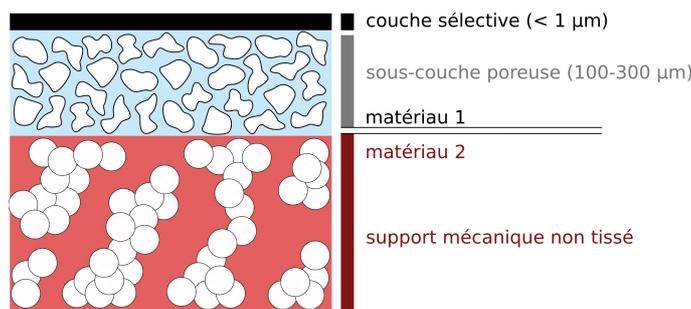


FIGURE 1.4 – Schéma de la structure d’une membrane composite [28]

1.2.5 Géométrie membranaire

Il existe deux grandes catégories de géométrie : les membranes planes et les membranes cylindriques. Chacune se décompose également en deux sous parties. Les membranes planes et spiralées possèdent la même géométrie, seul le conditionnement de ce dernier est différent. Les membranes cylindriques regroupent deux familles : tubulaire et fibre creuse.

Membranes planes

Une membrane plane peut être composée d'un seul matériau ou être un composite. Dans certains cas, un seul matériau suffit à obtenir des performances acceptables pour une membrane plane. Pour une application industrielle, il est classique d'utiliser des membranes composites. Un matériau servant de support mécanique est utilisé afin de soutenir la couche sélective de la membrane.

Membranes spiralées

Les membranes planes peuvent être enroulées afin d'améliorer leur compacité, elles sont alors appelées membranes à enroulement spiralé. La Figure 1.4 montre la composition d'une membrane spiralée avant et après son enroulement sur l'axe de la spirale.

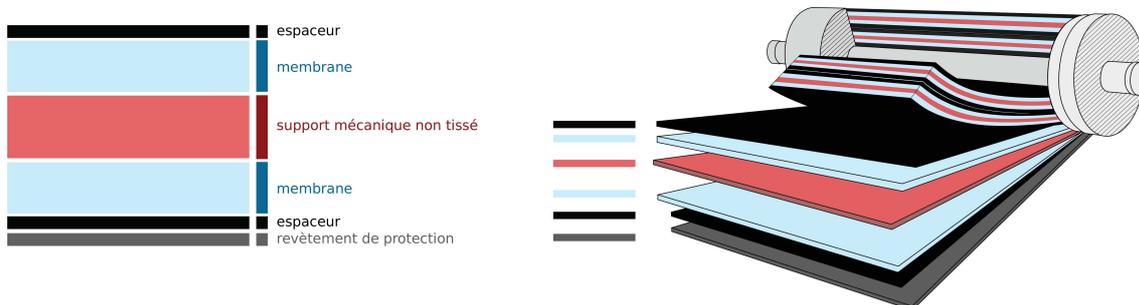


FIGURE 1.5 – Schéma de la structure d'une membrane enroulement spiralé [28]

La couche sélective étant déposée sur un support mécanique, cette méthode offre une grande flexibilité. La couche sélective peut être adaptée à l'application finale de la membrane. Cependant, ce type de membrane n'est pas compatible avec la rétrofiltration car elle ne possède aucune résistance mécanique pour la filtration en sens inverse. Les membranes planes peuvent être utilisées dans des modules spiralés (cf. Figure 1.5). Elles sont enroulées autour de l'axe de la spirale du module.

Membranes tubulaires

Les membranes tubulaires (cylindriques) possèdent un diamètre interne supérieur au centimètre. Ces dernières peuvent être monocanaux ou multicanaux (cf. Figure 1.6). Elles sont constituées d'un matériau poreux assurant la tenue mécanique et d'une couche sélective déposée généralement à la surface interne des canaux. De même que pour les membranes planes, ces membranes ne conviennent pas à la filtration en sens inverse. Il existe un risque élevé de détérioration de la couche sélective.

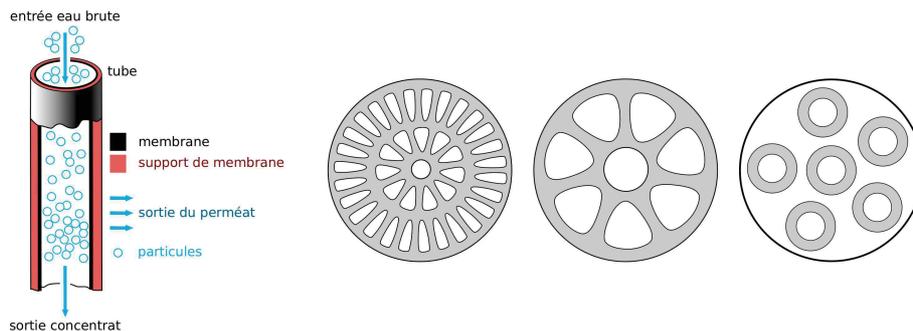


FIGURE 1.6 – Schéma de la structure d'une membrane géométrie tubulaire [32][33][34]

Membranes fibre creuse

Les membranes fibres creuses sont auto-supportées et possèdent une surface active importante par unité de volume. La géométrie fibre creuse représente un choix idéal pour les applications industrielles [35] (cf. Figure 1.7). Elles sont généralement composées d'un seul matériau, même s'il existe également des fibres composites.

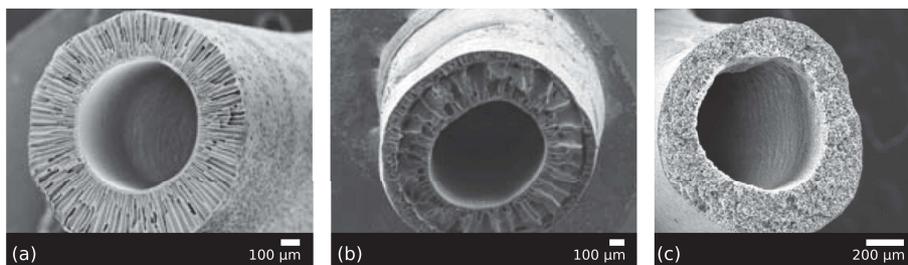


FIGURE 1.7 – Membrane géométrie fibre creuse avec différents types de structures (a), (b) [28] et (c) [36]

La membrane fibre creuse se constitue d'une ou deux couches actives en fonction de la méthode d'élaboration. La couche active se situe au niveau de la surface interne, externe ou les deux. L'alimentation de la fibre creuse peut se faire de l'intérieur de la fibre (dans le cas d'une couche active interne) vers l'extérieur et réciproquement. Cette géométrie facilite la filtration en sens inverse, ce qui permet de décolmater les membranes.

1.2.6 Matériaux membranaires

Le matériau d'une membrane détermine sa gamme d'utilisation. Il se doit d'être résistant selon son application (chimique, mécanique et thermique). Il existe deux grandes catégories de matériaux membranaires : les membranes minérales et les membranes organiques.

Membranes minérales

Les membranes minérales sont majoritairement fabriquées en matériau céramique mais il existe également une proportion de membranes fabriquées en carbone poreux, métaux et verre. Elles peuvent être à matériau unique ou composites. La membrane est constituée d'un support mécanique (d'un matériau A) et d'une couche active (élaborée avec un matériau B) dans le cas des composites.

Les membranes céramiques possèdent une résistance accrue sur plusieurs domaines. La température d'utilisation peut être $T > 100^\circ C$, ce qui représente une grande résistance thermique. Sa composition la rend résistante aux produits usuels tels que les solvants organiques ou les fluides agressifs (acide ; base ; oxydant). Le matériau octroie une résistance mécanique naturelle permettant l'utilisation de ce type de membrane à des pressions très élevées (10 – 100 *bars*). Néanmoins, la rigidité du matériau engendre plusieurs inconvénients, ce qui la rend fragile et cassante. La forme épousée par la membrane est aussi limitée par la nature du matériau ; les géométries disponibles pour les membranes céramiques sont donc restreintes (plan et tubulaire). La rigidité du matériau affecte également la taille des pores. La gamme de taille de pores accessibles se limite à la microfiltration et l'ultrafiltration (seuil de coupure ~ 1000 *Da* au minimum). Cette difficulté d'adaptation entraîne un prix de fabrication relativement élevé pour les membranes minérales [28]. Le Tableau 1.2 regroupe une partie des matériaux utilisés dans l'élaboration de membrane céramique.

Matériau	Support	Diamètre de pore moyen (<i>nm</i>)	Géométrie de la membrane
Ni : Au	-	> 500	Tubulaire
Ag : Pt : Ag/Pd	-	0	Tubulaire
ZrO ₂	C	4 – 14	Tubulaire
ZrO ₂	Métal	dynamique	Tubulaire
ZrO ₂	Al ₂ O ₃	10	Tubulaire
SiC	SiC	150 – 8000	Tubulaire
SiO ₂ (verre)	-	4 – 120	Capillaire
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4 – 5000	Tubulaire multicanaux

TABLE 1.2 – Principaux matériaux céramiques utilisés dans l'industrie membranaire [28]

Les membranes minérales sont indéniablement les plus résistantes d'un point de vue mécanique, chimique et thermique. Cependant, le prix élevé, le caractère hydrophobe nécessitant une pression d'utilisation élevée et le colmatage limitent actuellement l'utilisation des membranes minérales [37]. Des pistes d'amélioration sont en cours [38][39], mais elles ne sont pas encore opérationnelles pour une application industrielle. Les limites des membranes minérales étant définies, cela nous amène donc vers un autre matériau plus flexible : les membranes organiques.

Membranes organiques

Les membranes organiques sont à base de polymères synthétiques ou naturels (biosourcés). Elles représentent 80% du marché membranaire. Une de ses particularités est sa flexibilité géométrique. Facilement modelable, le polymère peut épouser toutes sortes de formes, ce qui permet l'obtention d'une grande gamme au niveau des tailles de pores. Il en découle naturellement un prix de fabrication dix fois inférieur à celui des membranes minérales [28].

Cependant, le polymère, matière première ayant des propriétés moins robustes (mécanique, chimique et thermique), sera plus sensible à la température et au milieu d'utilisation. Il présente une résistance thermique et chimique inférieure aux membranes minérales [28]. Le choix du polymère devient par conséquent primordial en fonction de l'application visée pour la membrane. Chaque polymère possédera des propriétés différentes et ne sera donc pas adapté pour certains domaines. Il faut chercher un compromis entre la résistance thermique, mécanique et chimique tout en optimisant la capacité de filtration de la membrane. Le Tableau 1.3 regroupe une partie des polymères utilisés pour l'élaboration de membranes.

Polymères naturels	MF	UF	OI	NF
Acétate de cellulose	○	○	○	○
Triacétate de cellulose	○	○	○	
Mélange de diacétate et triacétate de cellulose		○		
Mélange d'esters de cellulose		○		
Nitrate de cellulose	○			
Cellulose régénérée	○	○		
Gélatine	○			
Polymères synthétiques				
Polyacrylonitrile (PAN)		○		
Poly(chlorure de vinyle) (PVC)	○			
Copolymère à base de chlorure de vinyle	○	○		
Polyamide	○	○	○	○
Polysulfone (PSU) et dérivés	○	○		
Polybenzimidazole (PBI)		○		
Polycarbonate	○			
Polyester	○			
Polypropylène	○			
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	○			
Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)	○	○		
Polyvinylalcool				○

TABLE 1.3 – Principaux polymères organiques utilisés dans l'industrie membranaire [28]

L'élaboration de membrane par une méthode de séparation de phase est actuellement le procédé le plus répandu dans le milieu industriel [40]. Bien que les membranes polymères soient massivement utilisées, le développement et la recherche s'intensifient afin de répondre à de nouveaux besoins. La flexibilité des membranes polymères favorise une marge de progression et induit un certain intérêt dans le milieu de la recherche [24].

Le Tableau 1.4 résume les propriétés classiques des membranes minérales et organiques. Il est important de rappeler que chaque matériau comporte des avantages et des inconvénients. Il est donc impératif d'étudier le milieu et les conditions d'utilisation afin d'adapter au mieux le matériau.

Matériau	Minérale	Organique
Sélectivité	MF, UF, NF	MF, UF, NF, OI
Géométrie	tubulaires	plans, tubulaires, spiralés, fibres creuses
Surface spécifique	-	++
Coût	-	+++
stabilité thermique	$> 300^{\circ}C$	$< 100^{\circ}C$
Stabilité chimique	+++	-
Résistances solvants	++	-
pH	0 – 14	1 – 3 : 9 – 12
Tenue mécanique	sensibilité aux chocs	flexible

TABLE 1.4 – Tableau comparatif entre les membranes minérales et organiques [28]

La présentation de toute la gamme de membrane et des propriétés associées donne une idée précise des caractéristiques souhaitées pour un traitement des eaux de production pétrolière sur plateforme offshore. L'application nécessite une sélectivité de la gamme de filtration allant de la microfiltration (MF) à l'ultrafiltration (UF) afin de retenir des MES de taille $\geq 2\mu m$. Un matériau composite est préférable car il laisse un compromis entre une bonne tenue mécanique et une bonne sélectivité. Enfin, une géométrie compacte est souhaitée pour optimiser l'espace disponible sur les plateformes ; la géométrie fibre creuse, n'existant qu'en matériau organique, s'impose naturellement car elle représente le meilleur rapport compacité / surface de filtration de toutes les géométries membranaires.

1.3 Procédé d'élaboration par séparation de phase

1.3.1 Généralités

Il existe plusieurs voies possibles pour obtenir une membrane avec une structure poreuse comme l'ajout de porogènes [41][42], le frittage [43] ou encore la séparation de phase [44][45]. La méthode de séparation de phase est actuellement la plus répandue dans le milieu industriel [40]. Celle-ci, introduite par Kesting en 1971, décrit un procédé permettant d'amener une solution polymérique d'un état liquide à un état solide de façon contrôlée [46]. L'un des avantages majeur de cette méthode est le contrôle de la morphologie membranaire finale via l'ajustement de différents paramètres durant le procédé d'élaboration (cf. Figure 1.8). Il est alors possible d'obtenir une structure dense ou poreuse selon l'application souhaitée.

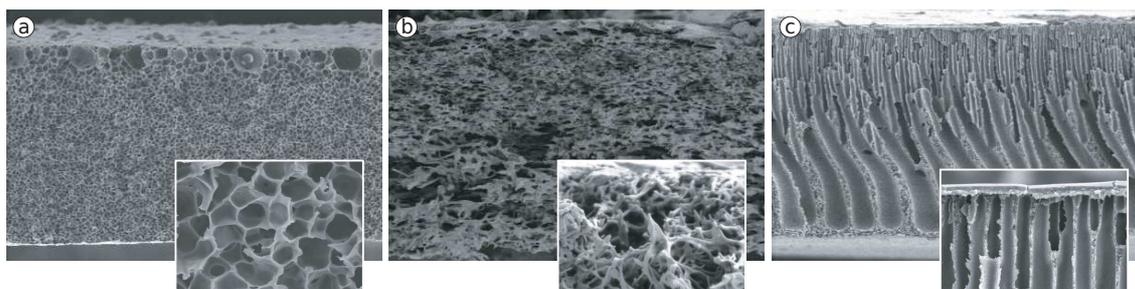


FIGURE 1.8 – Images MEB de membranes obtenues par séparation de phase : (a) structure de type cellulaire ; (b) bicontinue ; (c) macrovides [47]

Un moyen simple de décrire ce phénomène est une approche thermodynamique du système. La théorie de Flory-Huggins [48] donne accès à l'enthalpie libre de mélange ΔG_m définissant la miscibilité de différents composés pour une solution de polymère au cours d'un processus de séparation de phase :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

avec ΔH_m l'enthalpie de mélange et ΔS_m l'entropie de mélange. ΔG_m donne directement accès à l'état du système ; $\Delta G_m < 0$ indique que les composés du système sont miscibles et inversement $\Delta G_m > 0$ indique une démixtion. L'énergie libre de mélange de Gibbs permet également d'obtenir le potentiel chimique d'un composé i (μ_i) :

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \Big|_{P,T,n_i \neq j} \quad (1.2)$$

avec n_i le nombre de mole du composé i , R la constante des gaz parfaits et T la température du système [48]. L'évolution de $\frac{\Delta G_m}{RT}$ (relation 1.2), en fonction de la fraction volumique Φ , peut être représentée pour une température donnée. La tangente à la courbe identifie le potentiel chimique ($\Delta\mu_i$) du solvant et du polymère. Deux tendances se distinguent alors : solution homogène ou démixtion. (cf. Figure 1.9)

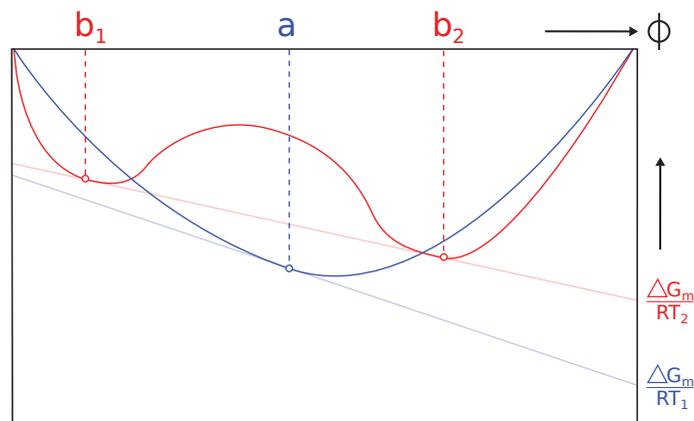


FIGURE 1.9 – Enthalpie libre de mélange ΔG_m d'une solution binaire polymère/solvant en fonction de la composition pour deux températures : état homogène (T_1) et démixtion (T_2)

Dans le cas d'une solution homogène entre le solvant et le polymère, un seul minimum est observé (a). Le système est en équilibre. Dans le cas d'une démixtion, deux *minima* (b_1 et b_2) sont présents. Deux états d'équilibres sont possibles. Le système peut ainsi se séparer en deux phases de composition majoritaire de solvant (b_1) ou polymère (b_2).

L'expression de $\frac{\Delta G_m}{RT}$ permet de déterminer la stabilité du système (stable, métastable et instable) en fonction de la température. Il en résulte une représentation graphique : le diagramme de phase, obtenu en compilant tout les états d'équilibres en fonction de différentes températures. (cf. Figure 1.10)

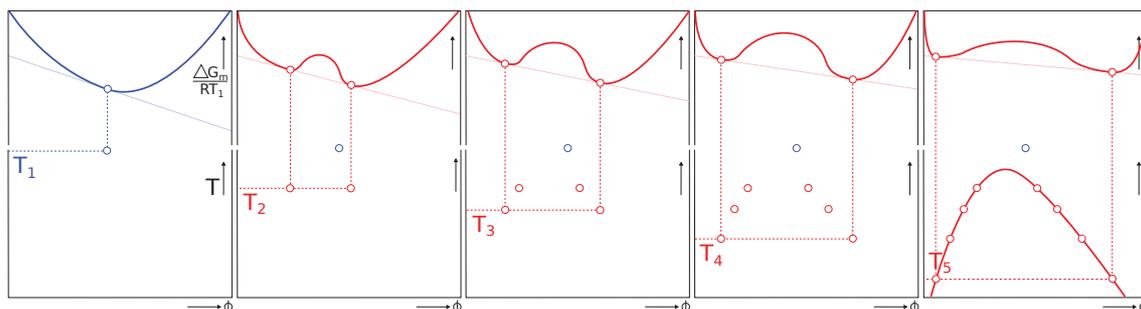


FIGURE 1.10 – État d'équilibre du système binaire polymère/solvant pour une température donnée. À T_1 , le système est homogène (1 minima) et présence d'une seule phase. De T_2 à T_5 , le système est en démixtion (2 minima) et présences de deux phases distinctes avec différentes fractions volumiques en fonction de la température

La courbe obtenue est appelée courbe binodale. Elle délimite la partie homogène (stable) et la partie biphasique (instable) du système. L'enthalpie libre de mélange $\Delta G_m(\Phi)$ présente également deux points d'inflexions ($\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} = 0$) signifiant deux points métastables. En procédant de manière similaire à la courbe binodale, la limite métastable de ce système est définie : la courbe spinodale. (cf. Figure 1.11-a)

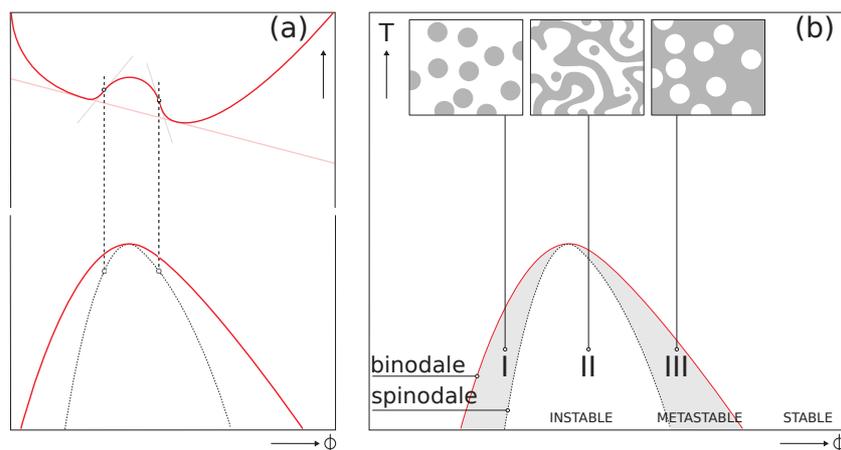


FIGURE 1.11 – (a) Représentation de $\Delta G_m(\Phi)$ avec les points d'inflexion permettant de tracer la courbe spinodale du système binaire polymère/solvant ; (b) Schéma du diagramme de phase (température T en fonction de la fraction volumique Φ) avec les structures résultant de la démixtion [49][50]

La Figure 1.11-b montre un exemple de diagramme de phase identifiant les zones stables, instables et métastables. Une démixtion par nucléation-croissance s'effectue dans la zone métastable (entre la courbe binodale et spinodale). Le système commence à former des nucléis de solvant ou de polymère. Dans la région *I*, la fraction volumique en polymère est faible ; des nucléis de polymères se forment par nucléation-croissance jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. Le système biphasique ainsi obtenu (type latex) est constitué de billes de polymère dispersées dans une phase solvant. Le phénomène inverse se produit dans la région *III*. Le système est cette fois-ci constitué de gouttes de solvant dans une phase concentrée en polymère.

La structure observée dans la région *II* est obtenue par décomposition spinodale. Cette cinétique de séparation de phase a lieu quand le système franchit rapidement la

courbe spinodale. La structure est inter-connectée (bicontinue) et composée de deux phases continues, riches et pauvres en polymères [40]. La séparation de phase par décomposition spinodale est dépendante du système étudié. Elle s'obtient par différentes méthodes : par intrusion d'un non-solvant (NIPS), par évaporation du solvant (Dry-cast) et par variation de température (TIPS).

1.3.2 Séparation de phase par intrusion de non solvant (NIPS)

L'étude de ce procédé est souvent accompagné d'un diagramme de phase ternaire permettant de prédire le comportement thermodynamique du système. L'ajout d'une quantité suffisante de non solvant agit sur le système instantanément ou de façon différée [15] lui permettant de franchir la zone biphasique et initier la démixtion. Un schéma typique d'un diagramme de phase ternaire est représenté Figure 1.12. Chaque sommet du triangle correspond à un composant (polymère, solvant et non-solvant) et chaque point du diagramme correspond à un état distinct du système.

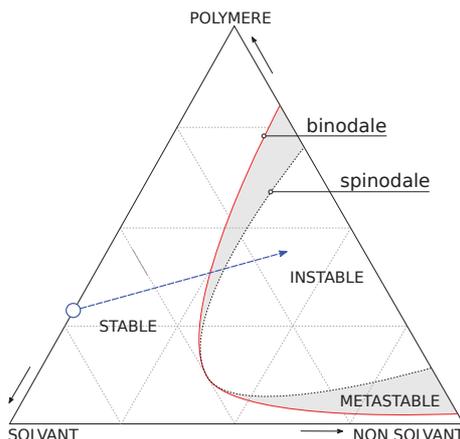


FIGURE 1.12 – Exemple d'un diagramme de phase représentant la zone stable, instable et métastable du système ternaire. La flèche bleu présente un chemin typique emprunté par le système lors d'un procédé de séparation de phase par NIPS [51]

Le procédé NIPS est classé en fonction de l'état du non-solvant utilisé. Liquide, c'est le procédé appelé "wet", soit immersion dans un bain de non-solvant. Dans le cas d'un non-solvant de type vapeur, c'est le procédé VIPS (Vapor Induced Phase Separation). La morphologie et les propriétés finales du système (membrane) dépendent du choix du procédé : le procédé "wet" donne généralement une structure avec macrovides, alors que le procédé VIPS donne une structure type alvéolaire ou cellulaire (cf. Figure 1.8). [52, 40]

1.3.3 Séparation de phase par évaporation (Dry-cast)

Utilisé notamment avec un solvant volatil, l'évaporation du système induit une modification de ce dernier par un enrichissement en polymère et non solvant ainsi qu'une diminution de la quantité du solvant [45][40].

1.3.4 Séparation de phase induite par variation de température (TIPS)

La démixtion résulte du procédé TIPS (Temperature Induced Phase Separation) par variation de température. Le phénomène s'appuie généralement sur la qualité du solvant utilisé [53], variant en fonction de la température. La démixtion se produit quand une température critique, pour laquelle le solvant devient un non solvant, est atteinte.

La rampe de température utilisée pour atteindre la température critique est un paramètre décisif sur la morphologie finale de la membrane ; une faible vitesse de la rampe de température induit la création d'une structure cellulaire ouverte [40] alors qu'une vitesse élevée de la rampe de température entraîne l'apparition d'une structure asymétrique due à la concentration progressive du polymère à l'interface membrane - air [54]. La séparation de phase induit donc une phase riche en polymère et une phase riche en solvant. Le phase polymère devient la structure de la membrane et les pores sont obtenus après le retrait du solvant [50][51], laissant place à une structure poreuse.

La diminution ou l'augmentation de la température engendre la séparation de phase (UCST - Upper Critical Solution Temperature ou LCST - Lower Critical Solution Temperature) (cf. Figure 1.13).

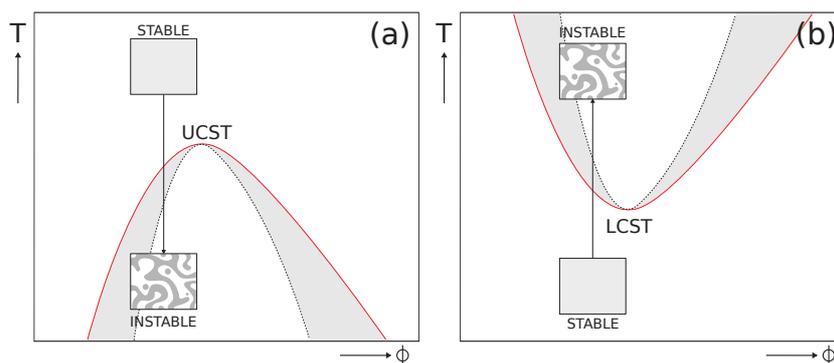


FIGURE 1.13 – Schéma décrivant un phénomène de séparation de phase : (a) par diminution de la température $T < UCST$; (b) par augmentation de la température $T > LCST$

1.4 Vers des procédés d'élaborations membranaires sans solvant organique

La plupart des procédés présentés précédemment induisent une consommation importante de solvants organiques et requièrent une attention particulière au niveau des équipements de protection des ouvriers ou de la zone industrielle et sur l'évacuation des déchets engendrés. La diminution de ce type de déchets représente un enjeu majeur d'un point de vue écologique. Les solvants organiques sont hautement solubles dans l'eau, ce qui facilite leur contamination. Il est donc impératif de substituer les solvants organiques par d'autres produits ayant un plus faible impact sur l'environnement [55]. Cette démarche se veut en accord avec les principes de la chimie verte [56] et vise à utiliser des polymères biosourcés et disponibles en grande quantité. L'objectif final étant la fabrication d'une membrane polymère respectant au maximum l'environnement, tant par la nature de la matière première que par le procédé d'élaboration.

1.4.1 Formulation sans solvant organique

Certains polymères synthétiques tels que le Polyvinyl Alcool (PVA) ou naturels (chitin et cellulose) présentent l'avantage d'être solubles dans un solvant non organique et non toxique. Un procédé d'élaboration membranaire impliquant l'un de ces polymère permet donc de s'affranchir de l'utilisation des solvants organiques. L'attention portée à chacun des polymères cités constitue une étape vers le choix du polymère le plus prometteur pour une application en élaboration membranaire.

Polyvinyl Alcool (PVA)

Le Polyvinyl Alcool (PVA) préparé en 1924 par Herrmann et Haehnel est l'un des polymères les plus utilisés (production de 650 000 tonnes par an). Le PVA possède une bonne résistance chimique et mécanique, est inodore et soluble dans l'eau. Son champ d'application dépend de son degré d'hydrolyse [57] et va de la colle, peinture, papeterie, agro-alimentaire à l'utilisation en impression 3D. De récents travaux montrent également une utilisation du PVA dans l'optique d'une élaboration membranaire [58].

Polymères naturels (biosourcés)

La chitin et la cellulose comptent parmi les polymères naturels les plus abondants sur terre. Elles sont directement extraites de la biomasse. La prise de conscience globale au sujet de l'environnement favorise de plus en plus l'utilisation des bio-polymères par rapport aux polymères synthétiques [59]. Il est donc naturel de s'intéresser aux possibilités industrielles qu'offrent ces polymères.

Chitin et dérivée

La chitin, découverte en 1884, est synthétisée par un grand nombre d'organismes vivants comme renfort mécanique. Elle constitue l'une des plus grandes réserves de polymères naturels. Elle est hautement hydrophobe et insoluble en phase aqueuse et dans la plupart des solvants organiques. Elle fait partie de la famille des polysaccharides aux propriétés basiques [60]. La structure de la chitin est représentée Figure 1.14.

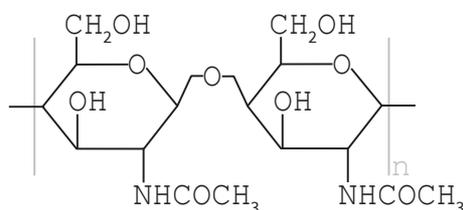


FIGURE 1.14 – Représentation schématique de la structure chimique de la chitin

Dans l'industrie, elle est extraite principalement de crustacés (crevettes, crabes) [61]. Elle rentre dans la composition des méthodes de fabrication notamment en industries alimentaire, cosmétique, biomédicale ou pharmaceutique [62][63]). Néanmoins, l'utilisation et l'application de la chitin restent complexes et demandent un travail de recherches continu [64]. Le Tableau 1.5 regroupe plusieurs dérivés de la chitin et leurs applications.

N-Acyl chitosans	textile , membranes , médicale
N-Carboxyalkyl(aryl) chitosans	chromatographie
o-Carboxyalkyl chitosans	épaississant
Résines synthétiques de chitosan	textile
Complexes de polysaccharide	additif alimentaire, filtration

TABLE 1.5 – Tableau regroupant plusieurs dérivés de la chitin [64]

Le procédé d'élaboration de membranes à base de chitosane est connu dans la littérature [65][61][66]. Le polymère est soluble en milieu acide et la solidification du système est induite par une augmentation du pH du milieu vers un système basique.

Cellulose et dérivée

Depuis sa première caractérisation en 1838, la cellulose a fait l'objet d'études approfondies mettant en avant ses propriétés, ce qui entraîne une utilisation intensive dans le milieu industriel [67]. La Figure 1.15 représente un schéma de la structure de la cellulose.

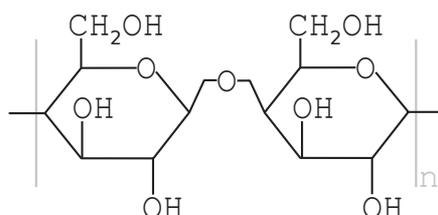


FIGURE 1.15 – Représentation schématique de la structure chimique de la cellulose

La cellulose peut être extraite à partir d'une grande gamme de végétaux. Des activités telles que l'industrie du bois, l'industrie papetière ou encore l'agriculture donnent accès à une quantité importante de cellulose [68].

De nombreux dérivés cellulosiques sont actuellement utilisés dans différents domaines : couramment utilisés comme épaississants, l'agro-alimentaire regroupe une partie des dérivés cellulosiques (Amidon [69], hydroxypropyl cellulose, hydroxypropyl méthyl cellulose, gomme de cellulose ... [70]). D'autres dérivés cellulosiques sont utilisés couramment dans l'élaboration membranaire tels que l'acétate de cellulose, l'ester de cellulose ou encore la cellulose régénérée [28].

Cette étude s'intéresse particulièrement à l'un des dérivés cités, l'Hydroxypropyl cellulose (HPC). Couramment utilisé en agro-alimentaire comme épaississant, le HPC est hydrosoluble, non toxique et possède une propriété thermosensible. Il regroupe plusieurs qualités nécessaires au vue d'une utilisation en matériau membranaire.

1.4.2 Hydroxypropyl cellulose

La réaction de cellulose alcaline avec de l'oxyde de propylène à haute température et haute pression facilite la substitution des groupements d'oxyde de propylène aux groupements hydroxyles présents sur l'anhydroglucose via une étherification [71]. La Figure 1.16 représente une unité de cellobiose (deux unités d'anhydroglucose [72]) de HPC :

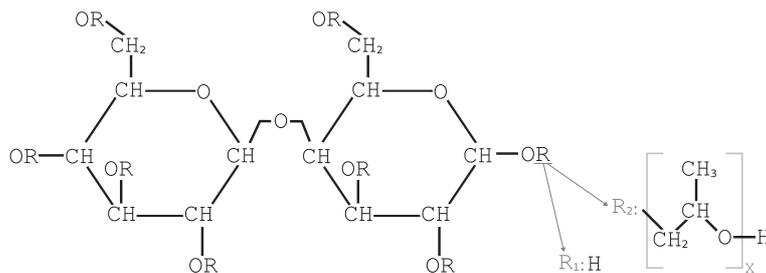


FIGURE 1.16 – Représentation d’une unité de cellobiose d’une chaîne de polymères d’HPC. Chaque R des groupements -OR peut être remplacé par R_1 ou R_2

La présence des oxydes de propylène confère à l’HPC des propriétés hydrosolubles si la valeur des moles de substitutions (MS) est supérieure à deux. Le MS correspond au nombre de groupements d’oxydes de propylène présents pour chaque unité d’anhydroglucose [73][74][75][76]. Cette valeur peut être supérieure à trois indiquant une possibilité de plusieurs groupements d’oxydes de propylène à la place d’un groupement hydroxyle. Le HPC possède également des propriétés de cristaux liquides lorsqu’il est dissous dans un solvant aqueux/organique grâce à sa structure cellulosique. Une membrane obtenue sous l’état de cristaux liquide donne d’excellentes propriétés mécaniques [77].

Diagramme de phase du HPC - Thermosensibilité

La Figure 1.17 présente le diagramme de phase atypique du HPC avec la température de séparation de phase en fonction de la fraction volumique en polymère. Ce dernier a été obtenu par différentes méthodes telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), diffusion des rayons X, résonance magnétique nucléaire (NMR), ou encore par rhéologie.

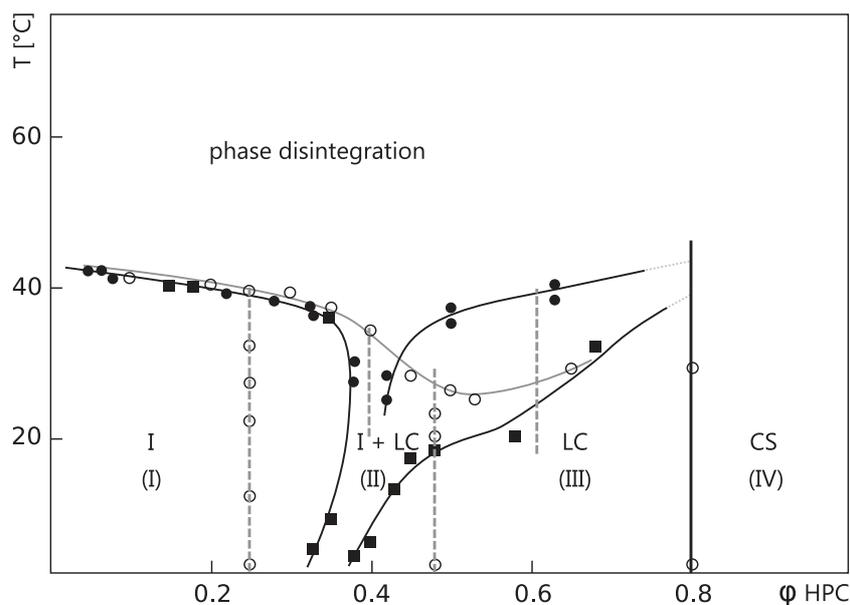


FIGURE 1.17 – Diagramme de phase du système HPC-eau avec plusieurs domaines en dessous de la LCST : (I) isotrope ; (II) isotrope et cristaux liquides ; (III) cristaux liquide ; (IV) cristallin [73] [78] [79] [80]

La température de séparation de phase (LCST) du HPC se situe au dessus de $38-42^{\circ}\text{C}$ pour toute la gamme de fraction volumique étudiée. En dessous de la LCST, quatre régions sont identifiées : une première région avec une phase isotrope (amorphe) (I), une région transitoire avec une phase isotrope et la présence de cristaux liquides (II), une région seulement de phase cristaux liquides (III) et finalement une phase cristalline (IV). Entre la gamme de fraction volumique $\Phi = 0 - 0.3$, le système HPC - eau possède une LCST quasi constante entre 38°C et 42°C . Dans la gamme de fraction volumique de $\Phi = 0.3-0.5$, la LCST n'est pas clairement définie. En fonction des études, la valeur de la LCST diffère entre $\sim 5^{\circ}\text{C}$ et $\sim 40^{\circ}\text{C}$ [80].

La stabilité de la LCST en fonction de la fraction volumique permet une certaine flexibilité au niveau de la formulation ; le procédé d'élaboration membranaire ne sera que faiblement impacté pour une gamme de concentration massique en polymère allant de $0\text{ wt}\%$ à $30\text{ wt}\%$ au maximum.

Bien que ce paramètre soit très intéressant pour l'élaboration membranaire, l'application souhaitée est la filtration et le traitement des eaux de production. Le HPC étant hydrosoluble, il sera difficile de maintenir la structure membranaire au contact d'une phase aqueuse. Dans l'état actuel, il est impossible d'utiliser une membrane à base de HPC sans provoquer une resolubilisation totale de cette dernière. C'est pourquoi une étape de réticulation est nécessaire afin de maintenir l'intégrité morphologique de la membrane au contact d'une phase aqueuse.

Réticulation

La réticulation peut être obtenue par différentes voies : chimique, physique ou enzymatique [81]. Cette étape permet de lier les chaînes de polymère entre elles via un pontage moléculaire et ainsi empêcher la re-dissolution du polymère dans le solvant.

Le choix se porte sur la méthode de réticulation chimique, nécessitant un catalyseur afin d'initier la réaction de réticulation. Il existe deux types de catalyseur : les photos initiateurs et les agents chimiques. Un photo initiateur peut initier la réaction de réticulation lorsque qu'il subit une irradiation ; l'agent chimique, quant à lui, nécessite un contact direct avec la préparation.

La réticulation par irradiation présente l'avantage de pouvoir contrôler avec précision l'activation de la réticulation. Un photo initiateur est ajouté avec le réticulant lors de la formulation. Le réticulant n'affectera le système qu'en présence d'une irradiation, affectant le photo initiateur et permettant la formation de radicaux libres pouvant réagir avec les fonctions hydroxyles du HPC.

Le réticulant par ajout direct d'agents chimiques est couramment utilisé dans le domaine des polymères. L'un des réticulant les plus utilisés est le glutaraldehyde [82][83], un réticulant avec groupement aldehyde permettant un pontage chimique avec les groupements -OH (hydroxyles) du HPC. La Figure 1.18 représente la réaction de réticulation

entre le polymère (HPC) et le réticulant (GA) par le biais d'un milieu acide contenant une grande quantité de H^+ servant de catalyseur.

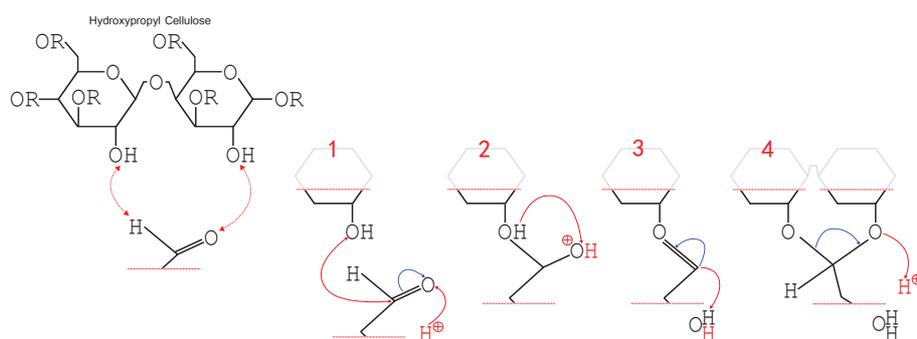


FIGURE 1.18 – Représentation d'une acétalisation entre un aldéhyde et le HPC

Le groupe aldehyde du GA est attaqué par les ions H^+ présents dans le milieu permettant aux liaisons $-OH$ présentes dans le groupe d'oxyde de propylène de se greffer au GA (cf. Figure 1.18-1). L'hydrogène présent sur la liaison $-OH$ est capté par la liaison $-O^+H$ du GA et libère une de ses liaisons carbone (cf. Figure 1.18-2). En captant l'hydrogène le groupe $-O^+H$ devient une molécule de H_2O et se détache du système (cf. Figure 1.18-3). La liaison carbone laissée par la molécule d' H_2O permet finalement le greffage de l'autre liaison $-OH$ présent sur le cellobiose tout en libérant un ion H^+ permettant sa régénération (cf. Figure 1.18-4). Il existe d'autres réticulants moins utilisés tels que l'épychlorohydrine ou le poly(éthylène glycol) diglicidyl éther (PEGDE) [84] composé de groupement époxy. La Figure 1.19 représente la réaction de réticulation entre un groupement époxy et le HPC.

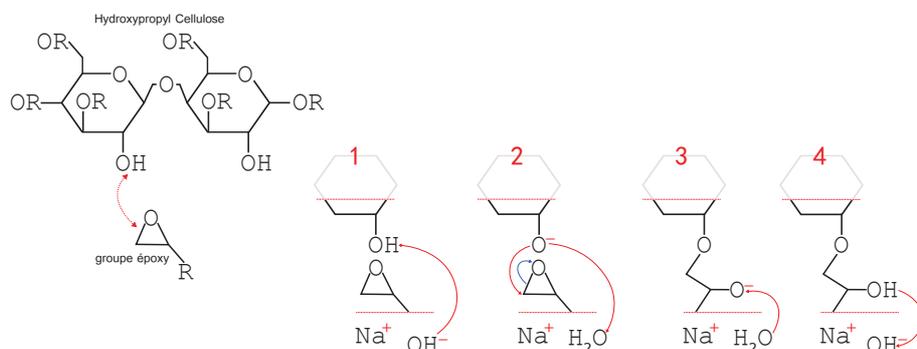


FIGURE 1.19 – Représentation de la réaction de réticulation entre un groupe époxy et le HPC

À l'inverse de la réaction de réticulation en milieu acide, la réticulation en milieu basique débute par une déprotonation des groupements $-OH$ du cellobiose (cf. Figure 1.19-1) permettant ainsi au groupe époxy de se greffer sur le polymère. La réaction de réticulation relargue une molécule d'eau aidant ainsi à la régénération du catalyseur.

Les deux voies de réticulation semblent prometteuses. Toutefois, une étude précédente a démontré une meilleure efficacité de la méthode de réticulation par contact direct d'agent chimique pour le système étudié [9]. C'est pourquoi la réticulation par irradiation sera écartée de cette étude, qui se focalisera par la suite, sur l'ajout direct d'un agent chimique.

Membrane Hydroxypropyl Cellulose (HPC)

En résumé, le HPC, un polymère biosourcé, possédant des propriétés thermosensibles (TIPS-LCST) et hydrosolubles, peut être utilisé massivement dans une gamme d'applications extrêmement variées. De plus, l'ajout d'une étape de réticulation rend l'utilisation du HPC possible pour une application en phase aqueuse.

Le HPC est actuellement utilisé au niveau de la recherche académique pour l'étude de la séparation de phase dans la gamme de concentration massique de 0.6 – 2 wt% [85]. Il peut aussi être utilisé à faible concentration massique en tant qu'hydrogel dans le milieu pharmaceutique, en électro-chimie [86][87][88], dans l'industrie agro-alimentaire (épaississant), ou encore dans l'industrie des adhésifs [89]. Dans la gamme de concentration élevée (50 – 65 wt%), le HPC peut être utilisé pour étudier le comportement des cristaux liquides [73] ou dans l'industrie papetière [90].

Il est noté que la gamme de concentration allant de 3 wt% à 50 wt% est pour le moment, peu étudiée ; il existe peu de littérature mentionnant l'élaboration de membranes à base de HPC avec un solvant aqueux. Toutefois, des travaux précédents ont prouvé qu'il était possible d'élaborer une membrane avec une formulation à base de HPC - eau - additifs [9]. Les additifs utilisés dans cette étude sont le glutaraldehyde (réticulant), l'acide chlorhydrique (catalyseur) et le poly(éthylène glycol) (porogènes). Une étude approfondie a été menée sur l'influence des additifs utilisés sur la température de séparation de phase. La Figure 1.20 rappelle les résultats précédemment obtenus.

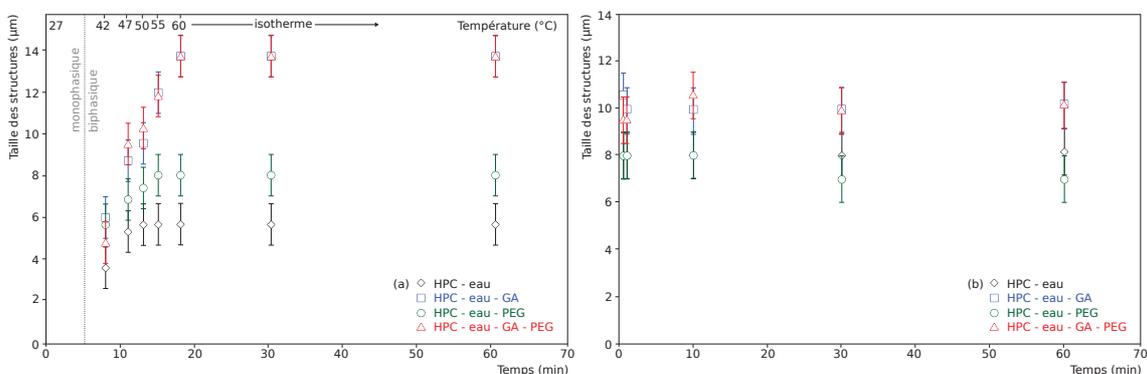


FIGURE 1.20 – Tailles des structures au cours de la séparation de phase des systèmes : HPC - eau ; HPC - eau - GA ; HPC - eau - PEG ; HPC - eau - GA - PEG, pour des rampes de montée en température de : (a) 2 °C.min⁻¹ ; (b) 120 °C.min⁻¹ [9]

Les additifs utilisés (réticulant, catalyseur et porogènes) influencent faiblement sur la dynamique de séparation de phase et la taille des structures. Les lois de croissances montrent un phénomène de décomposition spinodale mais pas de coalescence maintenant ainsi la taille des structures. Ces premiers résultats ont permis de déboucher sur l'élaboration d'une membrane à base de HPC par un procédé de séparation de phase induit par variation de température couplée à une réticulation par contact direct d'un agent chimique. La structure des membranes obtenues est présentée Figure 1.21.

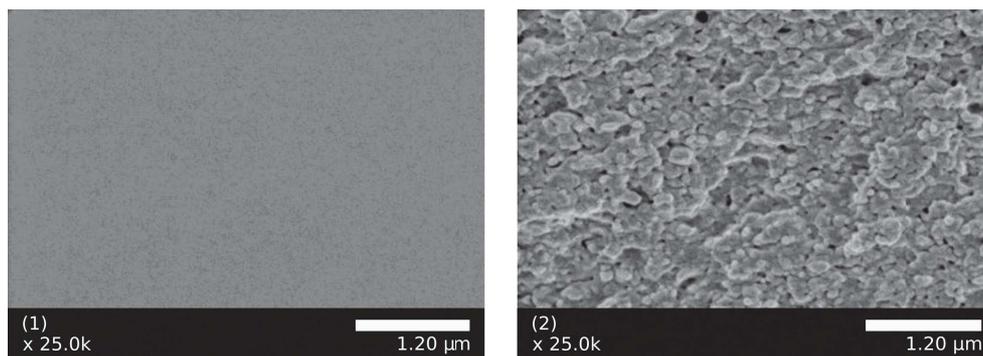


FIGURE 1.21 – Photos obtenues par imagerie MEB d’une membrane HPC. (1) surface supérieure ; (2) section [9]

Une structure avec une porosité peut être observée, confirmant le maintien de l’intégrité de la structure grâce à l’étape de réticulation chimique. Cette étude met donc en évidence la possibilité d’obtenir une membrane poreuse à base d’un système HPC - eau.

1.5 Conclusion

Les résultats de cette première étude sur le HPC en tant que matériau principal dans un procédé d’élaboration membranaire [9] ne faisant pas intervenir de solvant organique ouvrent de nombreuses perspectives de recherches et d’améliorations. L’étude menée reste exploratoire et de nombreux paramètres ne sont pas encore totalement optimisés.

Ce manuscrit s’appuie donc sur les travaux déjà accomplis afin d’optimiser et de mieux comprendre les processus d’élaboration des membranes à base de HPC. L’objectif de ce projet est d’obtenir une membrane HPC pour une application en filtration pour les eaux de production pétrolière. Un soin particulier a également été pris afin d’élaborer des membranes "vertes" par un procédé respectueux de l’environnement avec des composés non toxiques et biosourcés . Pour cela, le travail sera divisé en plusieurs parties.

Une première étape consiste à fiabiliser et améliorer le procédé actuel d’élaboration membranaire. Ensuite, il est nécessaire d’adapter la méthode d’élaboration à un système d’extrusion afin d’obtenir une membrane HPC fibre creuse afin de maximiser la compacité du système. Cette modification de géométrie représente un défi technique en raison de la nature du procédé de séparation de phase. Les procédés classiques d’élaboration de fibre creuse utilisent un bain de coagulation afin d’obtenir une séparation de phase par un procédé NIPS alors que dans le cas du HPC, le procédé est un TIPS-LCST. Le procédé TIPS est utilisé progressivement mais pour des trempes de température allant d’une température élevée à une température faible [36], soit un procédé TIPS-UCST. Le HPC nécessite une augmentation de température afin d’initier la séparation de phase. Cette étape d’extrusion représente donc un verrou technique et scientifique dans ce procédé d’élaboration membranaire.

Il existe plusieurs agents réticulants avec des groupements chimiques différents. Le choix d’étudier en parallèle deux réactions de réticulation différentes scinde ainsi le ma-

nuscrit en deux parties : une première étude du procédé en milieu acide, utilisant un réticulant avec un groupement aldehyde et une deuxième étude du procédé en milieu basique, utilisant un réticulant avec un groupement époxy.

chapitre 2

Matériel et Méthode

2.1	Matériel	35
2.1.1	Polymère : HydroxyPropyl Cellulose (HPC)	35
2.1.2	Réticulant	37
2.1.3	Porogène	37
2.2	Protocole élaboration	38
2.2.1	Préparation d'un collodion HPC	38
2.2.2	Procédé d'élaboration d'une membrane HPC	41
2.3	Méthode de caractérisation	43
2.3.1	Rhéologie - théorie et application	43
2.3.2	Microscopie à contraste de phase	45
2.3.3	Filtration frontale	47
2.3.4	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
2.3.5	Mesures du taux de gonflement	49

Ce chapitre est dédié à la présentation du matériel utilisé pour la préparation du collodion, puis des méthodes d'élaboration du collodion et de la membrane HPC et finalement des méthodes de caractérisation.

2.1 Matériel

2.1.1 Polymère : HydroxyPropyl Cellulose (HPC)

L'HPC utilisé pour cette étude provient de deux fournisseurs : SIGMA ALDRICH - pour les premiers essais à l'échelle laboratoire (0 – 10 g) et ASHLAND Klucel E - pour une production plus importante et rapide de collodion (100 g – 1 kg). Le HPC est solubilisé dans de l'eau ultrapure Millipore avec une résistivité de 18.2 $M\Omega cm$. Les caractéristiques des HPC sont détaillées ci-dessous (cf. Tab 2.1) :

	SIGMA ALDRICH	ASHLAND	ASHLAND
id. produit	MKBS 3028 V	Batch 52788	Lot 65317
humidité (%)	5	1	1
mole de substitution (MS)	-	3.7	3.8
viscosité [10% – 25°C] ($Pa.s$)	0.25 – 0.80	0.655	0.690
masse molaire M_w ($g.mol^{-1}$)	80 000	80 000	80 000
date de fabrication	-	27/05/2015	02/10/2016
quantité (kg)	0.250	1.00	45.36

TABLE 2.1 – Caractéristiques des HPC (n° CAS :9004-64-2) utilisés.

Indice de PolyDispersité (PDI)

Deux méthodes de caractérisation de l'indice de PolyDispersité ont été utilisées : la méthode conventionnelle et la méthode universelle. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.2

- **Méthode conventionnelle** : Cette méthode utilise le RI (Refractive Index). Elle permet d'obtenir la masse molaire relative et la distribution de masses molaires des polymères. Le temps de séjour du polymère dans les colonnes permet de déterminer le volume hydrodynamique de celui-ci. Ce volume permet de remonter à la masse molaire moyenne via un étalonnage (dans notre cas, l'étalonnage est un standard avec du polystyrène - les données ne sont donc comparables qu'entres elles ; l'étalonnage avec le HPC nécessite une gamme bien définie en taille, ce qui est difficile à obtenir actuellement par rapport à la méthode de synthèse du polymère).
- **Méthode universelle** : Cette méthode permet d'obtenir la masse molaire absolue du polymère étudié. Elle combine la détection par RI et une mesure de viscosité, les deux résultats sont ensuite mis en corrélation grâce à un modèle - l'équation de Mark-Houwink [91] : $[\eta] = KM^\alpha$

	HPC SIGMA ALDRICH	HPC ASHLAND
Méthode conventionnelle		
M_n	31 596	37 120
M_w	84 005	94 614
PDI	2.7 ± 0.1	2.6 ± 0.1
Méthode universelle		
M_n	8 685	11 033
M_w	23 624	28 367
PDI	2.7 ± 0.1	2.6 ± 0.1

TABLE 2.2 – Méthodes conventionnelle et universelle

2.1.2 Réticulant

L'ajout d'un réticulant est nécessaire lors de la préparation d'une membrane à base de HPC à cause de son caractère hydrosoluble. La phase aqueuse étant à la fois le milieu d'utilisation et le solvant de la membrane HPC, elle finit par dissoudre totalement celle-ci sans une étape préalable de réticulation. La réticulation chimique permet aux chaînes de polymère de se fixer entre elles et perdre définitivement sa propriété hydrosoluble.

Réticulant et catalyseur en élaboration par voie milieu acide

Le réticulant utilisé, le glutaraldehyde [92][93] (n° CAS :111-30-8), de formule chimique $\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$, de masse molaire $100.12 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'une concentration de 25% en phase aqueuse, provient de SIGMA ALDRICH. Le GA n'est actif qu'en milieu acide ce qui nécessite l'utilisation d'un catalyseur. La structure du GA est présentée Figure 2.1.



FIGURE 2.1 – Schéma de la structure chimique du glutaraldehyde (GA)

L'acide chlorhydrique (HCl) utilisé comme catalyseur pour le GA provient également de SIGMA ALDRICH (n° CAS :7647-01-0) avec une concentration $\geq 37\%$ et une masse molaire de $M = 36.46 \text{ g.mol}^{-1}$.

Réticulant et catalyseur en élaboration par voie basique

Le réticulant utilisé est le Poly(éthylène glycol) diglycidyl éther (PEGDE) (n° CAS :72207-80-8), de formule chimique $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ et de masse molaire $M = 500 \text{ g.mol}^{-1}$, fourni par SIGMA ALDRICH (cf. Figure 2.2). Le PEGDE ne peut réagir qu'avec des groupements $-\text{O}^-$, ce qui nécessite d'être en milieu basique.

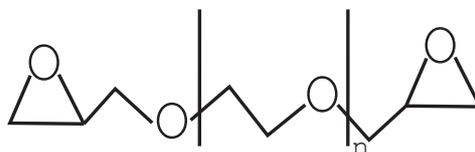


FIGURE 2.2 – Schéma de la structure chimique du Poly(éthylène glycol) diglycidyl éther (PEGDE)

La base utilisée comme catalyseur est la soude (NaOH) (n° CAS :1310-73-2) de masse molaire $M_n = 40.0 \text{ g.mol}^{-1}$ d'une pureté $\geq 97\%$, utilisée sous forme de pastille solide.

2.1.3 Porogène

Le porogène utilisé est le Poly(éthylène glycol) (PEG 200) (n° CAS :25322-68-3) de formule chimique $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ et de masse molaire $M_n = 200 \text{ g.mol}^{-1}$. La Figure 2.3 représente la structure chimique du PEG 200.

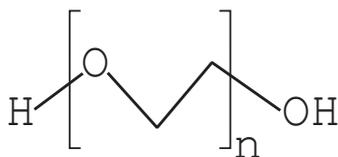


FIGURE 2.3 – Schéma de la structure chimique du Poly(éthylène glycol) 200 (PEG 200)

2.2 Protocole élaboration

2.2.1 Préparation d'un collodion HPC

La méthode d'élaboration a suivi une optimisation en continu afin de répondre à la fois aux critères nécessaires pour une membrane à géométrie plane et fibre creuse. Cette étude est divisée en deux parties : une élaboration en voie acide et une autre en voie basique.

Protocole de préparation A1, A2 et A3 d'un collodion HPC par voie acide

Protocole A1 : Le collodion est préparé suivant la méthode décrite par A. Hanafia [94]. L'eau ultrapure (1) maintenue à 60°C et mélangée avec le polymère (HPC : 20 wt%) (2) sous agitation magnétique à 100 tpm. La température du collodion est ramenée à température ambiante ($20 - 25^\circ\text{C}$) afin de franchir la zone stable du système et obtenir une solution homogène. Le collodion est laissé au repos pour le dégazage à 4°C pour une durée de 24h00. Un porogène (PEG 200 : 5 wt%) (3) et le réticulant (GA : 5 wt%) (4) sont ensuite ajoutés au collodion sous agitation magnétique. Le collodion est laissé au repos pour un deuxième dégazage à 4°C pour une durée de 24h00. La dernière étape est d'ajouter le catalyseur (HCl : 1 wt%) (5) (cf. Figure 2.4).

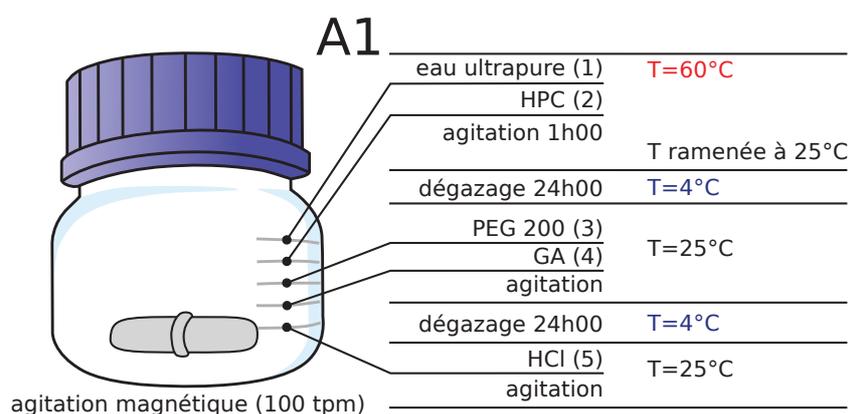


FIGURE 2.4 – Schéma récapitulatif de la méthode de préparation A1 d'un collodion

Protocole A2 : Cette élaboration vise à diminuer drastiquement le temps nécessaire à la préparation d'un collodion. Une grande partie des composants (GA : 5 wt%, PEG200 : 5 wt% et eau ultrapure) sont mélangés sous agitation mécanique à 60°C à 150 tpm. Le polymère (HPC : 20 wt%) est ensuite ajouté et agité durant 1 h. La température du collodion est ramenée à température ambiante ($20 - 25^\circ\text{C}$) avant l'ajout du catalyseur (HCl : 1 wt%). L'agitation est poursuivie durant 30 min. Le collodion est finalement stocké à 4°C pour le dégazage (cf. Figure 2.5).

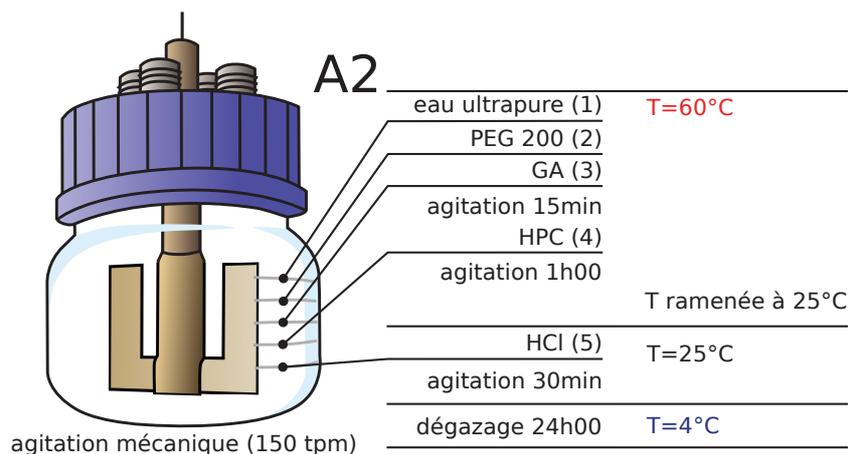


FIGURE 2.5 – Schéma récapitulatif de la méthode de préparation A2 d'un collodion

Protocole A3 : Cette élaboration est une alternative au Protocole A2. La préparation et l'ajout des composants sont identiques à A2 mais l'étape initiale de chauffe est retirée. Toute la préparation est donc effectuée à température ambiante $T = 20 - 25^{\circ}\text{C}$ (cf. Figure 2.6).

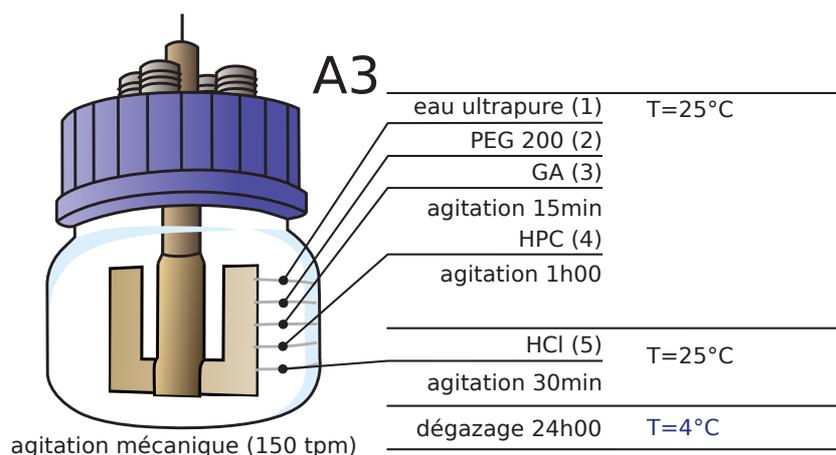


FIGURE 2.6 – Schéma récapitulatif de la méthode de préparation A3 d'un collodion

Protocole de préparation d'un collodion HPC par voie basique

Protocole B1 : Le catalyseur (NaOH : 1 wt%) sous forme solide (pastille) est d'abord solubilisé dans de l'eau ultrapure par agitation mécanique à 250 tpm pendant 15 min. Le polymère (HPC : 20 wt%) est ensuite ajouté et mélangé par agitation mécanique (module de type ancre) pour une durée de 1h00 à 250 tpm. Le collodion est ensuite mis au repos à 4°C pendant 24h00 pour un dégazage complet. Le réticulant (PEGDE : 15 wt%) est ensuite introduit dans le mélange et laissé sous faible agitation (36 tpm correspondant à la vitesse minimale du moteur) pendant 10 min. Celle-ci permet de limiter la présence de bulles d'air dans le collodion (cf. Figure 2.7).

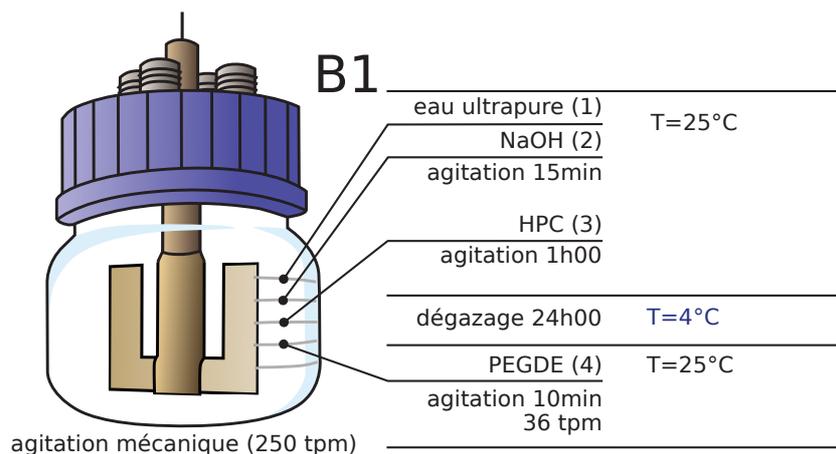


FIGURE 2.7 – Schéma récapitulatif de la méthode de préparation B1 d'un collodion

Protocole B2, B2' : Le polymère (HPC : 20 wt%) et le réticulant (PEGDE : 15 wt%) sont mélangés par agitation mécanique à 250 tpm pendant 1h00. Après une étape de dégazage d'une durée de 24h00 à 4°C, le catalyseur (NaOH : 1 wt%) est ajouté soit (**B2**) directement dans le collodion sous faible agitation (36 tpm) pendant 10 min pour limiter la présence de bulles d'air, soit par contact direct via un bain de coagulation avec une concentration en NaOH de 10 wt% ou de 20 wt% (**B2'**) (cf. Figure 2.8).

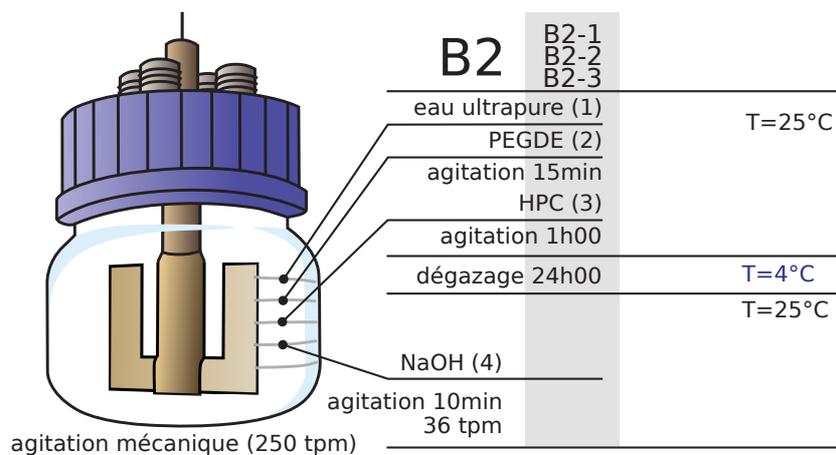


FIGURE 2.8 – Schéma récapitulatif de la méthode de préparation B2, B2-1, B2-2 et B2-3 d'un collodion

Protocole B3 : L'élaboration du collodion est divisée en deux parties : Partie 1 et Partie 2. Dans la Partie 1, le catalyseur (NaOH : 1.25 wt%) sous forme solide (pastille) est mélangé sous agitation mécanique à 250 tpm pour une durée de 15 min avec de l'eau ultrapure. Le polymère (HPC : 25 wt%) est ensuite ajouté sous agitation mécanique à 250 tpm pour une durée de 1h00. La Partie 1 du collodion est laissée au repos 24h00 à 4°C pour un dégazage complet. Dans la Partie 2, le réticulant (PEGDE : 75 wt%) est mélangé avec de l'eau ultrapure par agitation magnétique à 100 tpm pour une durée de 15 min. La Partie 2 du collodion est ensuite laissée au repos pendant 30 min pour dégazage. Les concentrations de chaque composant ont été choisies afin d'obtenir une formulation finale identique aux autres protocoles, c'est-à-dire : HPC : 20 wt% ; PEGDE : 15 wt% ; NaOH : 1 wt%.

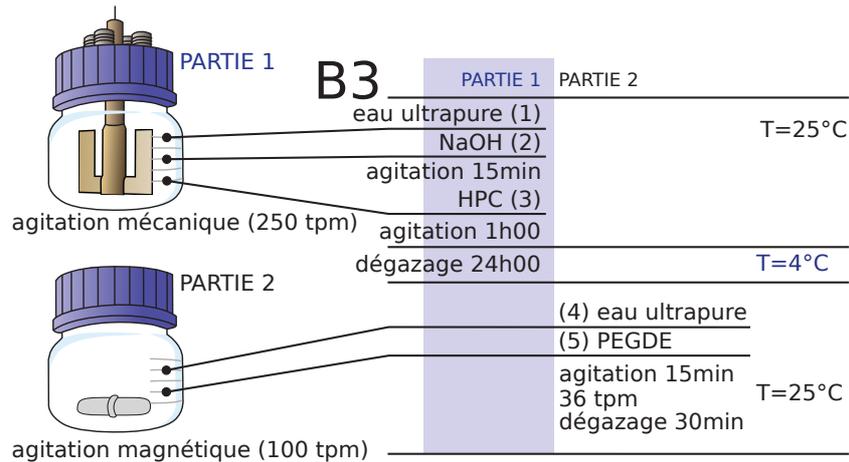


FIGURE 2.9 – Schéma récapitulatif de la méthode de préparation B3 d'un collodion

Les deux parties du collodion (1 et 2) sont transvasées dans des seringues de 60 ml et deux pousses-seringues (ALADDIN provenant de World Precision Instruments (WPI)) sont utilisés avec un débit différent pour la Partie 1 ($Q_1 = 1.66 \text{ ml.min}^{-1}$) et la Partie 2 ($Q_2 = 0.42 \text{ ml.min}^{-1}$) du collodion. Les deux parties du collodion sont injectées dans un mélangeur statique (cf. Figure 2.10) d'une longueur de 10 cm ou 20 cm puis récupérées pour l'étape d'étalement (cf. Figure 2.9).

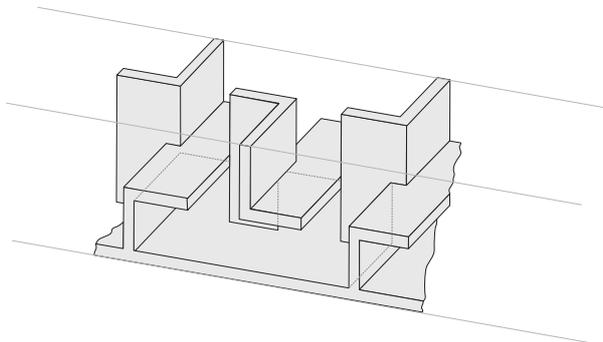


FIGURE 2.10 – Schéma d'un mélangeur statique. Le système fonctionne en régime laminaire ; il divise le débit initial en deux à chaque passage d'un élément du système, le débit est donc subdivisé en continu créant un débit final homogène composé d'un grand nombre de couches minces

2.2.2 Procédé d'élaboration d'une membrane HPC

Etape d'étalement de la membrane

Un étaleur automatique (Erichsen Instruments) est utilisé pour étaler le collodion HPC. La vitesse d'étalement est constante et fixée à $20 \pm 0.1 \text{ cm.s}^{-1}$. L'épaisseur de l'étalement est contrôlée par un couteau d'étalement micrométrique ou une barre spiralée d'étalement provenant de la même marque et fixée à 250 μm . La vitesse d'étalement est basée sur les résultats obtenus dans une étude préliminaire effectuée par A. Hanafia [9].

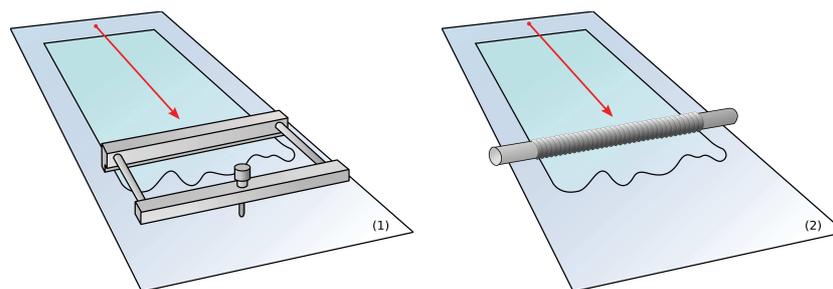


FIGURE 2.11 – Schéma d'un couteau d'étalement (1) et d'une barre spiralé d'étalement (2)

Elaboration de membrane plane par voie acide

La formulation du collodion HPC par voie acide nécessite l'utilisation d'un matériau non tissé agissant comme support mécanique lors de l'étape d'étalement. Le support non tissé (Polyester) d'une épaisseur de $130\ \mu\text{m}$ provient de la gamme Hollytex 3265 de AHLSTROM (Lot 300205).

Après l'étape d'étalement, les membranes sont chauffées à 60°C pour une durée de $10\ \text{min}$ dans l'un des deux systèmes présentés par la suite. Deux systèmes d'élaborations sont mis en place, une boîte à gants et une enceinte climatique, afin de contrôler au mieux les étapes de chauffe et de séchage de la membrane.

Boîte à gants : Une boîte à gants avec un régulateur de température $T = 30^\circ\text{C}$ et un contrôle de l'humidité relative via une solution saturée par différents sels (Chlorure de Sodium (NaCl) : $75 \pm 5\ \%RH$, Bromure de Sodium (NaBr) : $55 \pm 5\ \%RH$ et Carbonate de potassium (K_2CO_3) : $45 \pm 5\ \%RH$ [95]) est mis en place pour l'étape de chauffe de l'élaboration membranaire. Les systèmes ne possèdent pas de ventilateur ; l'air de la boîte à gants est statique favorisant un phénomène de convection naturelle. Une plaque chauffante est installée dans la boîte afin d'obtenir une étape de chauffe avec un contrôle des paramètres ambiants.

Enceinte climatique : Une enceinte climatique ESPEC SH-242 d'un volume de 22 litres est utilisée. La température peut varier de -40°C à $+150^\circ\text{C}$ avec une rampe de $+3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en montée de température et de $-1.2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en refroidissement. L'humidité relative de l'enceinte peut également être contrôlée dans une gamme de $10\%RH$ à $90\%RH$ pour une incertitude de $\pm 5\%RH$ [96]. Une plaque chauffante OTS40 de la marque Medite est placée à l'intérieur de l'enceinte climatique afin d'assurer une étape de chauffe et de séchage contrôlées.

Les membranes ainsi obtenues sont immergées dans un bain d'eau osmosée de rinçage à température ambiante durant $10\ \text{min}$. Elles sont ensuite stockées dans de l'eau ultrapure pour les caractérisations futures.

Elaboration de membrane plane par voie basique

Protocole élaboration B1 et B2 et B3 : Après l'étape d'étalement, la membrane est chauffée 10 *min* à 60°C dans une enceinte climatique avec une atmosphère contrôlée et fixée à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\%RH = 45$. Pour le Protocole B1 et B2, un temps de repos de 24h00 est laissé à la membrane à température et humidité ambiantes avant son immersion dans une eau ultrapure de stockage en attente de son utilisation. Pour le Protocole B3, un premier temps de repos de 24h00 à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\%RH = 45$ est laissé à la membrane ; puis un deuxième temps de repos de 48h00 à température et humidité relative ambiantes avant son stockage dans de l'eau ultrapure en attente de sa prochaine utilisation.

Protocole élaboration B2' : Le collodion HPC composé de HPC (20 *wt%*) et PEGDE (15 *wt%*) est étalé puis directement plongé dans un bain de réticulation à 50°C avec une concentration de 10 *wt%* ou 20 *wt%* en NaOH pour une durée variable allant de 30 *min* à 8h00. La membrane est ensuite retirée puis rincée dans de l'eau osmosée avant son utilisation.

Dans une variante de ce protocole, le collodion HPC (HPC (20 *wt%*) ; PEGDE (15 *wt%*)) est étalé puis directement plongé dans un premier bain d'eau ultrapure à 50°C pour une durée de 1 *min* afin d'initier la séparation de phase. Puis la membrane est plongée dans un second bain de réticulation, composé de NaOH à une concentration de 20 *wt%* et à $T = 50^{\circ}\text{C}$. La membrane est laissée en immersion pendant 24h00 avant une étape de rinçage à l'eau osmosée et stockage avant utilisation.

2.3 Méthode de caractérisation

2.3.1 Rhéologie - théorie et application

Le concept de rhéologie est défini par l'étude de l'écoulement de la matière, généralement liquide mais qui peut parfois concerner un solide. L'un des paramètres les plus couramment utilisés est la viscosité ; elle exprime la résistance ou la friction du fluide à l'écoulement. Un cas simple d'un fluide entre deux plaques immobiles permet d'illustrer ce paramètre (cf. Figure 2.12).

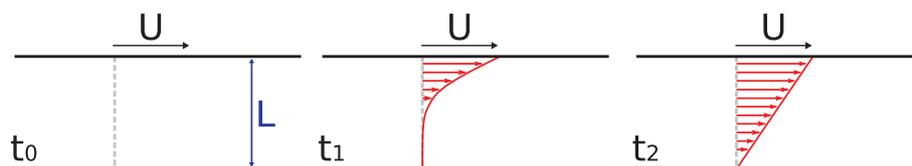


FIGURE 2.12 – Évolution du champ de vitesse du fluide entre deux plaques séparées d'une distance L lorsque l'une des deux se déplace avec une vitesse U [97]

La contrainte nécessaire pour déformer le fluide est définie par :

$$\sigma = \eta \frac{U}{L} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Le coefficient η [*Pa.s*] est nommé "viscosité de cisaillement", plus η augmente et plus le frottement interne du fluide augmente entraînant une résistance accrue à la déformation

du fluide [97]. La relation 2.1 est vraie pour un fluide dit "Newtonien", le coefficient η ne dépendant pas du cisaillement. Dans le cas d'un fluide "non-Newtonien", il faut prendre en compte une dépendance de la viscosité à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (cf. Relation 2.2) :

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (2.2)$$

Il existe deux principales formes de fluide non-Newtonien : rhéoépaississant et rhéofluidifiant. Les fluides aux comportements rhéoépaississants sont généralement des suspensions concentrées. La viscosité du fluide $\eta(\dot{\gamma})$ augmente avec la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$,

Les fluides rhéofluidifiants sont les plus communs ; leurs viscosités diminuent quand la vitesse de cisaillement augmente. Dans le cas d'une solution de polymère, le comportement peut être décrit de la façon suivante :

- À faible vitesse de cisaillement : celui-ci se comporte comme un fluide Newtonien, la viscosité η_0 est indépendante de $\dot{\gamma}$. Les chaînes de polymère occupent un volume défini et ne subissent aucune déformation, la force exercée par l'écoulement n'est pas suffisante. C'est le premier plateau de viscosité η_0 .
- À vitesse de cisaillement modérée : la force exercée par l'écoulement commence à être ressentie par les chaînes de polymère entraînant progressivement une orientation de celles-ci dans le sens de l'écoulement. Cela correspond à la phase de rhéofluidification. La viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ dépend de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.
- À vitesse de cisaillement élevée : toutes les chaînes de polymère sont orientées dans le sens de l'écoulement. Le deuxième plateau de viscosité η_∞ est atteint.

Des mesures en régime stationnaire et en régime dynamique ont été effectuées avec un rhéomètre MCR-301 de la marque Anton Paar. Le logiciel utilisé, Rheoplus, a permis de piloter le rhéomètre et de contrôler le système de régulation de température Peltier. Une géométrie cone-plan d'un diamètre de $d = 49.985 \text{ m}$, d'angle $\theta = 1.006^\circ$ et d'entrefer $e = 101 \text{ }\mu\text{m}$ a été utilisée pour l'ensemble des mesures. Le collodion HPC possédant une haute viscosité, un faible diamètre du mobile est suffisant pour obtenir la précision de mesure souhaitée.

Écoulement et mesure en régime stationnaire (rotation)

Le programme utilisé pour chaque échantillon en régime stationnaire est le suivant :

Passage 1

pré-cisaillement $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1} : 1 \text{ min}$

balayage en fréquence $\dot{\gamma} = 0.1 - 200 \text{ s}^{-1}$

temps de repos 5 min

Passage 2

pré-cisaillement $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1} : 1 \text{ min}$

balayage en fréquence $\dot{\gamma} = 0.1 - 200 \text{ s}^{-1}$

Pour chaque mesure de viscosité, un échantillon du collodion est prélevé et mesuré une première fois (Passage 1), puis après un temps de repos de 5 *min* une deuxième mesure identique est effectuée (Passage 2). Chaque échantillon est mesuré trois fois (*triplicata*) afin de s'assurer de la répétabilité de la mesure obtenue.

Écoulement et mesure en régime dynamique (oscillations)

Une oscillation avec une déformation imposée $\gamma_0 = 20\%$ pour rester dans le régime visco-élastique linéaire de la solution (petites déformations), soit :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \quad (2.3)$$

avec :

$$\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.4)$$

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

δ : angle de perte

G^* : module de cisaillement complexe

G' : module de conservation (élastique)

G'' : module de perte (visqueux)

Dans un milieu visco-élastique, ces valeurs dépendent de la vitesse angulaire ω . La viscosité complexe est donc définie par :

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} \quad (2.6)$$

Le programme utilisé pour chaque échantillon en régime dynamique est le suivant :

La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est maintenue constante sur une durée de 15 *min* avec une prise de point par minute, une moyenne des cinq derniers points est effectuée afin d'obtenir la viscosité à la vitesse de cisaillement choisie. Un balayage en fréquence de $\dot{\gamma} = 100 - 0.02 \text{ s}^{-1}$ avec un pas de trois points par décade a été effectué afin d'obtenir un rhéogramme complet. Chaque échantillon est mesuré trois fois (*triplicata*) afin de s'assurer de la répétabilité de la mesure obtenue.

2.3.2 Microscopie à contraste de phase

Un microscope optique Olympus BX41 équipé d'un condenseur à contraste de phase (U-PCD2) a été utilisé pour l'observation et le suivi du phénomène de séparation de phase du polymère. Un schéma du microscope utilisé est représenté Figure 2.13.

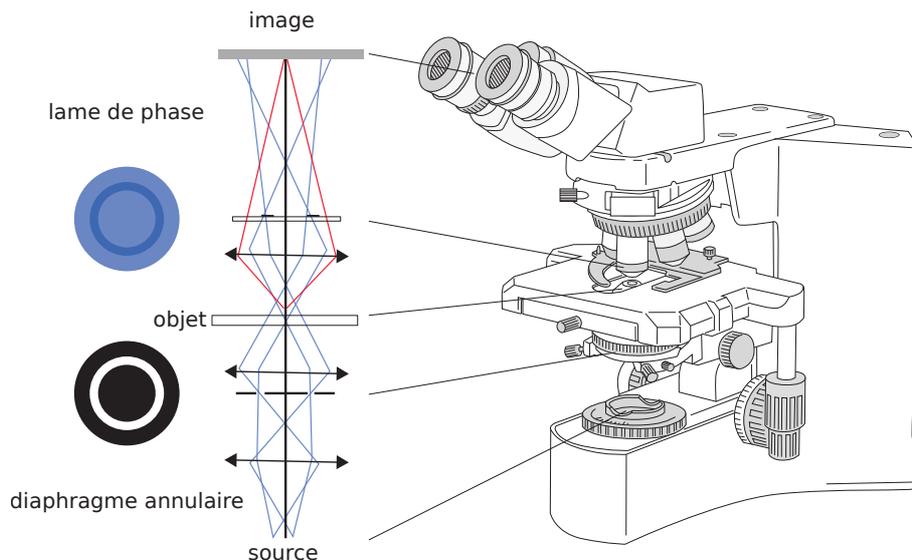


FIGURE 2.13 – Schéma d'un microscope optique olympus BX41 [98]

Méthode mis en place par Frits Zernike, la microscopie à contraste de phase permet de transformer une différence de chemin optique en contrastes visibles à l'oeil. Elle s'inspire du mécanisme de la microscopie polarisée, en utilisant les interférences donnant ainsi un contraste de couleur pour les différentes phases observées. Cela permet donc de distinguer la phase riche et la phase pauvre en polymère lors du suivi du phénomène de séparation de phase.

Le principe de la microscopie à contraste de phase est présenté schématiquement Figure 2.13. La lame de phase permettant de décaler le faisceau incident est placée au plan focal arrière de l'objectif, là où une image de la source est formée (rayons bleus). Un diaphragme annulaire est placé au niveau de l'ouverture du condensateur pour affecter sélectivement les rayons diffractés (rouges). Une lame de phase annulaire est placée de manière à superposer l'image du diaphragme du condensateur et permet ainsi de déphaser seulement les rayons sources (bleus) [99].

Système de régulation de température LINKAM

Le microscope à contraste de phase est couplé à un système de régulation de température LINKAM LTS420. La rampe de température peut être ajustée entre $0.01^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pour une gamme de température de $-196 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ à $420 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Le logiciel Linksys 32 permet d'ajuster et contrôler les paramètres de température.

Traitement d'images par Transformée de Fourier

Plusieurs informations peuvent être extraites des images obtenues par microscopie à contraste de phase. La visualisation de la séparation de phase permet de caractériser la cinétique et la taille caractéristique moyenne L_c . Une analyse d'image par transformée de Fourier (FFT) donne une représentation fréquentielle de la répartition d'intensité lumineuse sur un plan et de ce fait, l'accès à la valeur de L_c . La Figure 2.14 représente schématiquement une structure obtenue par séparation de phase (1) et l'image obtenue

par transformée de Fourier (FFT) (2).

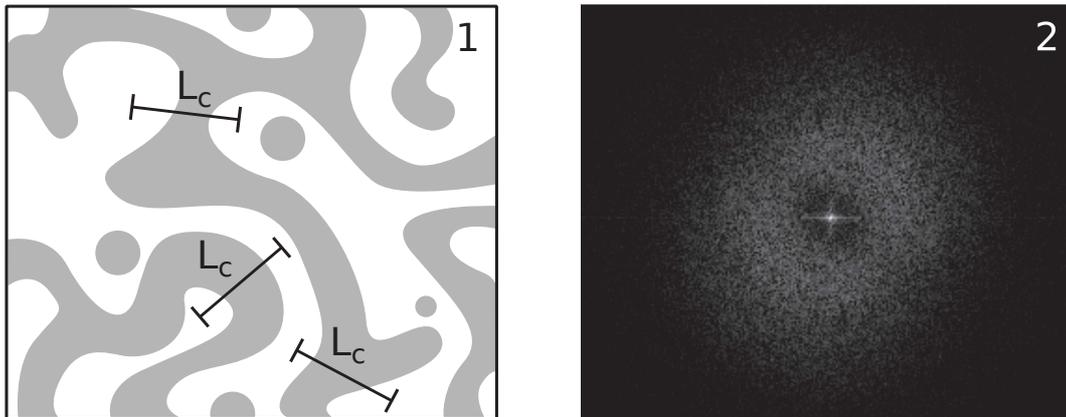


FIGURE 2.14 – Schéma d'une structure obtenue par décomposition spinodale (1) et un exemple d'image obtenue par transformée de Fourier (FFT) (2)

Une représentation graphique de l'intensité I en fonction du vecteur d'onde q est obtenue en faisant une moyenne circulaire de la FFT. Le pic d'intensité I_{\max} est repéré ainsi que le vecteur d'onde q_{\max} associé. La relation 2.7 permet ainsi d'obtenir la longueur caractéristique L_c :

$$L_c = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (2.7)$$

q_{\max} : Vecteur d'onde maximal

L_c : Longueur caractéristique (taille moyenne)

2.3.3 Filtration frontale

Les performances en filtration et perméabilité des membranes sont caractérisées par filtration frontale. La mesure du flux membranaire à l'eau osmosée est effectuée avec le dispositif de filtration présenté Figure 2.15

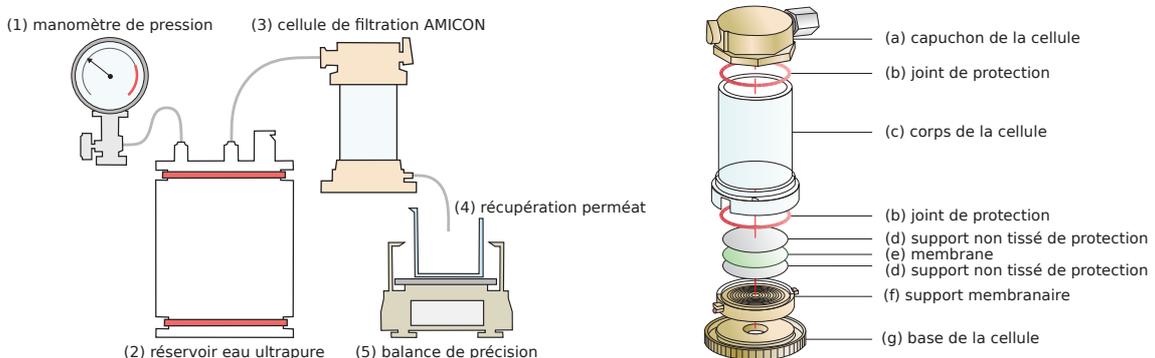


FIGURE 2.15 – Schéma d'un dispositif de filtration frontale avec cellule AMICON de 100 ml

La membrane (e) est placée dans la cellule AMICON (3), elle même reliée à un réservoir d'eau osmosé (2), le tout étant pressurisé (1) dans une gamme de pression de 0 bars à 3.5 bars. Le filtrat est recueilli sur une balance de précision Précisa XB 320M. La masse du filtrat est enregistrée automatiquement sur un pas de temps défini (20 – 60 s) via un

logiciel d'acquisition automatique. La variation de masse est reliée au flux membranaire par la relation :

$$J = \frac{M}{ST} \tag{2.8}$$

J : flux d'eau à travers la membrane [$l.h^{-1}.m^{-2}$]

M : masse du filtrat [l]

S : surface de la membrane [m^2]

T : temps entre chaque mesure [h]

La température de filtration étant dépendante des conditions extérieures, le flux d'eau de la membrane est donc normalisé à une température de $20^{\circ}C$ par la relation suivante :

$$J_{20} = L_{p20} \times \Delta P = \frac{\Delta P}{\eta_{20}R_m} = J_T \frac{\eta_T}{\eta_{20}} \tag{2.9}$$

$J_T; J_{20}$: flux d'eau à température T ; $20^{\circ}C$

$\eta_T; \eta_{20}$: viscosité de l'eau à T ; $20^{\circ}C$

ΔP : différence de pression

L_{p20} : perméabilité de la membrane à $20^{\circ}C$

R_m ; résistance de la membrane

Le protocole de filtration diffère pour les membranes élaborées par voie acide et par voie basique. Le Tableau 2.3 regroupe les informations de chaque protocole de filtration.

	voie Acide	voie Basique
Conditionnement T_{amb}		
gamme de pression	0 – 3.5 bars	
pas de pression	0.4 bars	
pas de temps	15 min	
Filtration T_{amb}		
gamme de pression	0 – 3.5 bars	0 – 3.0 bars
pas de pression	0.5 bars	0.2 bars
pas de temps	20 min	10 min

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des conditions opératoires en filtration

2.3.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Avant la caractérisation par MEB (Hitachi modèle S-4800), les membranes sont mises à sécher afin d'évacuer le maximum d'eau. Elles sont ensuite prédécoupées au ciseau afin d'obtenir une surface assez faible et facile à manipuler et plongées dans de l'azote liquide dans le but d'obtenir une fracture nette de la section. La membrane ainsi conditionnée subit une étape de métallisation permettant d'éviter l'accumulation d'électron en surface pendant la mesure.

2.3.5 Mesures du taux de gonflement

La membrane étudiée est stockée dans de l'eau osmosée puis sa masse est suivie au cours du temps. La membrane est dans un premier temps retirée de l'eau de stockage puis l'eau résiduelle est brièvement éliminée par contact direct avec une matière absorbante (papier). La membrane est ensuite pesée puis replongée dans l'eau de stockage en attente d'une utilisation future.

Le taux de gonflement τ des membranes est défini par la relation :

$$\tau = \frac{m_{(t)} - m_0}{m_0} \quad (2.10)$$

$m_{(t)}$: masse de la membrane à un temps t de mesure

m_0 : masse de la membrane sèche

Première partie

Elaboration par voie acide

Préparation et étude du collodion HPC par suivi rhéologique

3.1	Comportement rhéologique du collodion HPC	54
3.2	Relation entre vitesse de cisaillement et élaboration	57
3.3	Optimisation de la méthode de préparation du collodion HPC	57
3.3.1	Formulation et méthode de Préparation A2	57
3.3.2	Caractérisation de l'influence de l'ajout de chaque composant de la formulation	60
3.3.3	Suivi de la réticulation par une étude rhéologique	62
3.4	Vers une formulation du collodion HPC adaptée à la préparation de fibres creuses	64
3.4.1	Température de préparation du collodion HPC	64
3.4.2	Formulation du collodion HPC et réticulation	65

Les travaux antérieurs de A. Hanafia [9] ont permis d'élaborer des membranes à base de HPC. Les membranes obtenues montraient un comportement erratique lors de mesures de leurs performances de filtration. En effet, les membranes élaborées suivant un même procédé présentaient des flux et des "pseudo" perméabilités variables. Le manque de reproductibilité et répétabilité rendent l'utilisation de telles membranes difficile dans le cadre d'une application industrielle. Il a été conclu que la cause de ce problème devrait probablement venir d'un manque de maîtrise des paramètres liés à toutes les étapes de préparation. L'objectif principal de cette première partie est ainsi de fiabiliser le procédé d'élaboration des membranes HPC, de la préparation du collodion jusqu'à l'élaboration finale de la membrane. Pour cela, il est nécessaire d'étudier et de contrôler l'ensemble des paramètres opératoires à chaque étape du procédé.

Ce premier chapitre se focalise sur l'étude du collodion : de sa formulation à sa préparation. La formulation et méthode de préparation initiale utilisée s'appuient sur les travaux

de A. Hanafia (Préparation A1)[9]. La composition du collodion est la suivante : 20 wt% de HPC, 5 wt% de glutaraldehyde (GA), 5 wt% de porogène (PEG 200) et 1 wt% de HCl. Les grains de HPC sont dissous sous agitation magnétique dans l'eau ultrapure à 60°C (température supérieure à la LCST du HPC). Après une agitation de 1h00, le mélange est retiré du système de chauffe et la température est ramenée à température ambiante (20 – 25°C). Le collodion est laissé au repos à 4°C pendant 24h00 pour dégazage. Le porogène (PEG 200) puis le réticulant (GA) sont alors ajoutés sous agitation magnétique. Le collodion nécessite un deuxième temps de repos de 24h00 à 4°C pour dégazage. La présence simultanée du polymère, du réticulant et du catalyseur dans le collodion entraînent le début de la réticulation. C'est pourquoi le catalyseur (HCl) est ajouté en dernier après un dégazage complet, la réaction de réticulation débute alors.

3.1 Comportement rhéologique du collodion HPC

Une première étude sur le collodion, préparé selon la formulation et la méthode décrites par A. Hanafia (Préparation A1) [9], a été effectuée en déterminant son comportement rhéologique. Le suivi de la viscosité du collodion η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ apporte des informations sur l'homogénéité, la reproductibilité et la répétabilité de la préparation. La présence d'agrégats avec une dispersion de tailles variables, entraîne une incertitude sur les valeurs de viscosité tandis qu'une mesure de viscosité $\eta = f(\dot{\gamma})$ avec une faible incertitude sur chaque valeur traduit qualitativement l'homogénéité d'une solution.

L'étude du comportement rhéologique du collodion est initiée par un suivi de la viscosité η en fonction d'un balayage de la vitesse de cisaillement de $\dot{\gamma} = 0.2 - 200 \text{ s}^{-1}$ en mode statique (mesure en rotation). La Figure 3.1 représente le rhéogramme du collodion A1. Plusieurs échantillons d'un même collodion ont été prélevés (échantillons 1 – 4) afin de déterminer le comportement rhéologique moyen et l'homogénéité du système.

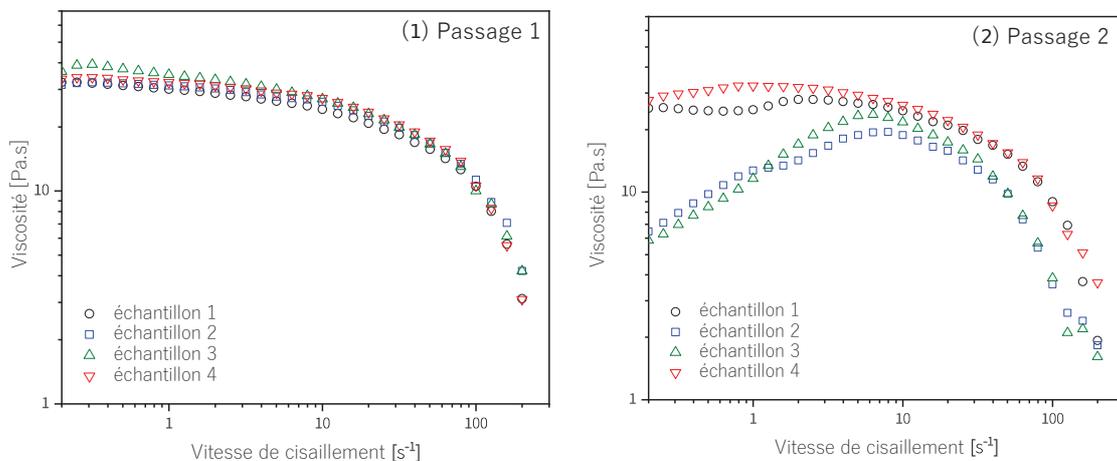


FIGURE 3.1 – Viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour un collodion préparé par la méthode de A. Hanafia (Préparation A1) à une température de 25°C. Chaque échantillon subit un balayage en vitesse de cisaillement (fréquence) de $\dot{\gamma} = 0.2 - 200 \text{ s}^{-1}$ deux fois (Passage 1 et 2) avec un temps de repos de 5 min entre chaque passage. Un *triplicata* des mesures a été effectué pour chaque échantillon

Chaque échantillon est mesuré en deux temps : une première mesure $\eta = f(\dot{\gamma})$ (Passage 1) est effectuée, suivie d'une pause de 5 min avant une seconde mesure (Passage 2). Cette étape permet le suivi du comportement rhéologique du collodion après une première sollicitation (déformation, contrainte, cisaillement...). Chaque échantillon, mesuré trois fois (*triplicata*), viennent confirmer la répétabilité de la préparation. La mesure du Passage 1 du collodion indique un comportement rhéologique similaire sur la gamme de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ étudiée pour les quatre échantillons (cf. Figure 3.1-1). Un plateau de viscosité $\eta_0 = 32.4 \pm 2.2 Pa.s$ est clairement mesuré dans la gamme de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 0.2 s^{-1} - 3 s^{-1}$. Une diminution de la viscosité est ensuite observée dans la gamme $\dot{\gamma} = 3s^{-1} - 200 s^{-1}$. La diminution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement est un comportement rhéologique classiquement observé pour les solutions polymères [100][101][102].

Le schéma de ce comportement rhéologique est représenté Figure 3.2. La chaîne de polymère en solution (bon solvant) au repos adopte une forme de pelote (plateau de viscosité η_0). La chaîne de polymère est progressivement déformée en présence d'un cisaillement et s'oriente en fonction de la direction du cisaillement (rhéofluidification). Cette conformation favorise l'écoulement des chaînes et induit une diminution des forces de frottement au sein de la solution, ce qui tend à réduire la viscosité de la solution de polymère : c'est le comportement rhéofluidifiant [103]. Si la vitesse de cisaillement dépasse un certain seuil, l'ensemble des chaînes de polymère s'alignent selon la direction du cisaillement ; le deuxième plateau de viscosité η_∞ est alors atteint.

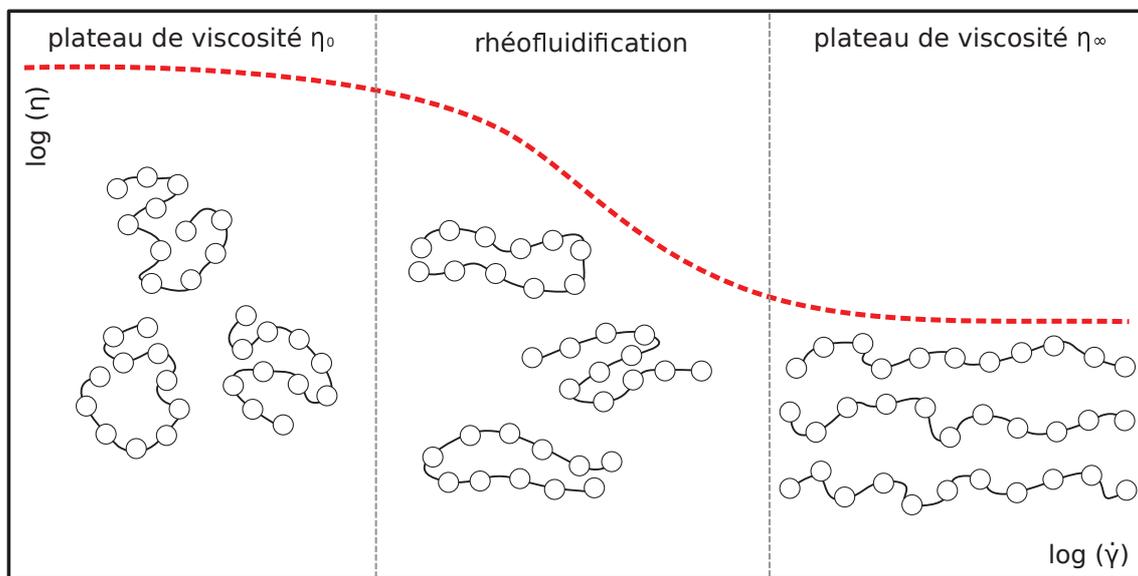


FIGURE 3.2 – Schéma du comportement rhéologique des chaînes de polymère en solution en fonction de la vitesse de cisaillement appliquée

Le comportement rhéologique observé au niveau du Passage 2 du collodion est très différent du premier (cf. Figure 3.1). Le plateau de viscosité est observé seulement pour deux des échantillons (1 et 4). Pour les deux autres (2 et 3), aucun plateau de viscosité η_0 n'est obtenu. La viscosité augmente de $\eta = 5 - 25 Pa.s$ dans la gamme de vitesse

de cisaillement $\dot{\gamma} = 0.2 - 8 \text{ s}^{-1}$, puis diminue de façon similaire au Passage 1 mais avec une viscosité plus faible de $\Delta\eta = 6.2 \pm 1.4 \text{ Pa.s}$. La sollicitation exercée lors du premier passage a modifié le comportement rhéologique du collodion. Ces résultats mettent en évidence un défaut d'homogénéité au sein du collodion ; les échantillons prélevés montrent des comportements rhéologiques différents pour une même sollicitation.

Lors du premier passage, les chaînes de polymère subissent une déformation due à l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Le temps de relaxation du polymère des différents échantillons diffère pour une même sollicitation. Cela implique une modification de l'organisation des chaînes de polymère dans le solvant (cf. Figure 3.1-2). Un cisaillement élevé peut sectionner certaines chaînes de polymère induisant ainsi une diminution de leur taille et par la même occasion un changement dans le comportement rhéologique. Toutefois, l'agitation magnétique ne permet pas de modifier la taille des chaînes de polymère, l'énergie apportée n'étant pas suffisante.

Afin d'expliquer la différence de comportements rhéologiques pour un même échantillon, une nouvelle hypothèse est avancée : un phénomène de déstructuration, représenté par la Figure 3.3. En régime concentré, les chaînes de polymère sont enchevêtrées (1). Le cisaillement appliqué peut diminuer l'enchevêtrement des chaînes (2).

Cependant, il peut aussi modifier le retour à leur conformation initiale (3). Dans certains cas, les chaînes de polymère se relaxent rapidement et le comportement rhéologique du Passage 1 et 2 sont similaires. Dans d'autres cas, le temps de relaxation est plus long. La viscosité à faible vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma} = 0.2 - 8 \text{ s}^{-1}$) du Passage 2 est alors inférieure au Passage 1.

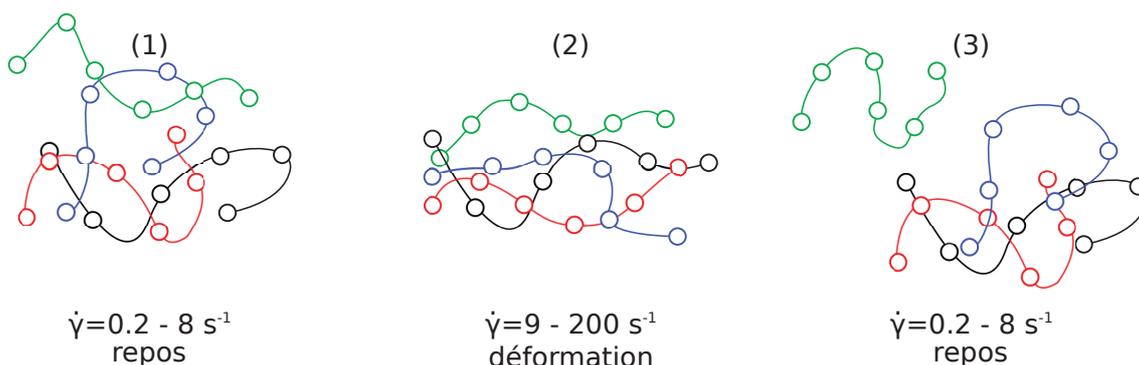


FIGURE 3.3 – Schéma du phénomène de déstructuration des chaînes de polymère pour des vitesses de cisaillements différentes ainsi que la relaxation du polymère

Le changement de la conformation des chaînes dû au cisaillement appliqué entraîne une diminution de la viscosité. Un enchevêtrement moins important amoindrit les forces de frottement lors de la sollicitation des chaînes de polymère. Cette diminution est accompagnée d'un temps de relaxation plus important. Cette analyse met en évidence un manque de contrôle dans l'étape de préparation du collodion HPC. La variabilité des performances en filtration (flux et "pseudo" perméabilité) serait directement liée à ce phéno-

mène de déstructuration. Si le collodion initial présente une incertitude sur l'homogénéité, les phénomènes liés à la séparation seront directement impactés. Une répercussion sur la morphologie des membranes et les performances en filtration est alors tout à fait possible.

3.2 Relation entre vitesse de cisaillement et élaboration

Les conditions d'élaboration, plus précisément le cisaillement subi durant l'étape d'étalement (membrane plane) ou d'extrusion (membrane fibre creuse), peuvent être déterminées grâce à une étude rhéologique.

Le cisaillement exercé sur le collodion lors de l'étalement peut être assimilé au cisaillement d'une mesure sur un rhéomètre. Par une approche simplifiée, la vitesse de cisaillement étant définie comme la vitesse de rotation du mobile du rhéomètre divisée par l'entrefer, il est possible de la relier au cisaillement subi durant l'étalement. La relation 3.1 définit la vitesse de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{e} \quad (3.1)$$

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement [s^{-1}]

V : vitesse du mobile [$m.s^{-1}$]

e : entrefer [m]

Il est donc possible de définir le cisaillement subi par le collodion lors d'une étape d'étalement en remplaçant la vitesse de cisaillement V par la vitesse d'étalement et l'entrefer par l'épaisseur du collodion. Ce simple calcul permet d'obtenir rapidement une première estimation du cisaillement exercé durant l'élaboration d'une membrane plane.

Le même principe est applicable afin d'obtenir le cisaillement du collodion lors d'un procédé d'élaboration par extrusion. Le diamètre interne et externe de l'anneau donnent accès à l'épaisseur de la fibre; le débit de sortie divisé par la surface de l'anneau donne une vitesse.

3.3 Optimisation de la méthode de préparation du collodion HPC

3.3.1 Formulation et méthode de Préparation A2

Deux facteurs ont été identifiés comme origine potentielle du phénomène de déstructuration : la méthode de préparation et le système d'agitation du collodion.

Durant l'étape de la préparation (Préparation A1), les composants sont ajoutés dans l'ordre suivant : eau(69 wt%) - HPC(20 wt%) - PEG 200(5 wt%) - GA(5 wt%) - HCl(1 wt%). La Figure 3.4 reprend schématiquement l'ordre d'ajout des composants et leurs concentrations massiques à chaque étape.

Le GA utilisé est seulement concentré à 25 wt% dans une phase aqueuse; cette eau est donc ajoutée en même temps que le GA. De ce fait, lors de la première étape de

la préparation, le HPC à 20 wt% est mélangé avec seulement 54 wt% d'eau au lieu des 69 wt% prévus initialement, induisant ainsi une concentration massique de HPC à cette étape de 27 wt% (cf. Figure 3.4-A1). Une concentration élevée en HPC peut alors favoriser la présence d'agrégats et donc le phénomène de déstructuration.

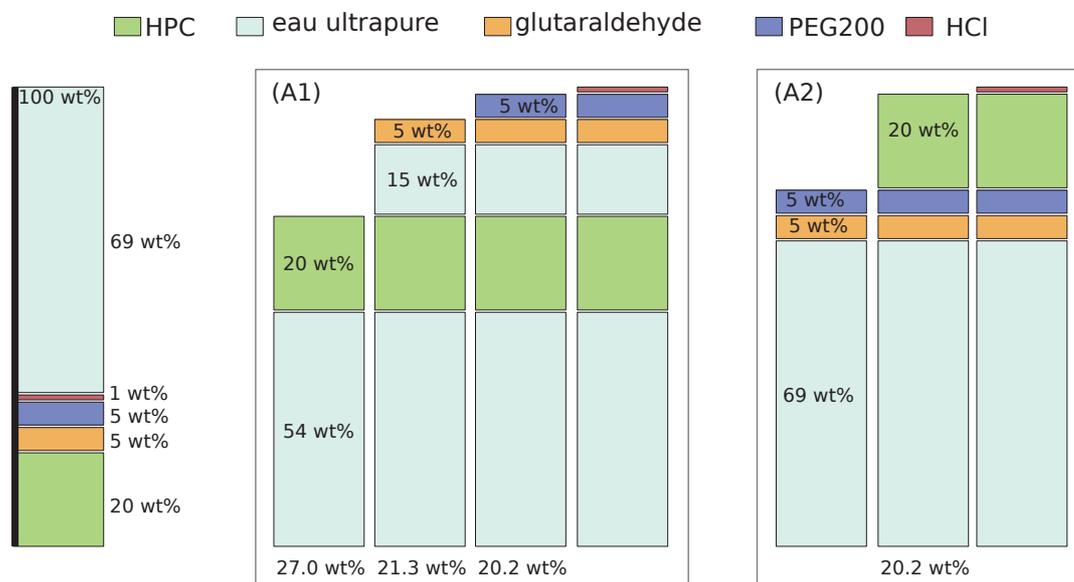


FIGURE 3.4 – Schéma représentant les proportions de chaque composant du collodion, l'ordre d'ajout ainsi que les concentrations locales du HPC à chaque étape de la préparation du collodion pour deux méthodes (A1 et A2) différentes

Une nouvelle méthode de préparation (Préparation A2) est alors envisagée (cf. Figure 3.4-A2) :

- La majorité des phases liquides (eau (69 wt%), porogène (PEG 200 : 5 wt%) et réticulant (GA : 5 wt%)) seront d'abord mélangés à 60°C pendant 15 min. Le catalyseur (HCl - 1 wt%) n'est pas ajouté à cette étape afin d'éviter la réticulation de la préparation.
- Le HPC est ajouté dans un second temps sous agitation mécanique à 60°C pendant 60 min. Le changement de l'ordre d'ajout des composants permet d'obtenir une concentration finale de HPC de 20.2 wt%, évitant ainsi l'étape avec une concentration élevée.

Une modification du système d'agitation est également envisagée. Une agitation mécanique est classiquement utilisée en industrie, car plus adaptée à un mélange de viscosité élevée. Le collodion est donc mélangé avec un système mécanique constitué d'un mobile de type ancre en téflon. La vitesse d'agitation est maintenant fixée à 150 tpm. En conséquence, deux modifications sont finalement apportées à la méthode de préparation : l'ordre d'ajout des composants et le système d'agitation.

La Figure 3.5-1 présente les résultats obtenus avec l'ancienne méthode de préparation (A1) du collodion (cf. Figure 3.1). Les valeurs de viscosités $\eta(\dot{\gamma})$ en fonction de la vitesse

de cisaillement des quatre échantillons ont été regroupées. Les moyennes de viscosités et d'incertitude des mesures ont été extraites de ces données. La Figure 3.5-2 représente la moyenne de viscosité et l'incertitude en fonction de la vitesse de cisaillement du Passage 1 (\square noir) et du Passage 2 (\circ rouge) pour la nouvelle méthode de préparation (A2) (cf. Figure 3.4).

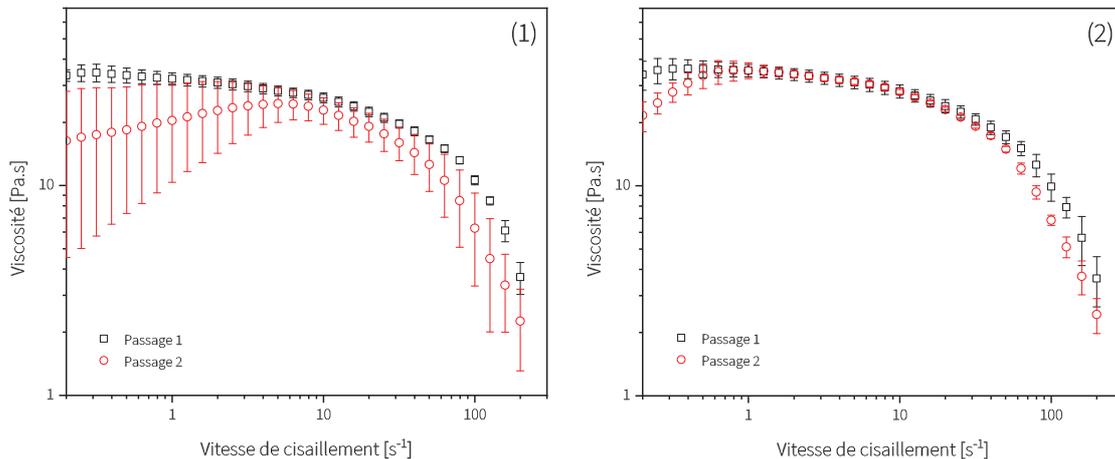


FIGURE 3.5 – Mesures des valeurs de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour deux collodions avec deux méthodes de préparation : (1) Préparation (A1) : par agitation magnétique ; (2) Préparation (A2) : par agitation mécanique et modification dans l'ordre d'ajout des composants

Dans le cas de la préparation (A2), le comportement rhéologique a été décomposé en fonction de la gamme de vitesse de cisaillement :

- Pour $\dot{\gamma} = 0.2 - 1 \text{ s}^{-1}$, une différence de la valeur de viscosité est observée entre les Passages 1 et 2. Les valeurs de viscosité se rapprochent avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, allant de $\Delta\eta_{0.2} = 12.3 \text{ Pa.s}$ à $\Delta\eta_1 = 0.1 \text{ Pa.s}$.
- Pour $\dot{\gamma} = 1 - 20 \text{ s}^{-1}$, un plateau de viscosité est observé. Les valeurs de viscosité du Passage 1 et du Passage 2 se superposent ($\Delta\eta_{0.2-20} = 0.1 \text{ Pa.s}$), indiquant un comportement rhéologique identique.
- Pour $\dot{\gamma} = 20 - 200 \text{ s}^{-1}$, un phénomène de rhéofluidification est présent ; la différence de viscosité entre les Passages 1 et 2 tend à augmenter légèrement avec la vitesse de cisaillement, allant de $\Delta\eta_{20} = 0.1 \text{ Pa.s}$ à $\Delta\eta_{200} = 1.2 \text{ Pa.s}$.

Les valeurs moyennes de viscosité entre les méthodes de préparation (A1) et (A2) mettent en évidence une amélioration de la reproductibilité au niveau du comportement rhéologique du collodion, ce qui confirme que la méthode de préparation (A2) présente une meilleure homogénéité. La Figure 3.6 représente la différence des valeurs de viscosité et l'incertitude de mesures entre les Passages 1 et 2 de la préparation (A1) et (A2) :

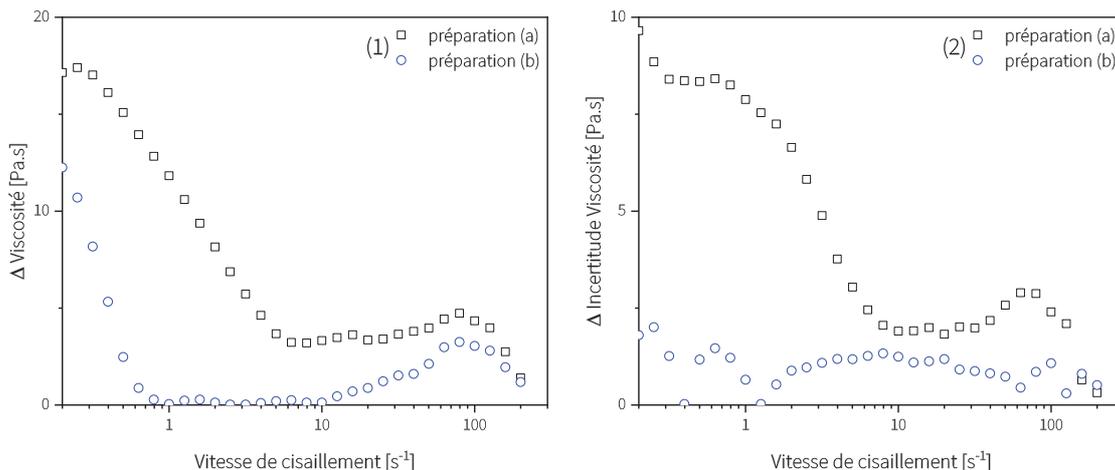


FIGURE 3.6 – (1) Différence de la valeur de viscosité ($\Delta\eta$) et de (2) l'incertitude de mesure sur la viscosité ($\Delta\eta_{\pm}$) entre le Passage 1 et 2 de chaque préparation en fonction de la vitesse de cisaillement

La différence de la valeur de viscosité ($\Delta\eta$) et de l'incertitude de mesure sur la viscosité ($\Delta\eta_{\pm}$) entre les Passages 1 et 2 sont nettement plus faibles dans le cas de la préparation (A2). L'incertitude de mesure sur la viscosité maximale $\Delta\eta_{\max}$ est de $\Delta\eta_{\max} = 17.4 Pa.s$ pour la préparation (A1) et de $\Delta\eta_{\max} = 12.3 Pa.s$ pour la préparation (A2) (cf. Figure 3.6-1). Le $\Delta\eta$ de la préparation (A2) est inférieur à celui de la préparation (A1) pour toute la gamme de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ étudiée.

Dans le cas du $\Delta\eta_{\pm}$ (cf. Figure 3.6-2), la différence de l'incertitude de mesure sur la viscosité pour la préparation (A1) présente une valeur maximale de $\Delta\eta_{\pm \max} = 9.7 Pa.s$ pour $\dot{\gamma} = 0.2 s^{-1}$, puis diminue jusqu'à une stabilisation de $\Delta\eta_{\pm} \sim 2.0 Pa.s$. Une faible augmentation du $\Delta\eta_{\pm}$ est observée à $\dot{\gamma} = 40 - 126 s^{-1}$. La valeur de la différence de l'incertitude de mesure sur la viscosité de la préparation (A2) se stabilise à $\Delta\eta_{\pm} \sim 1 \pm 0.4 Pa.s$ sur toute la gamme de vitesse de cisaillement.

Les résultats présentés Figure 3.6 montrent clairement une diminution des incertitudes $\Delta\eta$ et $\Delta\eta_{\pm}$ de la préparation (A2) par rapport à la préparation (A1). Le phénomène de déstructuration est fortement atténué avec la nouvelle méthode de préparation (A2). La modification de la méthode de préparation a permis de maintenir homogène la concentration du polymère durant l'étape de préparation; l'agitation mécanique a en outre aidé à la dissolution des grains de polymère. L'étude se poursuit par la caractérisation de l'influence de chaque composant sur la viscosité, l'incertitude apportée par chacun d'eux sur le comportement rhéologique et la stabilité du collodion au cours du temps.

3.3.2 Caractérisation de l'influence de l'ajout de chaque composant de la formulation

Plusieurs collodions regroupant quatre combinaisons de composants ont été préparés. Cette dissociation rend possible l'observation du comportement rhéologique de chaque additif et l'étude de l'impact de chacun sur la viscosité du système dans la gamme de vitesse de cisaillement étudiée ($\dot{\gamma} = 0.2 - 200 s^{-1}$). La première combinaison de composants étudiée

est [HPC/eau]. La seconde combinaison comprend l'ajout d'un porogène, soit [HPC/PEG 200/eau]. La troisième combinaison de composants regroupe seulement le polymère et le réticulant, soit [HPC/GA/eau]. Enfin, la quatrième combinaison de composants prend en compte l'ensemble de la formulation, soit [HPC/GA/PEG 200/eau]. La Figure 3.7 regroupe les mesures de viscosité obtenues pour la gamme de cisaillement étudiée pour les quatre combinaisons de composants.

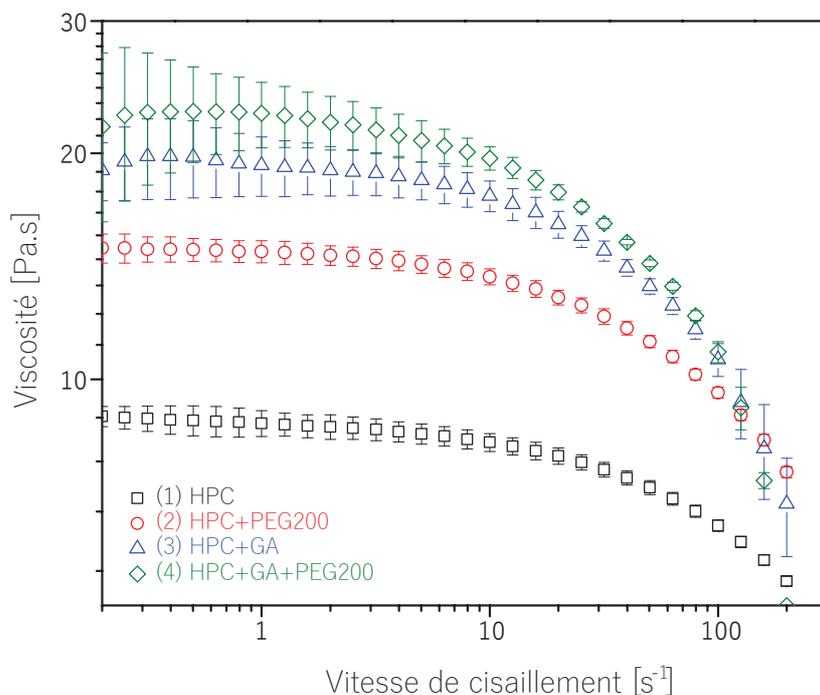


FIGURE 3.7 – Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes combinaisons de composants (polymère (HPC)/porogène (PEG 200)/réticulant (GA)/eau). (1) HPC/eau; (2) HPC/PEG 200/eau; (3) HPC/GA/eau; (4) HPC/GA/PEG 200/eau

Le comportement rhéologique du polymère est dominant pour chacune des combinaisons. Chaque combinaison de composants présente en effet un plateau de viscosité η_0 à faible $\dot{\gamma}$ ($0.2 - 5 \text{ s}^{-1}$), suivi d'une rhéofluidification ($\dot{\gamma} = 5 - 200 \text{ s}^{-1}$).

1. Combinaison [HPC/eau] : l'incertitude sur la viscosité (η_{\pm}) en fonction de la vitesse de cisaillement obtenue pour ce système est faible. Le plateau de viscosité est observé pour $\eta_0 = 8.6 \pm 0.3 \text{ Pa.s}$. La solution HPC/eau présente une bonne homogénéité par rapport à son comportement rhéologique.
2. Combinaison [HPC/PEG 200/eau] : le porogène (PEG 200) augmente la viscosité du système. Il atteint une valeur de $\eta_0 = 15.5 \pm 0.4 \text{ Pa.s}$. L'incertitude de mesure η_{\pm} au niveau de la valeur de viscosité est légèrement plus élevée. Elle passe de $\eta_{\pm} = 0.3 \text{ Pa.s}$ pour la combinaison (1) à $\eta_{\pm} = 0.4 \text{ Pa.s}$ pour la combinaison (2). Le porogène n'influence pas l'incertitude de mesure sur la viscosité mais augmente la valeur du plateau de viscosité η_0 d'un facteur deux passant de $\eta_0 = 8.6 \text{ Pa.s}$ à $\eta_0 = 15.5 \text{ Pa.s}$.
3. Combinaison [HPC/GA/eau] : l'ajout du réticulant (GA) augmente également la viscosité du système. Le plateau de viscosité atteint $\eta_0 = 18.6 \pm 1.5 \text{ Pa.s}$. Néan-

moins, l'incertitude de mesure de la viscosité η_{\pm} est trois fois plus élevée que celle apportée par le porogène. Cette perturbation est connue pour le GA car il peut polymériser spontanément en solution aqueuse même en l'absence de catalyseur [93]. Le GA se présente donc comme un composant avec une forte influence sur la viscosité de la préparation.

4. Combinaison [HPC/GA/PEG 200/eau] : l'ajout du porogène (PEG 200) n'a pour effet que d'augmenter faiblement la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ du système 3; le plateau de viscosité passe maintenant à $\eta_0 = 21.5 \pm 1.7 Pa.s$. L'incertitude de mesure de la viscosité η_{\pm} est principalement due à la présence du GA.

Les résultats démontrent que le réticulant (GA) est le composant apportant le plus d'incertitude sur les valeurs de viscosité. De plus, ce dernier possède une influence sur la viscosité supérieure au PEG 200.

3.3.3 Suivi de la réticulation par une étude rhéologique

La dissociation des composants a été réalisée en l'absence du catalyseur (HCl). En effet, l'ajout simultané du polymère, du réticulant et du catalyseur entraîne le début de la réticulation et donc solidifie progressivement le collodion. Un suivi du comportement rhéologique du collodion au cours du temps a été réalisé afin de déterminer le temps disponible avant une solidification totale du système étudié en présence du polymère (HPC), du réticulant (GA) et du catalyseur (HCl) (cf. Figure 3.8).

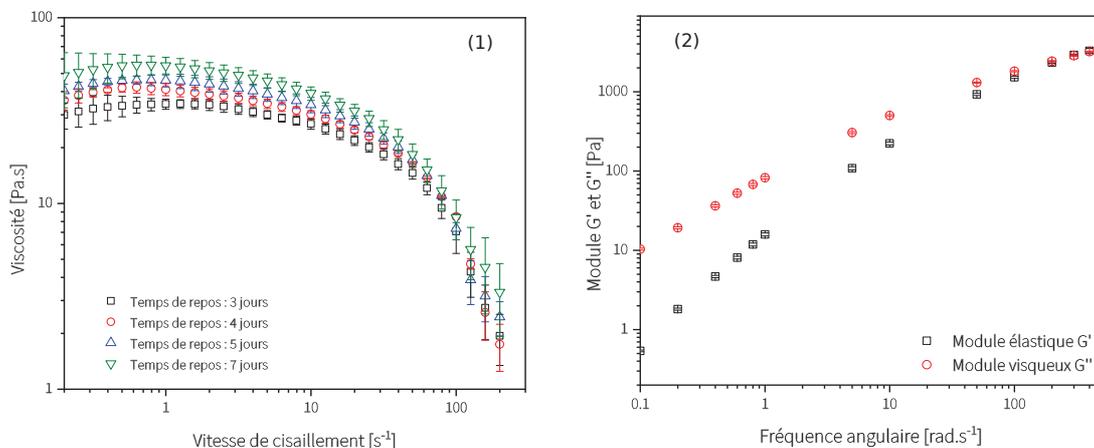


FIGURE 3.8 – (1) Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour un collodion complet (polymère; réticulant; additif; catalyseur) pour différents temps de repos. (2) Module élastique G' et visqueux G'' [Pa] en fonction de la fréquence angulaire [rad.s⁻¹]

La Figure 3.8-1 représente la viscosité η du collodion en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour différents temps de repos après ajout du catalyseur (HCl). Chaque échantillon a été mesuré trois fois (*triplicata*) afin d'assurer une bonne répétabilité du comportement rhéologique. Il en résulte que le comportement rhéofluidifiant reste bien présent. Le plateau de viscosité a pour valeur $\eta_0 = 32.8 \pm 1.8 Pa.s$. L'ajout du catalyseur augmente la viscosité d'environ 10 Pa.s pour un temps de repos de 3 jours. Ceci indique le début de la réaction réticulation du système; le pontage entre le réticulant et les chaînes de polymère est initié. Pour des temps de repos plus longs (4, 5 et 7 jours), une faible

augmentation de la viscosité est observée indiquant une évolution lente de la réticulation. Bien que présente, celle-ci ne semble pas modifier le comportement rhéologique du collodion qui ne présente pas de solidification. Le pontage du réticulant avec les chaînes de polymères n'est pas suffisant et ne permet pas de figer le collodion. Un encombrement stérique limitant le pontage est possible dû à la forme particulière du réticulant et des chaînes de HPC. Le collodion flue même après un temps de repos de 7 jours (cf. Figure 3.9).



FIGURE 3.9 – Photos d'un échantillon de collodion après un temps de repos de 7 jours

La Figure 3.8-2 représente les modules G' [Pa] (élastique - conservation) et G'' [Pa] (visqueux - perte) en fonction de la fréquence angulaire ω [rad.s⁻¹]. La valeur du module G'' est supérieure à G' , qui indique que le comportement visqueux du collodion est dominant. La réaction de réticulation semble donc incomplète, permettant au collodion de fluer. Un croisement des G' et G'' est observé pour un $\dot{\gamma} = 200$ s⁻¹. Le croisement signifie que le comportement solide devient prédominant à partir de cette vitesse de cisaillement. Ce changement est lié à la nature du polymère. En effet, certains polymères développent une force normale lorsqu'ils subissent une forte contrainte ; c'est la manifestation de l'effet Weissenberg [104].

Il est difficile d'obtenir une membrane avec une géométrie spécifique si la réaction de réticulation est lente. La cinétique des pontages chimiques ne permet pas de figer la morphologie de la membrane rapidement et entraîne un fluage du polymère déformant la structure finale. Il est possible de palier aux problématiques de déformation et de fluage du collodion en augmentant la viscosité, créant ainsi une force de frottement du fluide suffisante pour contre-balancer la force gravitationnelle.

Cette partie de l'étude sur le collodion a mis en avant plusieurs points clés. La modification de l'ordre d'ajouts des composants et de l'agitation mécanique a permis de supprimer le phénomène de déstructuration. La méthode de préparation du collodion est désormais contrôlée, ce qui permet d'obtenir des résultats stables et reproductibles. Le plateau de viscosité du collodion est estimé à un maximum de $\eta_0 \sim 40$ Pa.s pour un temps de repos de 4 à 5 jours. Au-delà de cette durée de repos, le collodion présente une incertitude sur la viscosité plus élevée, toutefois insuffisante pour une application fibre creuse. La suite de cette étude se focalisera donc sur l'augmentation du plateau de viscosité tout en conservant la stabilité au cours du temps et la reproductibilité du comportement rhéologique.

3.4 Vers une formulation du collodion HPC adaptée à la préparation de fibres creuses

3.4.1 Température de préparation du collodion HPC

L'utilisation d'un système d'agitation mécanique dans la méthode de préparation (A2) facilite la transposition du procédé en vue d'une application à l'échelle industrielle. Cependant, l'étape de chauffe durant la préparation nécessite une attention particulière. En effet, le réticulant utilisé, le glutaraldehyde, est sensible à la température. De plus, un faible dépôt de polymère est observé au niveau du mobile d'agitation après la préparation du collodion à cette température (60°C). Afin d'améliorer la méthode de préparation, le collodion est désormais maintenu à température ambiante ($20 - 25^{\circ}\text{C}$) au lieu de 60°C . Cette méthode de préparation est standard pour le polymère utilisé (méthode présentée par Ashland Klucel - fournisseur du HPC [71])

Afin de déterminer l'influence du changement de température lors de la préparation du collodion, deux solutions de HPC/eau ont été préparées : l'une à 60°C et l'autre à température ambiante $20 - 25^{\circ}\text{C}$. Une première observation visuelle du mobile d'agitation après la préparation à température ambiante montre l'absence totale de dépôt de polymère. Les autres composants (porogène et catalyseur) n'étant pas sensibles à la température, l'étape de chauffe n'aura qu'une faible influence sur leur comportement rhéologique. Les mesures de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement obtenues à 25°C sont présentées Figure 3.10.

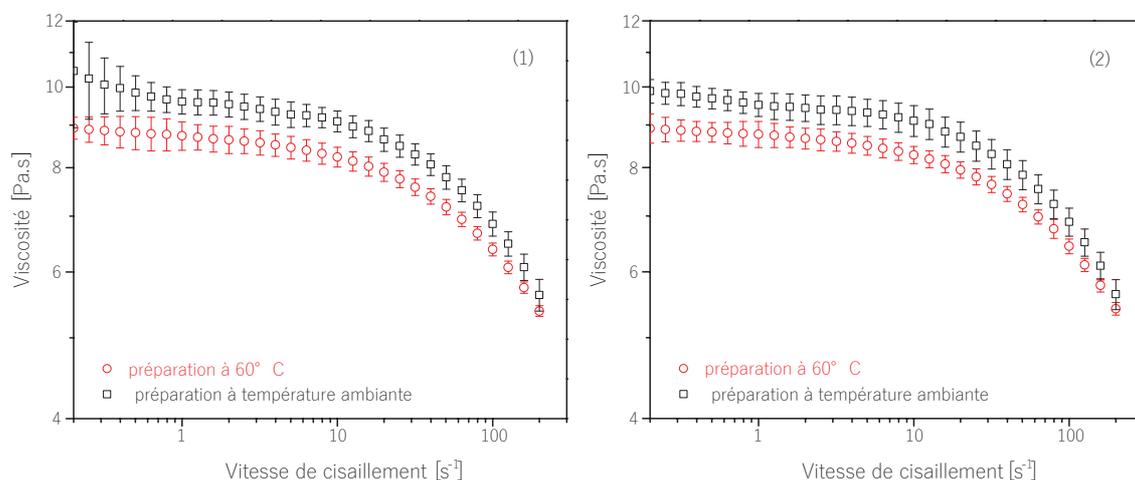


FIGURE 3.10 – Viscosité du mélange HPC/eau en fonction de la vitesse de cisaillement. Préparation (A2) avec étape de chauffe à 60°C (\circ rouge); Préparation (A3) à température ambiante $20 - 25^{\circ}\text{C}$ (\square noir). (1) Passage 1; (2) Passage 2

Les comportements rhéologiques du premier et deuxième passages sont similaires dans les deux cas tout comme l'incertitude de mesure sur la viscosité. La différence entre l'échantillon préparé avec chauffe (\circ rouge) et sans chauffe (\square noir) relève d'une baisse de viscosité au niveau du plateau de environ 1 Pa.s .

Ce résultat est cohérent avec l'observation de la présence de dépôt au niveau du mo-

bile d'agitation. Un dépôt induit une perte de matière au sein du collodion et amène automatiquement une baisse de la concentration globale en solution. Un collodion moins concentré en polymère est naturellement moins visqueux. Il en résulte donc la possibilité de soustraire l'étape de chauffe à la méthode de préparation du collodion. Cette nouvelle méthode sera appelée méthode de préparation A3.

3.4.2 Formulation du collodion HPC et réticulation

Dans l'optique d'une application fibre creuse, le polymère se doit de posséder une tenue mécanique suffisante afin de conserver sa géométrie lors de l'étape d'extrusion. Un paramètre classiquement utilisé pour caractériser la tenue mécanique d'un collodion est le plateau de viscosité η_0 . Pour une application en extrusion la valeur de η_0 peut varier de $0.4 Pa.s$ à $100 Pa.s$ [105][106][107][108], ce qui donne une gamme assez large en η_0 . Dans le cadre de cette étude, une valeur minimale standard de plateau de viscosité de $\eta_0 \sim 50 Pa.s$ a été retenue en accord avec POLYMEM (partenaire du projet ANR et fabricant de membranes polymères de type fibres creuses).

L'analyse d'un collodion type en Polysulfone, adapté à la préparation de fibres creuses et fourni par POLYMEM, confirme la nécessité d'un plateau de viscosité élevé (cf. Figure 3.11). Bien que le polymère utilisé diffère du HPC, notamment par rapport à la méthode de séparation de phase et de solidification du polymère, la connaissance de ses propriétés rhéologiques impose un standard sur lequel la formulation du collodion HPC peut s'appuyer.

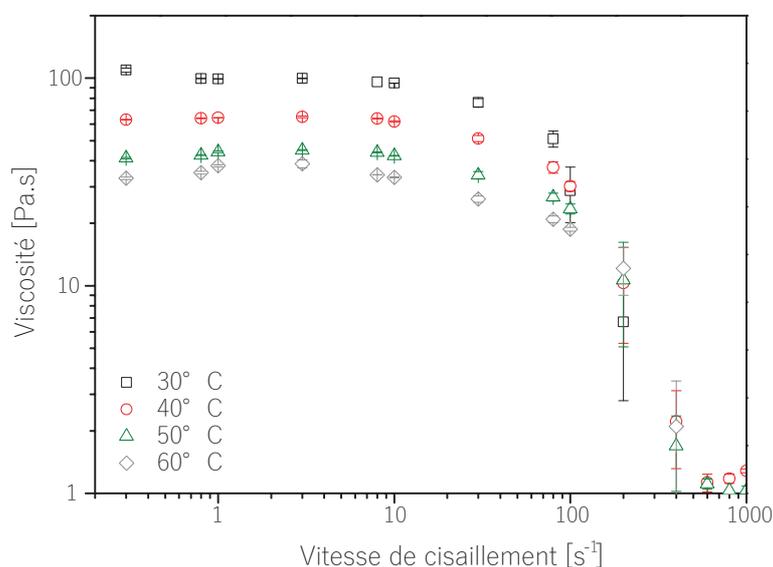


FIGURE 3.11 – Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement d'un collodion provenant de POLYMEM à différentes températures de mesures

L'étude précédente (cf. Figure 3.7) a démontré que le composant ayant l'impact le plus élevé sur la viscosité du collodion est le réticulant (GA). Un faible ajout de GA permet d'obtenir une augmentation de viscosité importante. Afin d'augmenter la viscosité au-delà de la limite de $\eta_0 \sim 50 Pa.s$, tout en limitant l'ajout d'additifs dans le collodion, le GA semble être le choix adapté.

Même si un ajout de GA tend à augmenter la viscosité, il reste à tenir compte d'un élément clé de la réticulation du système : modifier la proportion de GA peut fortement impacter le déroulement de la réticulation.

Une approche de la réticulation par le biais d'une estimation du rapport stoechiométrique est nécessaire afin d'optimiser la quantité utilisée de chaque composant. Cela permettra par ailleurs de connaître l'impact causé par un changement de quantité du réticulant sur l'équilibre avec le polymère et le catalyseur. Une unité de cellobiose [72] de HPC est composée d'une double structure glucose comptant 12 molécules de carbone (C), 14 d'hydrogène (H) et 11 d'oxygène (O) (334 g.mol^{-1}). Cette dernière comporte des ramifications d'hydrogène $R_1=H$ (1 g.mol^{-1}) ou de groupements hydroxyl $R_2=CH_2CH(OH)CH_3$ (59 g.mol^{-1}) (cf. Figure 3.12).

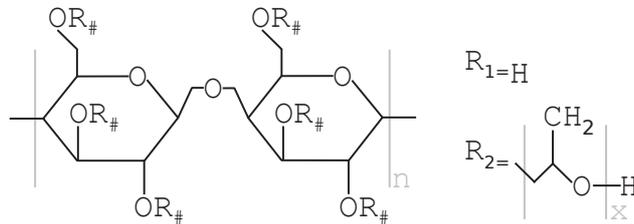


FIGURE 3.12 – Schéma d'une unité de cellobiose HPC

La proportion exacte entre R_1 et R_2 peut être obtenue grâce à la valeur du degré de substitution exprimée en taux de substitution molaire (MS) fournie par le fabricant du polymère. La masse molaire d'un cellobiose est déterminée comme suit :

$$M_{\text{cellobiose}} = M_{\text{di-glucose}} + (6 \times M_{R_1}) + 2(MS \times (M_{R_2} - M_{R_1})) \quad (3.2)$$

Le HPC utilisé possède un $MS = 3.8$, soit $M_{\text{cellobiose}} = 334 + 6 + 2(3.8 \times (59 - 1)) = 780.8 \text{ g.mol}^{-1}$. Cette masse molaire peut ensuite être reliée au nombre de mole du polymère HPC via la masse réelle utilisée lors de la préparation du collodion. Le nombre de mole permet d'accéder à la valeur de pontage maximale pour la formulation. Soit :

$$n_{\text{HPC}} = \frac{m_{\text{HPC}}}{M_{\text{cellobiose}}} \quad (3.3)$$

Pour une masse totale du collodion fixée à 10 g , la concentration de HPC étant de 20 wt\% , soit $m_{\text{HPC}} = 2 \text{ g}$, le nombre de mole de HPC est donc $n_{\text{HPC}} = \frac{2}{782.4} = 2.56 \cdot 10^{-3}$.

Une fois le nombre de moles du polymère HPC déterminé, il est alors possible d'obtenir la masse nécessaire de réticulant afin que chacun des six groupements -OH soient connectés à une chaîne du réticulant. Un réticulant peut réagir avec un nombre défini l_{OH} de groupements -OH lors du pontage entre deux cellobioses de HPC. Le réticulant utilisé, le glutaraldehyde, peut réagir avec quatre groupements -OH du fait de sa structure ($l_{\text{OH}} = 4$, cf. Figure 3.13).

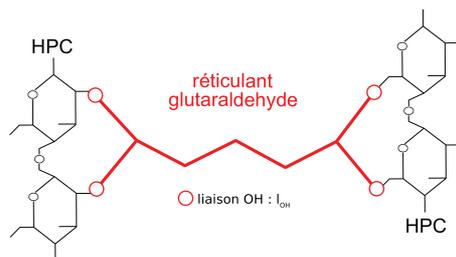


FIGURE 3.13 – Schéma de la réaction de réticulation entre un cellobiose de HPC et une chaîne de glutaraldéhyde (GA)

Le calcul de stoechiométrie pour un cellobiose est défini par :

$$r_{\text{OH}} \times n_{\text{HPC}} = \frac{l_{\text{OH}}}{2} \times n_{\text{réticulant}} \quad (3.4)$$

avec r_{OH} le nombre de groupements -OH ponté par cellobiose ; celui-ci peut varier de 0 à 6 (pour la Figure 3.13, le $r_{\text{OH}} = 2$, 2 groupements -OH sont utilisés sur les 6 disponibles). Cette relation permet d'extraire la masse nécessaire de réticulant en fonction de la masse de HPC souhaitée dans le collodion :

$$m_{\text{réticulant}} = \frac{2 \times r_{\text{OH}}}{l_{\text{OH}}} \times \frac{M_{\text{réticulant}}}{M_{\text{HPC}}} \times m_{\text{HPC}} \quad (3.5)$$

soit $m_{\text{réticulant}} = \frac{2 \times 2}{4} \times \frac{100.1}{782.4} \times 2 = 0.26 \text{ g}$ en prenant 2 liaisons -OH pontées par cellobiose ($r_{\text{OH}} = 2$), ce qui correspond à une chaîne de glutaraldéhyde pontée par cellobiose, soit un tiers des groupements -OH du système. La quantité de catalyseur nécessaire afin d'activer les liaisons du réticulant peut également être déterminée à partir de cette relation :

$$m_{\text{catalyseur}} = r_{\text{OH}} \times n_{\text{HPC}} \times M_{\text{catalyseur}} \quad (3.6)$$

soit finalement $m_{\text{catalyseur}} = 2 \times 2.56 \cdot 10^{-3} \times 36.5 = 0.187 \text{ g}$. La quantité de réticulant et de catalyseur optimale étant connue grâce au calcul du rapport stoechiométrique, le tableau 3.1 regroupe les rapports stoechiométriques calculés pour différentes masses de réticulant.

$m_{\text{réticulant}} \text{ (g)}$	r_{OH}	stoechiométrie
0.50 (5.0 wt%)	3.9	0.65
0.55 (5.5 wt%)	4.3	0.71
0.60 (6.0 wt%)	4.7	0.78
0.65 (6.5 wt%)	5.1	0.85
0.70 (7.0 wt%)	5.5	0.91
0.75 (7.5 wt%)	5.9	0.97
0.77 (7.7 wt%)	6.0	1.00

TABLE 3.1 – Tableau regroupant le nombre de r_{OH} et les rapports stoechiométriques obtenus pour différentes concentrations massiques (wt%) en GA (basée sur une masse totale du collodion de 10 g)

La formulation actuelle possède un rapport stoechiométrique théorique de 0.65 ; il est

donc possible d'augmenter la quantité de réticulant (GA) jusqu'au rapport stoechiométrique idéal de 1. Au-delà de 1, les molécules de réticulant commenceront à être en excès ; le nombre de groupements -OH devient insuffisant. Il est alors probable qu'un réticulant ne puisse plus ponter deux cellobioses faute de groupements -OH. La concentration de réticulant peut être augmentée de 5 wt% à 7.7 wt% au maximum.

Trois concentrations de réticulant ont été testées : 5 wt%, 6 wt% et 7.5 wt%. La méthode de préparation A3 - sans étape de chauffe - est utilisée. La Figure 3.14 regroupe les mesures de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les trois concentrations étudiées. Un *triplicata* des mesures de viscosité est effectué pour chaque concentration.

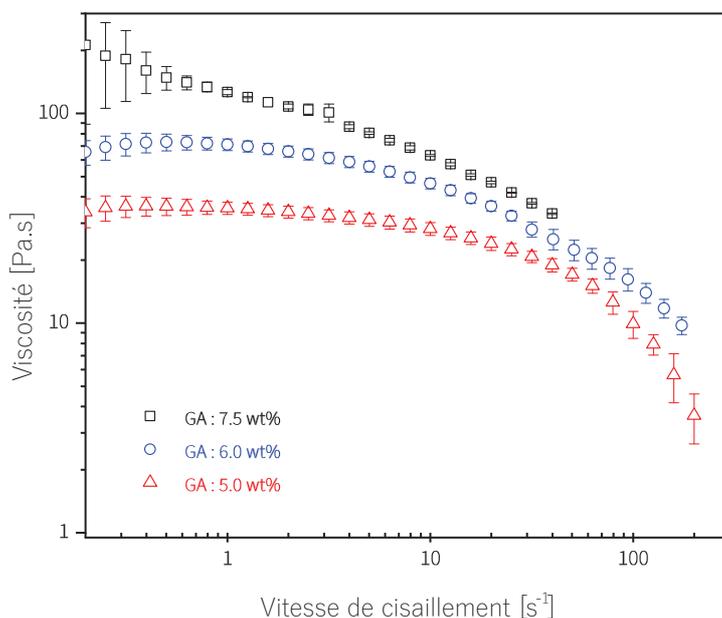


FIGURE 3.14 – Collodion préparé avec la méthode (A3). Mesure de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations en réticulant (GA) (Δ rouge - 5 wt% ; \circ bleu - 6 wt% ; \square noir - 7.5 wt%)

Une augmentation importante de viscosité est observée pour l'ajout d'une quantité de réticulant allant de 5 wt% à 7.5 wt%. Le plateau de viscosité pour la concentration massique de 5 wt% est de $\eta_0 = 32.8 \pm 1.8 Pa.s$. Le passage à 6 wt% augmente le plateau de viscosité à $\eta_0 = 71.1 \pm 1.8 Pa.s$ tout en conservant une incertitude de mesure similaire à la concentration précédente (5 wt%). Le plateau de viscosité atteint $\eta_0 = 149.8 \pm 10.0 Pa.s$ pour la concentration massique maximale testée de 7.5 wt%. L'incertitude de mesure sur les valeurs de viscosité au niveau de η_0 tend à augmenter pour les faibles vitesses de cisaillement ($\dot{\gamma} < 0.5 s^{-1}$). L'augmentation de la quantité de réticulant permet d'augmenter le nombre de pontage de groupements -OH avec le réticulant. Des structures possédant une taille plus importante peuvent donc être créées. Cela conduit à une augmentation de la viscosité du collodion. En conclusion, afin de maintenir une faible incertitude sur les mesures de viscosité, la concentration de 6 wt% en réticulant est retenue pour la suite de l'étude.

La nouvelle méthode de préparation (A3) et la nouvelle formulation (6 wt%) sont étudiées suivant les mêmes mesures rhéologiques : homogénéité de la viscosité du collodion,

stabilité du comportement rhéologique au cours du temps et module élastique et visqueux.

La Figure 3.15 représente la viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour le premier et deuxième passages du collodion au rhéomètre. Un *triplicata* de chaque mesure a été effectué.

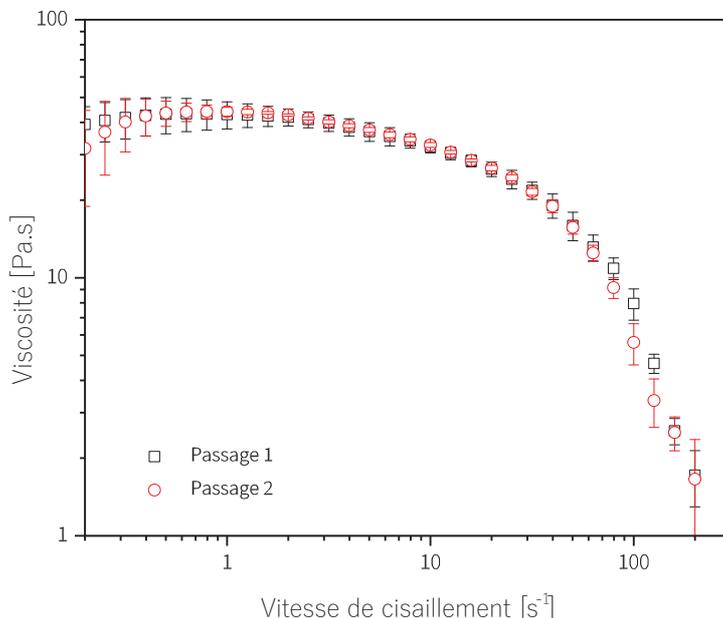


FIGURE 3.15 – Mesures de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour un collodion à 6 wt% en réticulant préparé à température ambiante ($20 - 25^{\circ}C$)

Les mesures de viscosité du premier et deuxième passages se superposent. Ceci indique un comportement rhéologique homogène et l'absence de déstructuration. Il est remarqué que la variation de la formulation au niveau du réticulant n'a pas d'impact majeur sur le comportement rhéologique du collodion. Une vérification de la stabilité du collodion en fonction du temps est tout de même nécessaire. La Figure 3.16-1 représente le suivi rhéologique du collodion en fonction du temps et la Figure 3.16-2 indique le comportement dominant du collodion via ses modules G' et G'' .

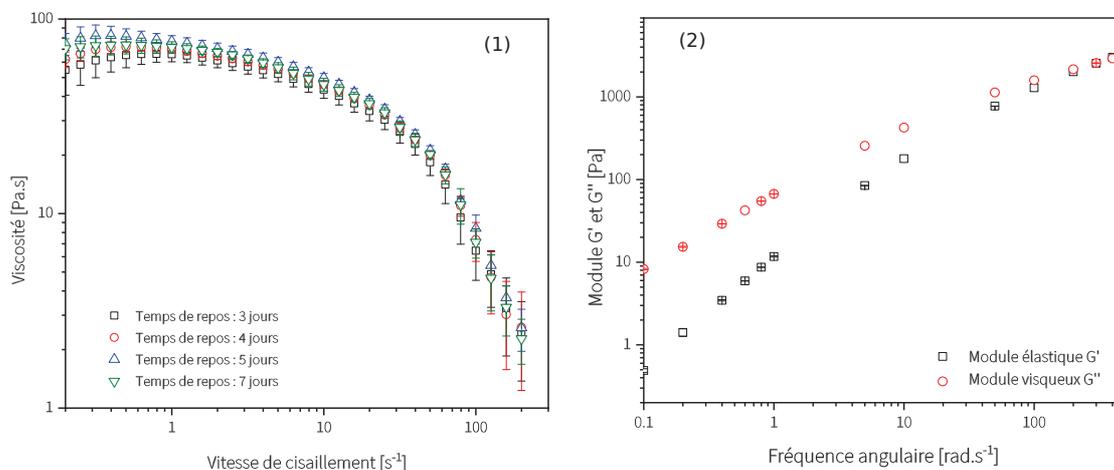


FIGURE 3.16 – (1) Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour un collodion complet à 6 wt% en réticulant, pour différents temps de repos. (2) Module élastique G' et visqueux G'' [Pa] en fonction de la fréquence angulaire [$rad.s^{-1}$]

Le comportement rhéologique du collodion révèle une stabilité de la viscosité sur une durée de 7 jours (cf. Figure 3.16-1). Les modules élastique et visqueux indiquent également un comportement visqueux sur la gamme de vitesse de cisaillement étudiée ($G'' > G'$) (cf. Figure 3.16-2). Les résultats obtenus viennent valider la nouvelle formulation et la méthode de préparation pour la suite de l'étude.

Ce chapitre a mis en évidence une optimisation de la méthode de préparation. En effet, la méthode initialement utilisée (Préparation A1) ne permettait pas d'obtenir un collodion totalement homogène et la présence d'un phénomène non maîtrisé attribué à une déstructuration du réseau physique était observée. L'étude du comportement rhéologique a permis de s'affranchir de ce problème en changeant totalement la méthode de préparation.

Premièrement, la modification de l'ordre d'ajout des composants a permis de palier la variation de concentration du HPC au cours de la préparation du collodion qui pouvait être responsable de la déstructuration. Réussir à maintenir une concentration homogène favorise également la dissolution des grains de polymères et conduit à une meilleure homogénéité.

Deuxièmement, le système d'agitation a été modifié afin d'optimiser l'homogénéité du mélange. L'agitation magnétique étant limitée par la taille de l'agitateur (barreau aimanté), il n'est pas adapté pour des préparations de haute viscosité. Le frottement du fluide amorti rapidement le cisaillement obtenu par l'agitateur (au fond de la préparation) ; de ce fait, l'agitation à la surface est beaucoup plus faible, impliquant une agitation non homogène sur toute la hauteur de la préparation.

Finalement, la suppression de l'étape de chauffe favorise le contact entre le solvant et les grains de polymère en limitant le phénomène d'agrégation.

Dans le but d'une application fibre creuse, la formulation a été modifiée afin d'atteindre la valeur de viscosité $\eta_0 > 50 Pa.s$. La formulation retenue est donc composée de : 20 wt% polymère (HPC), 5 wt% porogène (PEG 200), 6 wt% réticulant (GA) et 1 wt% catalyseur (HCl).

L'objectif final est d'obtenir une membrane à base de HPC sous forme de fibre creuse. Pour cela, il est nécessaire d'étudier, dans un premier temps, le procédé d'élaboration de membranes en géométrie plane et de les caractériser. Dans un second temps, l'étude se portera sur la faisabilité du procédé d'élaboration membranaire en géométrie fibre creuse.

chapitre	4
----------	----------

Procédé d'élaboration de membranes planes en HPC : Contrôle de la réticulation

4.1	Mise en évidence du rôle de l'évaporation	72
4.2	Contrôle du couplage évaporation - séparation de phase	73
4.2.1	Taux de gonflement	75
4.2.2	Analyse par imagerie MEB	76
4.2.3	Stabilité de la masse de la membrane HPC au cours du temps	77

La maîtrise du collodion ayant été étudiée dans le chapitre précédent, l'étude se concentre à présent sur la méthode d'élaboration de la membrane. Chaque paramètre est important et peut influencer sur les caractéristiques finales de la membrane. Il est donc important d'isoler le maximum de paramètres et d'étudier leurs influences afin d'appréhender au mieux le rôle de chacun dans le procédé d'élaboration.

L'élaboration de la membrane fait intervenir au moins deux phénomènes physiques : la réticulation et la séparation de phase. La réticulation est un point-clé de l'élaboration. Une mauvaise maîtrise de la réticulation peut changer totalement la structure du système. La membrane ainsi élaborée peut être dense ou poreuse.

La Figure 4.1 représente le diagramme de phase simplifié du HPC. Si la réticulation a lieu avant la séparation de phase (1), alors la membrane aura une structure dense. Dans le cas contraire (2), la séparation de phase permet de créer une structure poreuse avant la solidification du système grâce à la réticulation. La compréhension de la réticulation est donc indispensable pour un contrôle optimal du procédé.

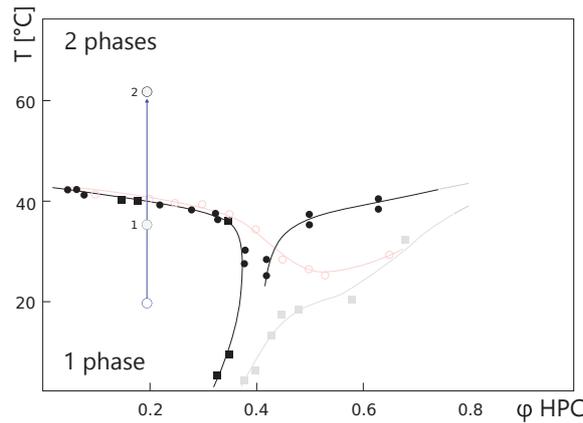


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase du HPC simplifié. (1) réticulation avant séparation de phase ; (2) réticulation après séparation de phase (Chapitre ?? - Figure 1.17)

4.1 Mise en évidence du rôle de l'évaporation

La réaction de réticulation ne permet pas une solidification du système tant que celui-ci est fermé. Ce comportement rhéologique a été observé lors d'une étude précédente [9]. La Figure 4.2 montre les résultats obtenus par rhéologie sur les modules élastique G' et visqueux G'' en fonction du temps.

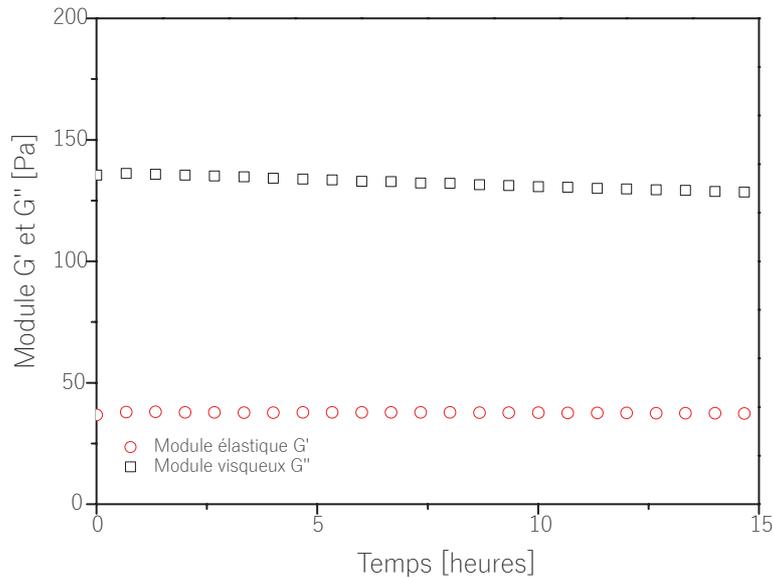


FIGURE 4.2 – Comportement rhéologique du module élastique (G') et visqueux (G'') en fonction du temps, pour une amplitude de $\gamma = 0.5\%$ et une fréquence angulaire de $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$

Les modules élastique G' et visqueux G'' sont représentés en fonction du temps. L'amplitude de la déformation est fixée à $\gamma = 0.5\%$ et la fréquence angulaire de mesure à $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ (cf. Chapitre 2 2.3.1). Une faible amplitude de déformation et une faible fréquence reflètent les conditions subies par le collodion durant le temps de repos. Le comportement a été suivi sur une durée de 15 heures. La valeur du module visqueux ($G'' = 132.0 \pm 2.6 \text{ Pa}$) est plus élevée que celle du module élastique ($G' = 37.6 \pm 0.3 \text{ Pa}$) Ceci indique donc un comportement majoritairement fluide et donc l'absence d'une solidification complète du système. Le suivi sur un temps plus long (une semaine) démontre

également l'absence de solidification (cf. Chapitre 3 Figure 3.15).

Afin d'améliorer l'efficacité de la réticulation, celle-ci a été étudiée dans deux conditions différentes. Deux collodions préparés avec un protocole et une formulation identiques sont laissés au repos après l'ajout du catalyseur. Le premier système est fermé, limitant les transferts avec l'extérieur (cf. Figure 4.3-(1 : 2)). Le deuxième système est laissé ouvert (cf. Figure 4.3-(3 : 4)). Alors que le collodion en système fermé continue de fluer après 7 jours de repos, dans le cas du système ouvert, le système subit une solidification après un temps de repos de 2 jours. Ce résultat confirme les observations d'une étude précédente sur un système similaire [9] utilisant une autre méthode de préparation du collodion (A1).

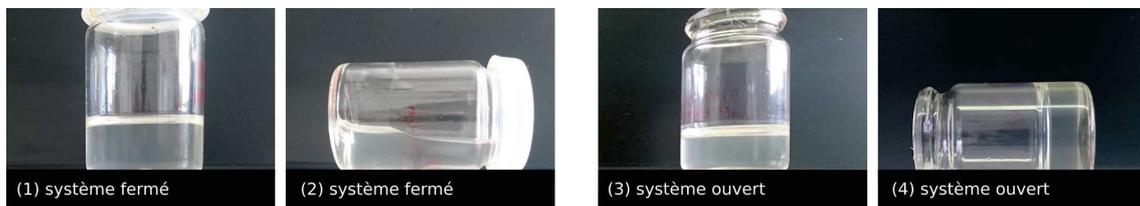


FIGURE 4.3 – Images du comportement rhéologique du collodion dans un système fermé (1)(2) et un système ouvert (3)(4)

Il n'a malheureusement pas été possible de suivre un système ouvert en rhéologie d'un point de vue technique. Si le collodion est mal isolé, le solvant s'évapore et une couche solide se forme à l'interface collodion - air perturbant ainsi la mesure de viscosité. Cette couche induirait une augmentation artificielle de viscosité qui n'aurait aucun lien avec le comportement rhéologique réel du collodion.

Le système ouvert favorise l'évaporation du solvant, laissant ainsi les chaînes de polymère et le réticulant se rapprocher. Le rapprochement facilite le pontage entre le réticulant et le polymère, induisant une cinétique de réticulation plus rapide. L'évaporation est donc un point clé dans le procédé d'élaboration membranaire.

4.2 Contrôle du couplage évaporation - séparation de phase

Trois paramètres majeurs influencent la cinétique d'évaporation : la température, l'humidité relative et le coefficient de transfert du solvant (eau) dans la phase gazeuse (air). Afin d'étudier la cinétique d'évaporation du solvant eau, il est nécessaire de se placer à l'interface membrane - air. Le phénomène peut être décrit avec la relation suivante donnant le flux de matière transféré par évaporation Φ :

$$\begin{aligned}\Phi &= J \times A \\ &= k_c \times \Delta C \times A \\ &= k_c \times (C_{\text{int}}(T_{\text{int}}) - C_{\infty}(T_{\infty})) \times A\end{aligned}\tag{4.1}$$

J : transfert de matière (eau) dans l'air

A : surface d'échange

k_c : coefficient de transfert de matière

La concentration à l'interface d'eau C_{int} est dépendante de la température de l'interface T_{int} ; cette expression peut être développée en utilisant la loi des gaz parfaits.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (4.2)$$

$$C_{\text{int}}(T_{\text{int}}) = a_{\text{int}} \frac{P^0(T_{\text{int}})M}{RT_{\text{int}}} \quad (4.3)$$

a_{int} : activité à l'interface

$P^0(T_{\text{int}})$: pression de vapeur de l'eau à l'interface

T_{int} : température à l'interface

M : masse molaire de l'eau

La Relation 4.3 permet d'exprimer la concentration d'eau à l'interface membrane - air en fonction de la pression de vapeur d'eau sur la couche d'air la plus proche de la surface. La concentration d'eau à l'interface est dépendante de l'activité à l'interface a_{int} , de la pression de vapeur d'eau $P^0(T_{\text{int}})$ et de la température de l'interface T_{int} . Dans le cas de polymères classiques, l'activité à l'interface peut être déterminée par la relation :

$$a_{\text{int}} = \exp \left[\frac{\Delta\mu_i}{RT} \right] = \exp \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\Delta G_m}{RT} \right)_{n_j, j \neq i} \right] \quad (4.4)$$

Le diagramme de phase du polymère permet d'obtenir l'expression de l'énergie libre de mélange de Gibbs $\frac{\Delta G_m}{RT}$ rendant possible la dérivation de cette énergie en fonction de la quantité de matière n .

Ce calcul donne accès au potentiel chimique du mélange et donc à l'activité à l'interface. La concentration d'eau dans la phase gazeuse (air) est seulement liée à la pression de vapeur d'eau, l'humidité relative et la température de l'air. Soit :

$$C_{\infty}(T_{\infty}) = HR \frac{P^0(T_{\infty})M}{RT_{\infty}} \quad (4.5)$$

$P_{\infty}(T_{\infty})$: pression de vapeur de l'eau en phase gazeuse

T_{∞} : température en phase gazeuse

Une différence de température impacte directement la valeur de la pression partielle de vapeur de l'eau en phase gazeuse, et donc l'humidité relative. Si la différence de température est assez élevée, cela engendre également une grande différence entre les pressions partielles de vapeur de l'eau en phase gazeuse. Le coefficient de transfert joue également un rôle important, notamment en fonction d'une convection naturelle ou forcée.

Le choix de se focaliser sur le coefficient de transfert a été fait. Un système avec une convection naturelle et un second avec une convection forcée ont été utilisés afin d'identifier l'impact de ce paramètre sur le procédé d'élaboration.

Afin d'influencer efficacement l'évaporation, deux systèmes d'élaboration ont été mis en oeuvre pour contrôler le système de convection. Le premier système d'élaboration se

base sur l'utilisation d'une boîte à gants accordant une isolation totale, un contrôle de la température et de l'humidité relative via l'utilisation de sels. La phase gazeuse à l'intérieur de la boîte ne subit aucune agitation ; le système est en convection naturelle. Le deuxième système est constitué d'une enceinte climatique avec une plaque chauffante installée à l'intérieur, avec régulation de température, d'humidité relative et sous convection forcée. Le collodion est étalé à une vitesse de $v = 20 \pm 1 \text{ cm.s}^{-1}$ et une épaisseur de $e = 250 \mu\text{m}$ sur un support non tissé assurant une bonne tenue mécanique à la future membrane. La membrane est ensuite chauffée à 60°C pendant 10 min dans l'un des deux systèmes proposés.

4.2.1 Taux de gonflement

Les deux systèmes autorisent une certaine liberté quant aux valeurs d'humidité relative, c'est pourquoi une gamme de membranes élaborées avec différentes humidités relatives ont pu être étudiées avec les deux systèmes d'élaboration (avec et sans convection). Plusieurs élaborations sont réalisées avec une gamme d'humidité relative allant de $40 \pm 5 \%RH$ à $70 \pm 5 \%RH$. Le taux de gonflement τ définit la quantité d'eau maximale absorbée par le matériau initialement sec. Cette mesure prend également en compte la quantité d'eau présente dans les pores :

$$\tau = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (4.6)$$

La Figure 4.4 présente le taux de gonflement des chaînes de polymère à l'eau des membranes obtenues en boîte à gants ou en enceinte climatique pour une gamme d'humidité relative.

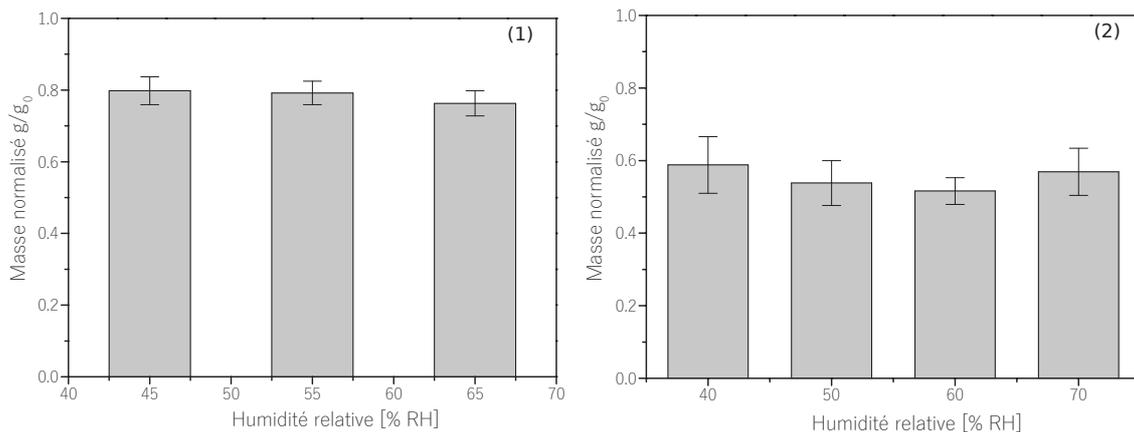


FIGURE 4.4 – Masse normalisée des membranes pour différentes humidités relatives d'élaboration : (1) boîte à gants ; (2) enceinte climatique

La Figure 4.4-1 correspond à l'élaboration en boîte à gants. La masse de la membrane à sec est utilisée comme référence (g_0). Le rapport entre la masse humide et la masse sèche est obtenu et présenté ci-dessus. L'humidité relative ne semble pas influencer le taux de gonflement. Les valeurs obtenues sont de : 0.80 ± 0.04 à $45\%RH$; 0.79 ± 0.03 à $55\%RH$; 0.76 ± 0.04 à $65\%RH$.

La Figure 4.4-2 représente l'élaboration en enceinte climatique. Les valeurs du taux

de gonflement obtenues sont : 0.59 ± 0.08 - 40%RH ; 0.54 ± 0.06 - 50%RH ; 0.52 ± 0.04 - 60%RH ; 0.57 ± 0.07 - 70%RH. Le comportement est similaire à ce qui a été observé pour l'élaboration en boîte à gants. Il n'y a aucun lien entre l'humidité relative et le taux de gonflement. Néanmoins, une différence apparaît quant à la valeur du taux de gonflement entre les deux systèmes d'élaboration. En prenant en compte l'ensemble des valeurs de chaque système, la différence du taux de gonflement est d'environ 23%.

Bien que la méthode d'élaboration soit similaire entre les deux systèmes, la différence majeure réside sur la présence ou non de convection forcée. L'enceinte climatique permet l'obtention d'une gamme d'humidité relative assez large (15% – 100%RH) ; la régulation de celle-ci implique une convection forcée en continue due à la présence de ventilateur. Au regard des résultats, la convection forcée, modifiant la cinétique d'évaporation, semble bien être le paramètre limitant dans le protocole d'élaboration. En revanche, l'humidité relative n'impacte que faiblement le taux de gonflement et donc la morphologie du système. La convection forcée favorise l'échange d'air à l'interface membrane - air. Elle permet de renouveler l'air saturé en solvant (eau), donc de maintenir un gradient de concentration de solvant important au niveau de l'interface. En conséquence, l'évaporation sera plus efficace. L'absence de convection forcée induit une saturation rapide en solvant au niveau de l'interface membrane - air, ce qui ralentit considérablement la cinétique d'évaporation. Une cinétique d'évaporation plus lente donne une plus grande mobilité aux chaînes de polymères lors de la réticulation, induisant un taux de gonflement plus élevé. Afin de garantir une certaine tenue mécanique, il est préférable de limiter le taux de gonflement permettant ainsi une meilleure cinétique de pontage entre les chaînes de polymère et le réticulant.

Cette première approche a aidé à une meilleure compréhension d'un point clé de l'élaboration. Le résultat démontre que la convection a bien plus d'importance que l'humidité relative de l'environnement d'élaboration. C'est pourquoi ce dernier est fixé à une humidité relative atteignable avec peu de contrainte, soit 45%RH, pour la suite de l'étude. Les membranes seront par la suite élaborées en enceinte climatique afin de maximiser la cinétique d'évaporation et de favoriser la solidification rapide du système tout en minimisant le taux de gonflement.

4.2.2 Analyse par imagerie MEB

L'imagerie MEB permet de visualiser de manière qualitative la morphologie et la structure de la membrane. La présence de pores dans la membrane prouve que la séparation de phase a lieu avant la réticulation. La structure a le temps de se créer avant d'être figée par la réticulation. Dans le cas contraire, la réticulation fige l'ensemble du système, bloquant ainsi la création de structure due à la séparation de phase.

Les membranes obtenues précédemment sont récupérées et conditionnées pour l'imagerie MEB. L'humidité relative ne semble pas influencer la morphologie de la membrane ; les images obtenues pour des membranes élaborées sous différentes humidités relatives sont

similaires. La Figure 4.5 illustre la structure des membranes obtenues.

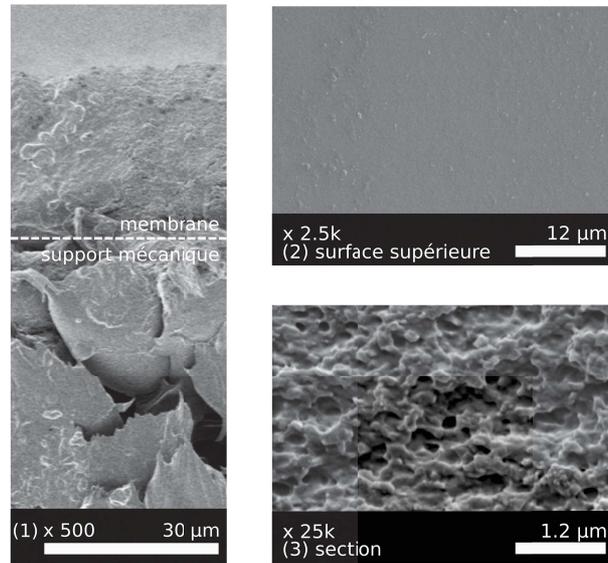


FIGURE 4.5 – Images MEB de la section d’une membrane (1) avec un grossissement de la surface supérieure (2) ainsi que de la section (3)

La présence d’une porosité indique que la réaction de réticulation, et donc la solidification du système, a eu lieu après la séparation de phase. Ce résultat rejoint les conclusions obtenues sur l’étude de la réticulation, la réaction de réticulation n’est possible qu’en présence de l’évaporation du solvant. La réticulation lente permet à la séparation de phase de créer la structure avant la gélification de la membrane.

4.2.3 Stabilité de la masse de la membrane HPC au cours du temps

L’étude se poursuit par l’intégrité de la structure membranaire au cours du temps. Ce paramètre est décisif afin de valider le protocole d’élaboration. Il permet également de vérifier l’efficacité de la réticulation. La Figure 4.6 illustre la variation de masse mesurée des membranes élaborées.

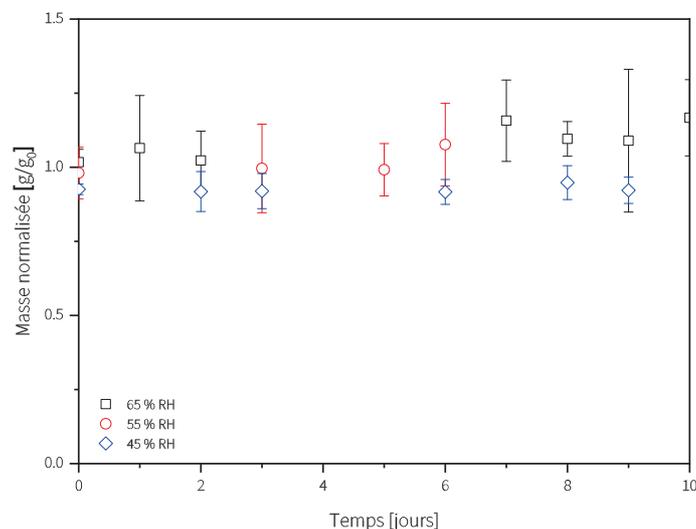


FIGURE 4.6 – Suivi de la masse normalisée des membranes HPC en fonction du temps

Les résultats rejoignent les conclusions des études précédentes. Le comportement des membranes est similaire pour les humidités relatives d'élaborations étudiées. La masse mesurée reste stable pendant une durée de 10 jours dans l'eau, indiquant une solidification de la membrane et une bonne intégrité structurelle. La masse mesurée prend en compte deux points : les pertes possibles dues à la re-solubilisation des composés ou du polymère ; le gain de masse dû au gonflement de la membrane. Cependant, la masse finale ainsi obtenue reste stable, signifiant ainsi un état d'équilibre atteint par la membrane.

Une caractérisation des propriétés mécaniques serait à envisager pour compléter cette étude. Néanmoins, la présence d'un support non-tissé rend cette tâche compliquée. Il est extrêmement difficile de manipuler la membrane HPC sans le support car elle s'enroule spontanément et présente une grande fragilité, limitant ainsi la manipulation une fois immergée.

Cette étude démontre la possibilité d'obtenir une membrane stable et utilisable en phase aqueuse en partant du HPC. L'étude menée montre l'influence importante du phénomène d'évaporation lors de l'étape de l'élaboration membranaire. Une cinétique d'évaporation faisant intervenir une convection forcée favorise le rapprochement des chaînes de polymère, ce qui tend à augmenter l'efficacité du pontage entre chaînes et de ce fait, limiter le taux de gonflement de la membrane obtenue. Le couplage de l'évaporation et de la réaction de réticulation accélère la cinétique de cette dernière et apporte une intégrité structurelle à la membrane. Grâce aux efforts déployés pour contrôler au mieux les conditions d'élaboration, les membranes conçues valident l'objectif initial conduisant ainsi à la caractérisation des performances en filtration (perméabilité).

Performance de filtration des membranes planes élaborées à base de HPC

5.1	Performance des membranes en filtration frontale	80
5.1.1	Membranes imperméables à l'eau	80
5.1.2	Membranes perméables à l'eau avec effet pression "levier"	80
5.1.3	Rupture de pente et pression "levier"	81
5.2	Traitement thermique des membranes HPC	83

Le chapitre précédent (Chapitre 4) a permis la mise en place du procédé d'élaboration des membranes HPC. Le couplage entre l'évaporation et la séparation de phase a été étudié afin d'optimiser les paramètres opératoires. Les premières caractérisations des membranes (gonflement, stabilité, morphologie) ont été effectuées. Ce chapitre se focalise sur les performances en filtration des membranes HPC en se basant sur une étude de la perméabilité à l'eau.

Chaque membrane subit d'abord un conditionnement à l'eau osmosée sous pression avant son utilisation. La pression est augmentée progressivement par palier, de 0.4 *bar* toutes les 15 *min* entre 0 *bar* et 3.5 *bar*. La valeur du flux membranaire est contrôlée à chaque palier de pression afin de s'assurer de la stabilité de la mesure.

La membrane subit ensuite une filtration à l'eau osmosée sous pression. Bien que la tenue mécanique soit améliorée par le support non-tissé, les membranes restent toutefois fragiles ; une partie des membranes élaborées ne sont pas exploitables car elles se délitent du support non tissé. L'étude englobe l'ensemble des membranes exploitables après la première étape de conditionnement. La deuxième partie de cette étude aborde quant à elle l'influence d'un traitement thermique consistant à effectuer une filtration de courte durée (10 *min*) à une pression de 3.5 *bars* et une température de 60°C sur les membranes. L'eau étant un non solvant à une température supérieure à 40°C, un traitement thermique

permet d'ajouter une étape supplémentaire de stabilisation de l'intégrité structurale de la membrane.

5.1 Performance des membranes en filtration frontale

Malgré l'amélioration de la formulation et du protocole de préparation (Chapitre 3 et 4), les membranes montrent une hétérogénéité quant aux valeurs de flux obtenues. Pour des mesures effectuées sur une gamme de pression comprise entre 0 et 3.5 bars, le flux maximal observé varie en fonction de chaque membrane. Deux comportements principaux en filtration ont néanmoins pu être identifiés : soit l'absence totale de flux lors des mesures en filtration, soit la présence d'un flux.

5.1.1 Membranes imperméables à l'eau

Pour une gamme de pression de 0 à 3.5 bar, les mesures de filtration montrent une absence de flux. Ce comportement en filtration correspond à la majorité des membranes étudiées. Sur un échantillon de 33 membranes, 25 (75.8%) ne présentent aucun flux lors de la mesure de filtration. Cette absence de flux s'explique par la présence d'une couche de surface "dense" observée par imagerie MEB (Chapitre 4 - Figure 4.5). Les pores de la couche sélective ne sont visiblement pas débouchants, bloquant ainsi le passage du liquide à travers la membrane.

L'évaporation du système en surface favorise la concentration des chaînes de polymère conduisant à l'obtention d'une couche sélective "dense".

L'évaporation du solvant entraîne une perte progressive de la mobilité des chaînes de polymère. Il est possible que localement la réaction de réticulation ne soit pas assez efficace pour figer la structure ; une partie finit par s'effondrer créant en conséquence une couche dense à la surface et bloquant ainsi le passage du fluide lors des mesures de filtration [109].

5.1.2 Membranes perméables à l'eau avec effet pression "levier"

Dans certains cas, la présence d'un flux est observée. La Figure 5.1 regroupe les mesures de filtrations montrant la présence d'un flux non nul.

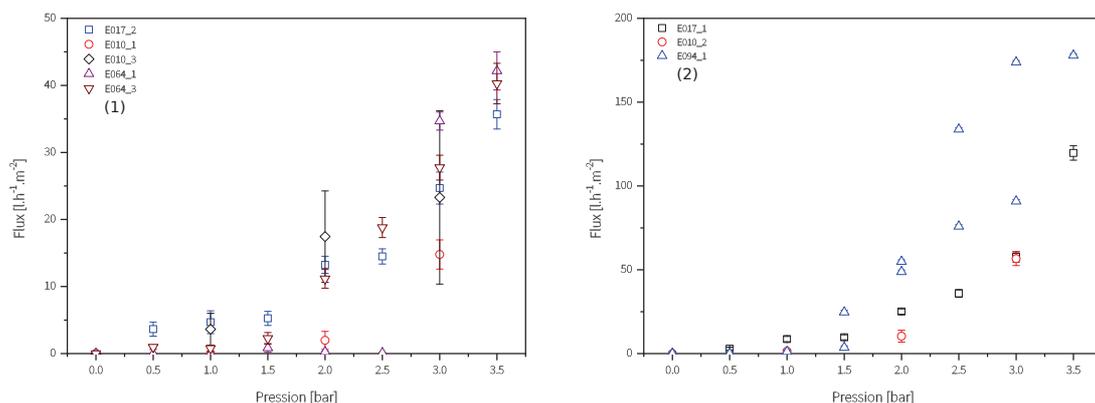


FIGURE 5.1 – Flux en fonction de la pression pour les membranes perméables à l'eau

Un comportement assez spécifique est observé pour 8 membranes sur les 33 étudiées, soit 24.2% d'entre elles. La membrane possède une perméabilité nulle dans la gamme de pression $P = 0 - 1.5 \text{ bars}$, puis une deuxième valeur de perméabilité dans la gamme de pression $2 - 3.5 \text{ bars}$. La perméabilité est supposée une grandeur intrinsèque du matériau et donc posséder une valeur constante peu importe la gamme de pression. C'est pourquoi, la notion de "pseudo" perméabilité est introduite ; elle décrit une perméabilité présente dans une gamme de pression définie. Pour la gamme de pression de $0 - 1.5 \text{ bar}$, la perméabilité est quasi-nulle voir nulle regroupant le comportement des membranes décrites en 5.1.1.

Pour la gamme de pression de $2.0 - 3.5 \text{ bar}$, deux perméabilités ont été mesurées. Dans un cas, concernant 5 membranes sur les 8 perméables (62.5%), la perméabilité mesurée est de $L_{p1} = 17.2 \pm 3.2 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ (cf. Figure 5.1-1). Dans l'autre cas, représentant 37.5% des membranes perméables, la perméabilité mesurée est de $L_{p2} = 59.3 \pm 15.6 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ (cf. Figure 5.1-2). Il semble donc exister une sorte de pression critique (pression "levier") située entre $1.5 - 2.0 \text{ bars}$ à partir de laquelle la perméabilité de la membrane est modifiée.

Le comportement des membranes sous pression et sous filtration d'eau est erratique. Cela peut provenir de la dernière étape de l'élaboration, l'évaporation. La structure membranaire semble s'effondrer durant l'évaporation, entraînant la formation d'une couche dense sur la surface supérieure. Néanmoins, si l'effondrement n'est pas total et si un seul chemin débouchant reliant la couche dense en surface et la porosité interne apparaît, ce dernier peut permettre d'obtenir une connectivité ponctuelle au sein de la membrane et favoriser le passage de la phase aqueuse, donnant ainsi une membrane perméable. Le nombre ou la densité volumique de chemin débouchant déterminera donc la perméabilité de la membrane : plus le nombre de chemin débouchant est élevé, plus la connectivité de la membrane sera importante, conduisant à une meilleure perméabilité. Les résultats montrent cependant que ce phénomène n'apparaît pas de façon majoritaire. Seulement 24.2% des membranes sont perméables à l'eau, avec un nombre de chemins débouchants variable.

Ce comportement atypique n'est pas le seul observé dans cette série de membranes. Comme développé précédemment, la membrane présente un comportement différent selon la pression qu'elle subit : dans la gamme de pression $[0 - 1.5 \text{ bars}]$, le flux membranaire est faible ou nulle ; dans la gamme de pression $[2 - 3.5 \text{ bars}]$, une perméabilité pouvant atteindre $L_p = 59.3 \pm 15.6 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ est observée. Une pression "levier" comprise entre 1.5 bars et 2.0 bars doit être atteinte afin d'observer une "pseudo" perméabilité. La nécessité de comprendre le mécanisme intervenant sur ce phénomène de pression "levier" s'impose.

5.1.3 Rupture de pente et pression "levier"

Plusieurs hypothèses sont proposées afin de comprendre le phénomène de rupture de pente et de pression "levier".

Premièrement, les chaînes de polymère peuvent se réorganiser tel un hydrogel, mais cette hypothèse est rapidement écartée car le taux de gonflement des membranes HPC

n'excède pas 80%, alors qu'un hydrogel possède un taux de gonflement extrêmement élevé ($\sim 1000\%$).

La seconde hypothèse fait intervenir une énergie critique nécessaire au solvant pour qu'il s'introduise dans les pores de la membrane, la force de Laplace. Une énergie critique doit être apportée au système afin de franchir une barrière énergétique et donc permettre le passage de la phase liquide dans les pores. Un tel comportement est observé pour des membranes hydrophobes, pour lesquelles l'énergie fournie se doit d'être supérieure à l'énergie de surface de manière à forcer le mouillage et l'intrusion dans la phase liquide. Cependant, le HPC étant hydrophile (angle de contact $58-60^\circ$ [9]), la barrière énergétique pour l'intrusion de la phase liquide ne permet pas d'expliquer le phénomène de pression "levier".

La troisième hypothèse réside dans l'apport d'une énergie seuil afin de modifier le comportement sous pression de la membrane. L'énergie apportée par la pression favorise, à partir d'une valeur seuil ou "levier", le déplacement des chaînes de polymère créant ainsi un chemin pour la phase liquide. L'énergie nécessaire à la modification de la conformation des chaînes dépend directement du degré de liberté des chaînes de polymère. Si la valeur de la mobilité est trop faible, les chaînes sont dans l'incapacité de se déplacer. La réaction de réticulation étant contrôlée dans le but d'obtenir un pontage partiel, il est donc probable qu'une mobilité persiste après la réticulation du système. Une fois le chemin ouvert, il est alors beaucoup plus simple de maintenir le flux lors de la filtration. Le comportement linéaire après la pression "levier" tend à confirmer cette hypothèse.

La Figure 5.2 présente un comportement plastique en accord avec la dernière hypothèse proposée. La structure membranaire connaît une déformation plastique irréversible après avoir subi une pression critique ("levier"). Une absence de flux est observée dans la gamme $[0-2 \text{ bar}]$; au-delà de la pression "levier", le flux augmente ensuite progressivement jusqu'à une valeur $J_{3,5} = 38.1 \pm 1.1 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour 3.5 bar , donnant une "pseudo" perméabilité de $L_{p,\nearrow} = 28.4 \pm 7.4 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

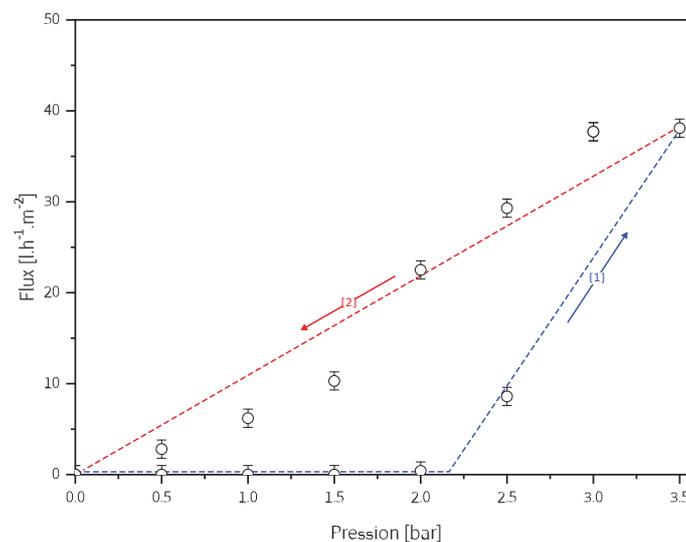


FIGURE 5.2 – Flux en fonction de la pression d'une membrane HPC (E096_2). [1] Montée en pression représentée en bleu et [2] descente en pression représentée en rouge

Le comportement décrit correspond à la montée en pression (tracé bleu). La descente montre un autre comportement. La rupture de pente avec pression "levier" n'est plus présente (tracé rouge). Le retour est relativement linéaire donnant une perméabilité en descente de pression $L_{p\searrow} = 12.4 \pm 1.0 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Un comportement de ce type indique donc que la structure de la membrane a été modifiée au cours de la montée en pression. Un chemin préférentiel est créé durant la montée en pression et conservé tant qu'une pression est exercée au sein du système. Les chaînes de polymère, une fois écartées, conservent leurs positions grâce au flux continu de la phase liquide.

Cette première partie de l'étude montre donc une hétérogénéité dans les membranes malgré un protocole d'élaboration identique. Il est possible théoriquement d'améliorer les propriétés du système en appliquant un traitement thermique. L'eau étant un non solvant à partir de 38°C , ce dernier peut limiter le gonflement des chaînes de polymère et donc favoriser l'apparition de chemins débouchants pour la phase liquide.

5.2 Traitement thermique des membranes HPC

Les membranes caractérisées précédemment subissent un traitement thermique comportant une filtration à une température de 60°C , à 3.5 bars pour une durée de 10 min . Une fois le traitement terminé, les membranes subissent un deuxième cycle de filtration, cette fois-ci à température ambiante. Les résultats obtenus par rapport au changement de comportement sont séparés en deux catégories. Soit le traitement thermique n'aura aucune influence sur le système, soit il y aura une amélioration des performances de filtration.

Dans certains cas, il apparaît que le traitement thermique améliore le comportement en filtration de la membrane. Possédant un flux initialement nul, les membranes présentent désormais une perméabilité après traitement thermique. Le comportement observé est alors similaire à celui obtenu lors des premières mesures en filtration des membranes perméables avec effet pression "levier". La Figure 5.3 montre bien une tendance similaire à celle observée Figure 5.1.

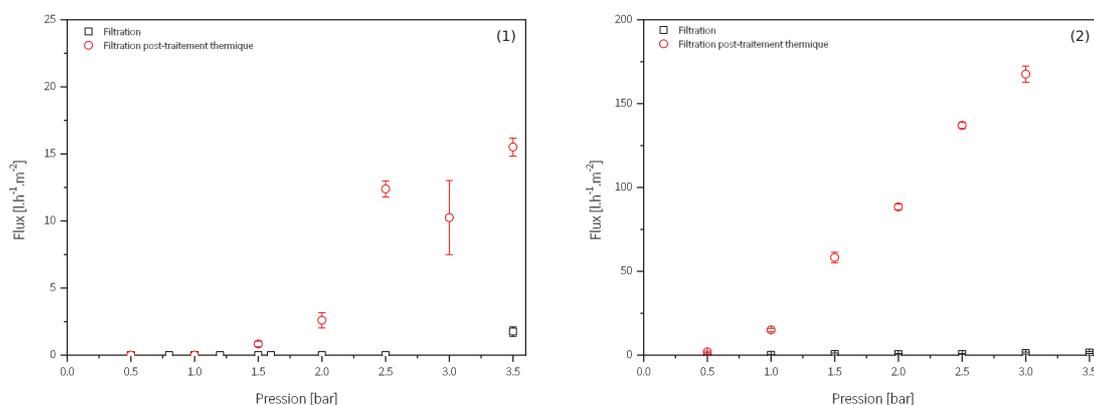


FIGURE 5.3 – Mesures de flux en fonction de la pression. (1) La pression "levier" se situe entre $1.0 - 1.5 \text{ bars}$ avec flux maximal de $J_{\text{max}} = 15.5 \pm 0.7 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une pression de 3.5 bars après traitement thermique. (2) La pression "levier" se situe entre $0.5 - 1.0 \text{ bars}$ avec $J_{\text{max}} = 77.8 \pm 1.9 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une pression de 3.5 bars après traitement thermique

Une rupture de pente est toujours présente ; la valeur de la pression "levier" diminue néanmoins, se situant entre 0.5 bars et 1.5 bar. Avant cette pression, aucun flux n'est mesuré. Après cette pression, une augmentation linéaire du flux en fonction de la pression est remarquée. La "pseudo" perméabilité est de $L_{p1} = 8.0 \pm 1.3 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ pour la Figure 5.3-1 et de $L_{p2} = 62.2 \pm 6.8 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ pour la Figure 5.3-2.

Le Tableau 5.1 regroupe les perméabilités obtenues pour des membranes possédant un flux initial et une "pseudo" perméabilité (cf. Figure 5.3) et les membranes possédant un flux initialement nul ayant subi un traitement thermique (cf. Figure 5.1).

	Avant traitement thermique	Après traitement thermique
Figure 5.1-1	$L_{p1} = 17.2 \pm 3.2$	-
Figure 5.1-2	$L_{p2} = 59.3 \pm 15.6$	-
Figure 5.3-1	$L_{p1} = 0$	$L_{p1} = 8.0 \pm 1.3$
Figure 5.3-2	$L_{p2} = 0$	$L_{p2} = 62.2 \pm 6.8$

TABLE 5.1 – Regroupement des perméabilités ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) obtenues pour deux séries de membranes (cf. Figure 5.1 et 5.3) ayant subi ou non un traitement thermique

Les résultats montrent que pour une membrane avec une perméabilité initialement nulle, le traitement thermique permet d'obtenir une "pseudo" perméabilité, donc d'ouvrir un certain nombre de pores débouchant laissant possible le passage d'une phase liquide. La valeur de cette "pseudo" perméabilité se rapproche des valeurs obtenues sur les membranes possédant une perméabilité initiale non nulle (Figure 5.1-1 et Figure 5.3-1 ; Figure 5.1-2 et Figure 5.3-2). Le traitement thermique débouche en partie la porosité et crée une interconnectivité entre les pores de la membranes jusqu'à la surface. Une eau à une température supérieure à 40°C est un non solvant pour le polymère. Les chaînes de polymère, n'ayant plus d'affinités avec le solvant, se rapprochent entre elles libérant de potentiels chemins au sein de la structure membranaire.

Les membranes possédant une perméabilité initialement nulle, ont la possibilité, grâce au traitement thermique, d'obtenir une "pseudo" perméabilité. Cependant, la conclusion dans le cas précédent reste vraie : le nombre de chemins débouchants, bien qu'aléatoire favorise l'augmentation des performances de la membrane en filtration. Le comportement aléatoire en filtration de la membrane rend difficile la compréhension et l'interprétation. Le cas étudié ci-dessus ne représente qu'une partie des comportements en filtration possibles ; un autre type de comportement en filtration a pu être relevé au cours de cette étude. Après avoir testé l'influence d'un traitement thermique pour les membranes sans flux initial, il est maintenant intéressant d'étudier son influence sur des membranes présentant un flux initial non nul.

La Figure 5.4 illustre un autre type de comportement rencontré lors des mesures en filtration. Une membrane avec un flux initial non nul subit un traitement thermique. Ce dernier améliore les performances de filtration.

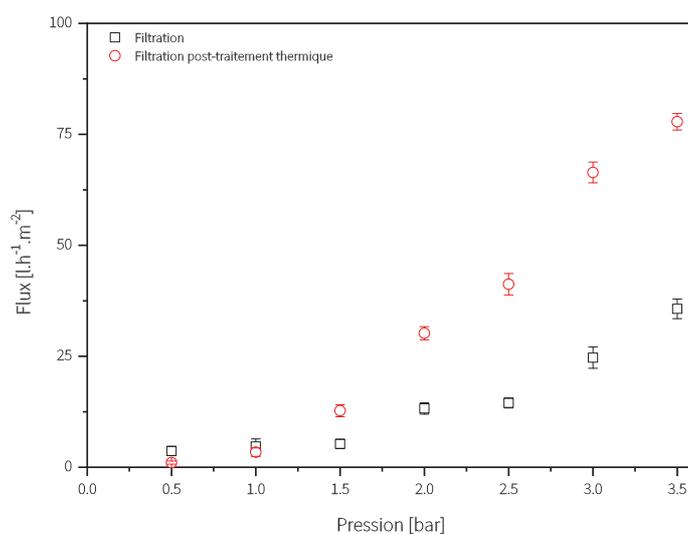


FIGURE 5.4 – Flux mesuré en fonction de la pression pour une membrane avant traitement thermique (\square noir) et après traitement thermique (\circ rouge)

La membrane passe d'une "perméabilité" initiale de $L_{pi} = 15.22 \pm 1 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ (seulement à partir de la pression "levier" de 1.5 bar) à une perméabilité finale après traitement thermique de $L_{pf} = 35.56 \pm 1 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Les résultats obtenus confortent l'hypothèse posée initialement. Le traitement thermique apporte une réelle amélioration au niveau du flux.

Deux comportements majoritaires en filtration ont été constatés. Dans un cas, le traitement thermique n'a aucun impact sur le comportement de la membrane. Ce scénario est observé majoritairement sur des membranes ne présentant aucun flux dès le départ. Le traitement thermique est alors insuffisant. Aucun ou pas assez de chemins débouchants ne sont créés et de ce fait, le comportement reste inchangé. Dans un autre cas, un nombre suffisant de chemins débouchants est créé au niveau des pores de la membrane. Ce phénomène permet alors d'obtenir une perméabilité sur les membranes n'en présentant aucune initialement. Comme expliqué précédemment, la quantité de chemin débouchant n'est pas un paramètre contrôlé, ce qui amène à la fois à une faible amélioration et à une forte variabilité des performances des comportements en filtration selon les membranes étudiées (cf. Figure 5.3). D'autre part, l'étude a montré une amélioration en filtration pour des membranes possédant initialement une perméabilité non nulle.

La présence de chemins débouchants au sein de la membrane semblent être la clé pour obtenir une perméabilité. Cependant, cette étude n'a pas encore permis de contrôler la quantité ou le nombre de chemins débouchants présents dans la structure membranaire. Il est toutefois raisonnable d'affirmer qu'une étape de traitement thermique favorise la création de chemins débouchants. L'eau à 60°C étant un non solvant pour le HPC, le traitement thermique tend à limiter le gonflement des chaînes et facilite la création de nouveaux chemins débouchants dans la structure membranaire. En conclusion, le traitement thermique peut s'assimiler à une étape de conditionnement supplémentaire améliorant la perméabilité dans le procédé d'élaboration de la membrane.

La présence de chemins débouchants semble être liée au phénomène de réticulation. Lors de l'étape d'élaboration de la membrane, la structure poreuse est obtenue par séparation de phase. Le rôle de la réaction de réticulation est de figer la structure ; si cette dernière est variable, il est légitime de s'interroger sur l'efficacité de la réticulation.

La variabilité de la quantité de chemins débouchants peut être assimilée à une mauvaise réaction de réticulation. Le réticulant utilisé, le glutaraldehyde, est composé de quatre liaisons, ce qui limite le degré de liberté et rend le pontage entre le réticulant et le cellobiose plus difficile (cf. Figure 5.5).

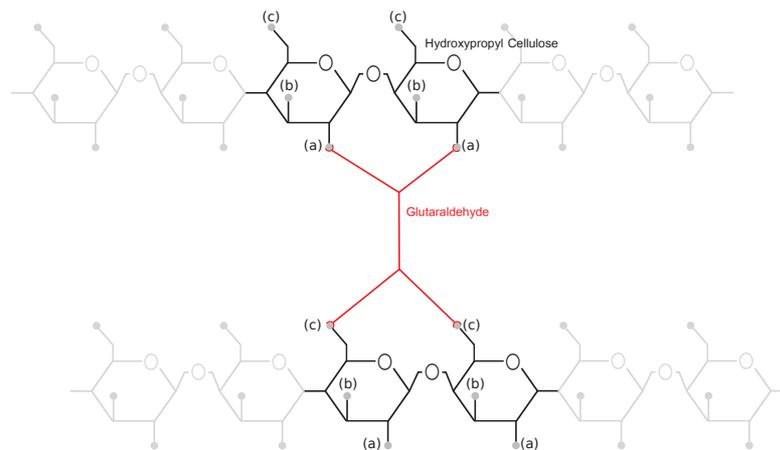


FIGURE 5.5 – Schéma de la réaction de réticulation entre un cellobiose de HPC et le glutaraldehyde

Le schéma Figure 5.5 illustre la réaction de réticulation à l'échelle des cellobioses de HPC. Le réticulant doit se greffer sur une paire de liaisons -OH, soit (a),(b) ou (c). La structure du cellobiose rend les liaisons -OH de la série (b) difficilement accessibles à cause de l'encombrement stérique, laissant seulement deux séries de liaisons -OH disponibles. Ce chapitre démontre clairement la difficulté pour obtenir une bonne reproductibilité dans le cas de cette gamme de membrane. Les optimisations et modifications du protocole n'ont pas suffi à contrôler parfaitement chaque étape de l'élaboration ; permettant d'obtenir une reproductibilité des performances en filtration.

La formulation actuelle du collodion HPC peut néanmoins être utilisée pour la mise en place d'un procédé préliminaire d'élaboration en géométrie fibre creuse. Les méthodes, contraintes et cinétiques appliquées au système entre la géométrie fibre creuse et plane, sont totalement différentes. Le chapitre suivant traitera donc de la mise en place d'un système d'élaboration en utilisant la formulation actuelle pour une application fibre creuse.

Vers l'élaboration de membranes fibres creuses en HPC

6.1 Faisabilité de l'élaboration de fibres creuses en HPC : Pilote semi-industriel	88
6.1.1 Changement d'échelle pour la préparation du collodion HPC	89
6.1.2 Faisabilité du filage des fibres creuses à base de HPC sur pilote semi-industriel	90
6.2 Vers l'optimisation du procédé d'élaboration des fibres creuses HPC (Pilote laboratoire)	94

Ce chapitre est dédié aux tests préliminaires sur l'élaboration de membranes HPC en géométrie fibres creuses. Il n'existe actuellement aucune fibre creuse à base de HPC commercialisée. La littérature disponible ne montre également aucune publication scientifique mentionnant des fibres creuses élaborées avec le HPC.

Dans le procédé d'élaboration de fibres creuses par procédé de séparation de phase NIPS les verrous classiques sont d'abord d'obtenir une viscosité du collodion suffisante afin de conférer une bonne tenue mécanique à l'extrusion ; ensuite de bien définir la distance (air gap) de la filière avec le bain de coagulation afin d'obtenir une fibre avec le diamètre souhaité. Dans le cas d'une formulation à base de HPC, plusieurs contraintes s'ajoutent à celles déjà existantes. Le procédé de séparation de phase dépend de la température (TIPS) ; il faudra remplacer ou coupler le bain de coagulation par un système de chauffe. La tenue mécanique sera assurée par la réticulation et non par la séparation de phase ; la cinétique de réticulation étant plus lente que celle de la séparation de phase, une attention particulière devra être portée sur la tenue mécanique des fibres à base de HPC.

L'objectif de cette partie de l'étude est double : dans un premier temps, vérifier si l'élaboration de ce type de membrane sous forme de fibres creuses est techniquement possible,

dans un second temps, optimiser le procédé d'élaboration. L'étude du collodion effectuée au Chapitre 3 permet de se baser sur une méthode de préparation fiable (Préparation A3).

La première partie s'effectue sur un pilote semi-industriel pour montrer la faisabilité du procédé et résoudre les problèmes de changement d'échelle concernant la préparation du collodion. La deuxième partie vise à développer un pilote laboratoire permettant une étude plus fine et l'optimisation de l'élaboration des fibres creuses en HPC.

6.1 Faisabilité de l'élaboration de fibres creuses en HPC : Pilote semi-industriel

Une première étape de changement d'échelle est nécessaire afin de s'assurer que les propriétés du collodion restent identiques pour un échantillon de 10 g ou de 1 kg. La deuxième étape concerne directement le procédé d'élaboration.

Les deux étapes sont réalisées dans les locaux de POLYMEM. Pour la préparation du collodion HPC, un réacteur avec agitation mécanique d'une capacité de deux litres a été utilisé. (cf. Figure 6.1).

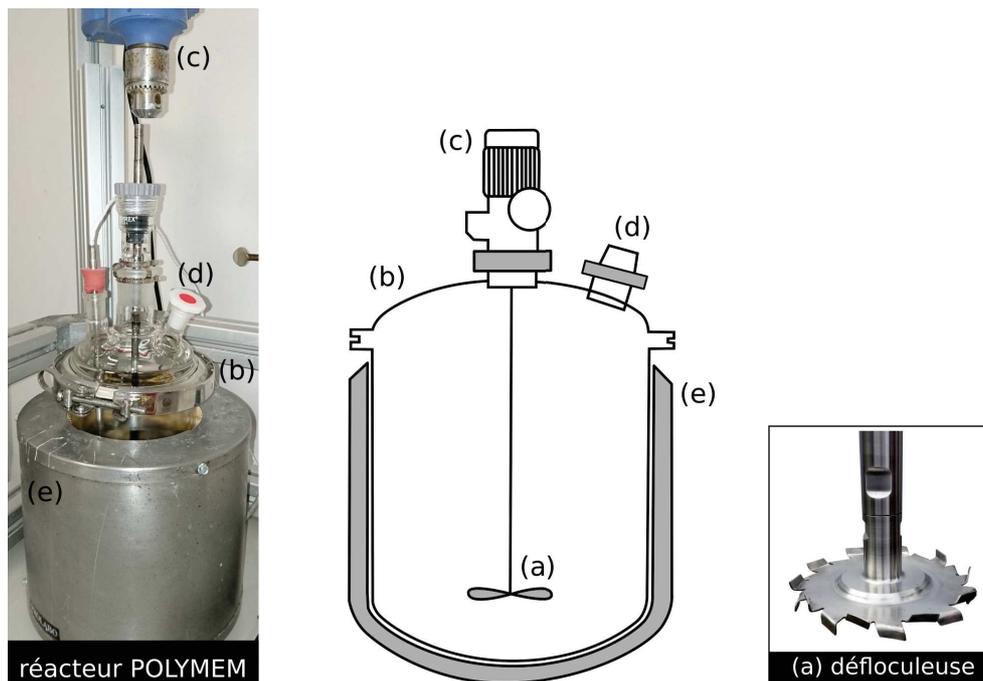


FIGURE 6.1 – Photo et schéma du réacteur utilisé à POLYMEM. (a) module de type défloculeuse ; (b) réacteur ; (c) moteur mécanique ; (d) entrée secondaire du réacteur ; (e) enveloppe thermostatee [110]

Le réacteur (b) en verre dispose de deux entrées (d) sur le couvercle permettant de mesurer la température du collodion en préparation, ainsi qu'une entrée pour l'ajout des additifs. Le module d'agitation utilisé est de type défloculeuse (a). Quelques ajustements du système d'agitation sont alors requis tels que la vitesse et le temps d'agitation.

6.1.1 Changement d'échelle pour la préparation du collodion HPC

La masse usuelle pour chaque préparation en laboratoire est de 10 *g*. Pour une faible quantité, la partie aqueuse (eau - PEG200 - GA) est préparée rapidement. Ensuite, le HPC est injecté dans le petit réacteur. Cette étape est très rapide pour cette quantité de matière ($\sim 5s$). Le changement d'échelle vers une préparation de 1 *kg* nécessite un ajustement de la méthode de préparation. La nouvelle méthode de préparation inclus un temps plus long entre chaque ajout de composants. Les ajouts de l'eau, de PEG200 et de GA ne changent pas. Ils se font rapidement sous une agitation mécanique à 250 *tpm*. Le module est positionné en surface afin de favoriser le mélange lors de l'ajout du polymère.

L'ajout du HPC requiert un temps beaucoup plus long car la quantité de poudre est beaucoup plus importante. L'incorporation de la masse totale de polymère dans le réacteur sous agitation s'effectue en 20 *min*. Une fois le polymère ajouté, le réacteur est laissé sous agitation durant deux heures. Le catalyseur (HCl) est finalement ajouté après cette durée ; le tout maintenu sous agitation pour 30 *min* supplémentaires. Le collodion est finalement stocké sous vide pendant 12 *h* pour dégazage au lieu de 24*h00*, la pompe à vide permettant un dégazage plus rapide qu'à pression atmosphérique. Le temps de repos a été réduit afin de se positionner dans les conditions industrielles. Après le temps de repos, la présence de bulles d'air en surface est remarquée ; ces dernières peuvent être entraînées lors de l'extrusion et fragiliser la fibre creuse causant par ailleurs une rupture de la fibre pendant l'extrusion.

Plusieurs paramètres de la méthode de préparation peuvent être optimisés. La géométrie du module d'agitation mérite une attention particulière. La défloculeuse est conçue pour créer des dispersions, mélanger des particules solides non solubles dans une phase liquide. Une géométrie de type ancre aurait été plus adaptée au système étudié, car conçue pour les solutions à haute viscosité. Un système d'agitation non adapté comme la défloculeuse peut conduire à une quantité plus élevée de bulles d'airs à la fin du mélange. La présence de bulles en surface après le dégazage confirme également une voie d'amélioration possible.

La vitesse d'agitation du module peut être optimisée ; une vitesse d'agitation plus faible diminue la quantité de bulles d'airs dans le collodion. Le temps de repos est également ajustable afin d'obtenir un collodion homogène sans présence de bulles d'air (passage de 12*h00* de repos sous vide à 24*h00*). Le temps de préparation du collodion est également doublé ; un système plus grand induit dans ce cas une augmentation du temps de préparation. Toutefois, l'accent a été mis sur l'étude de la partie élaboration de fibre creuse ; la partie suivante est donc consacrée à la mise en place de l'élaboration de membrane en géométrie fibre creuse.

6.1.2 Faisabilité du filage des fibres creuses à base de HPC sur pilote semi-industriel

Une fois le collodion préparé, il est transvasé dans le réservoir du pilote semi-industriel. La Figure 6.2 représente le système de fileuse utilisé chez POLYMEM pour l'élaboration des fibres creuses.

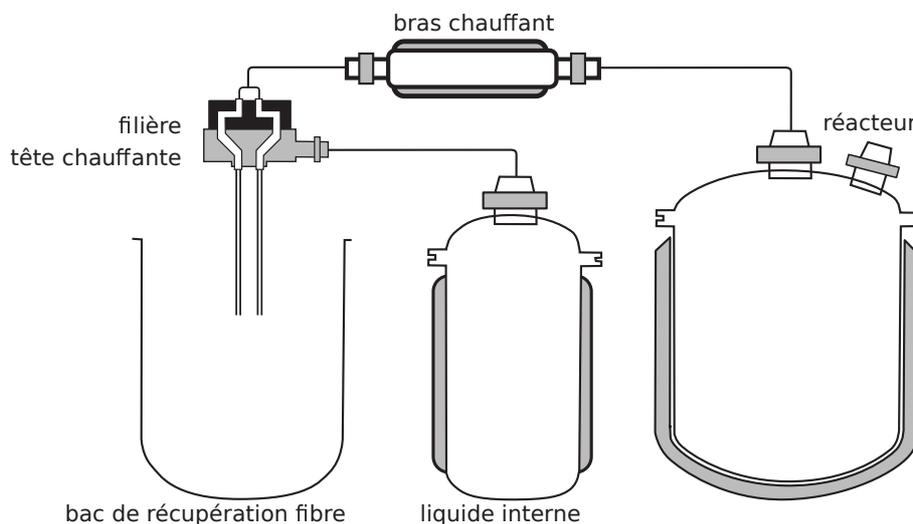


FIGURE 6.2 – Schéma du système de filage semi-industriel utilisé chez POLYMEM

Le débit du collodion (réacteur) est régulé à l'aide d'une pompe. La température d'entrée du collodion dans le système de filage peut être contrôlée via un bras chauffant thermostaté. Pour obtenir une géométrie fibre creuse, un liquide interne doit être injecté ; il possède également une régulation de température. L'utilisation d'une "filière" permet l'obtention d'une géométrie de type fibre creuse (cf. Figure 6.3). Le collodion passe par le chemin (1). La filière donne la géométrie torique de la fibre. Le liquide interne suit le chemin (2). La présence de liquide est nécessaire afin d'éviter que l'anneau de collodion ne s'effondre au cours du filage, bouchant ainsi le centre de la fibre. La filière est également équipée d'un thermostat (3) assurant le contrôle de la température de la fibre au niveau de la sortie.

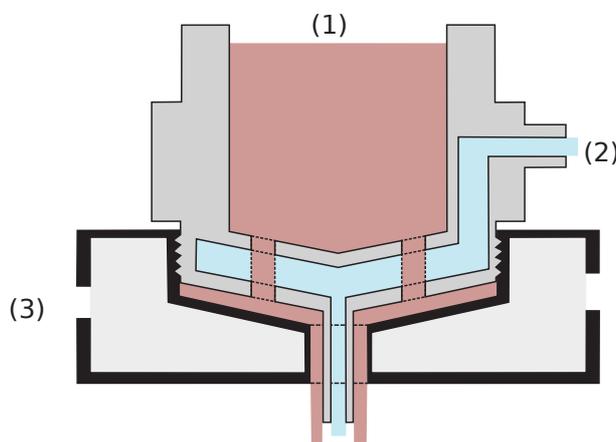


FIGURE 6.3 – Schéma de la filière d'extrusion de POLYMEM avec (1) l'entrée du collodion, (2) l'entrée du liquide interne et (3) la régulation de température

Afin de préparer au mieux l'étape d'élaboration, il est nécessaire de définir les paramètres ayant un impact majeur sur l'élaboration en fibre creuse. Les propriétés du collodion ayant déjà été étudiées, l'étude s'est seulement focalisée sur le procédé d'élaboration. Le polymère et la formulation utilisés favorisent un procédé d'élaboration TIPS-LCST. Le procédé requiert à la fois un système de chauffe afin d'initier la séparation de phase et un liquide interne pour maintenir la structure tubulaire de la fibre creuse.

Anneau chauffant - système coaxial

Le système de chauffe est assuré par un anneau chauffant positionné autour de la fibre. La température de cet anneau est contrôlée par un bain thermostaté pouvant atteindre une température maximale de 90°C . Un contrôle supplémentaire de la température peut être réalisé grâce au système de chauffe présent sur la filière.

Le liquide interne doit être choisi en fonction du polymère et être nécessairement un non-solvant du système, afin d'obtenir la géométrie fibre creuse souhaitée. Il est commun d'utiliser une phase aqueuse comme non-solvant pour des systèmes utilisant des solvants organiques. Dans le cas du HPC, polymère hydrophile, un solvant organique peut être utilisé comme non solvant. Cependant, l'un des objectifs de cette étude est l'élaboration de membranes polymères "vertes". Ainsi, insérer un composant nocif comme les solvants organiques à cette étape de l'étude n'est pas une option retenue. C'est pourquoi le choix se porte sur le glycérol, un non solvant du HPC [71]. La vérification de l'efficacité du glycérol comme non solvant s'effectue par un test rapide. Un mélange eau-glycérol (30 – 70 wt%) est préparé à température ambiante. Le collodion est ensuite injecté à l'aide d'une seringue dans le mélange eau-glycérol.

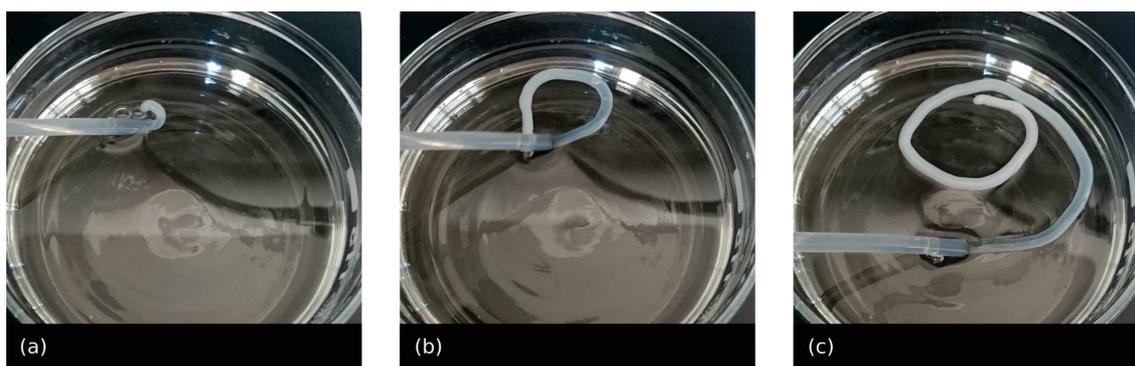


FIGURE 6.4 – Photos d'un collodion de HPC injecté dans un bain eau-glycérol (30 – 70 wt%)

La Figure 6.4 illustre l'expérience menée. Le collodion, initialement translucide (a), est injecté dans la solution eau-glycérol. Au contact de cette solution, le collodion devient rapidement opaque (b), signe d'une séparation de phase. Après l'injection, le collodion conserve sa forme de fibre à l'intérieur du mélange eau-glycérol (c). La fibre ainsi obtenue est fragile mais manipulable tant qu'elle reste dans la solution de non solvant. Si la fibre est retirée du bain, elle finit alors par perdre sa forme et redevient liquide. Cette expérience valide donc le choix du système eau-glycérol (30 – 70 wt%) comme liquide interne dans l'élaboration de fibre creuse à base de HPC.

Le pilote semi-industriel d'extrusion accorde une grande liberté sur les paramètres d'élaboration tels que :

- la température (liquide interne/collodion) [$T = 15 - 90^{\circ}C$]
- le débit (liquide interne/collodion) [$Q = 3 - 10 \text{ ml.min}^{-1}$]
- le diamètre de la fibre (sortie de filière) [$0.5 - 1 \text{ mm}$]
- l'environnement (humidité relative/température) [$T = 15 - 35^{\circ}C : RH\% = 10 - 90$]

Il a été choisi d'étudier en premier l'influence des températures lors de l'élaboration puisqu'il s'agit ici d'un procédé TIPS. Le reste des paramètres sont maintenus constants. Le collodion est préchauffé à une température proche de la LCST ($35^{\circ}C$). Cette étape contribue à une séparation de phase plus rapide au niveau de la filière. Les températures du collodion et du liquide interne sont contrôlées d'une façon plus précise par un bain thermostaté.

Une première série de mesures est réalisée en fixant les paramètres du liquide interne et de l'environnement. La température du liquide interne est maintenue à $40^{\circ}C$ et son débit à $Q_{int} = 5.4 \text{ ml.min}^{-1}$. La salle du pilote est maintenue à $19.7 \pm 0.5^{\circ}C$ et $39 \pm 5 \%RH$. L'objectif est de mesurer l'influence de la température sur l'élaboration de la fibre. C'est pourquoi le débit du collodion est lui aussi maintenu constant à $Q_{col} = 3.5 \text{ ml.min}^{-1}$. La Figure 6.5 illustre le comportement de la fibre en fonction des différentes températures du collodion HPC utilisé. Cette figure montre la longueur de fibre pouvant être obtenue pour chaque température.

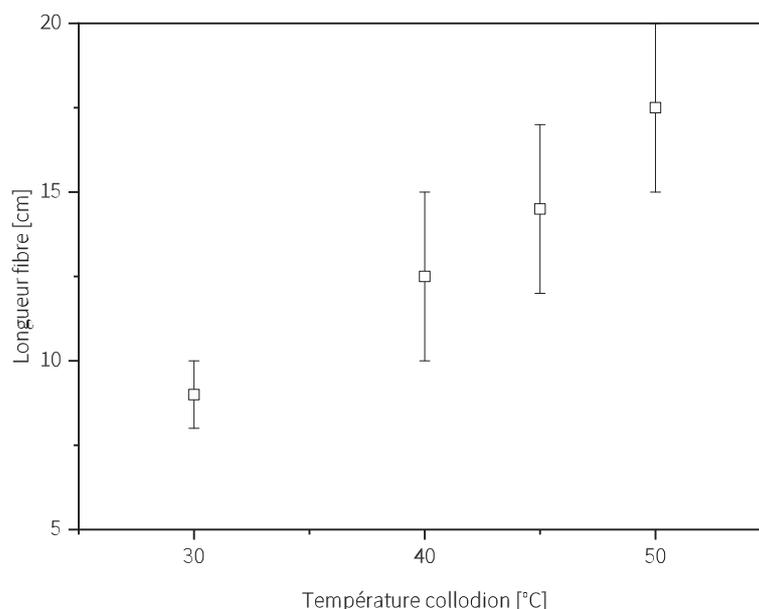


FIGURE 6.5 – Longueur de la fibre obtenue par extrusion en fonction de la température du collodion. Température du liquide interne fixée à $40^{\circ}C$

La longueur de la fibre tend à augmenter quand la température du collodion augmente. La fibre passe d'une longueur de $9 \pm 1 \text{ cm}$ à $17.5 \pm 2.5 \text{ cm}$ pour une température allant de $30 - 50^{\circ}C$. L'augmentation de la température induit une séparation de phase plus rapide.

La température maximum est de 50°C , ce qui correspond à une température supérieure à la LCST du système. La séparation de phase aide à maintenir la structure de la fibre et favorise donc sa tenue mécanique. La fibre arrive à atteindre une longueur plus importante, ce qui implique également une masse plus importante. Néanmoins, la séparation de phase à elle seule n'est pas suffisante pour l'obtention d'une fibre continue. Cette expérience a révélé le faible impact de l'anneau chauffant mis en place. Un transfert thermique convectif à une température de 90°C n'est pas comparable au transfert conductif lié au bras chauffant du collodion.

La deuxième série d'expérience se base sur la variation de la température du liquide interne. Le point majeur qu'apporte le liquide interne est la capacité à créer une structure solide au centre de la fibre grâce à la séparation de phase. Ceci améliore grandement la tenue mécanique de la fibre. Les premières expériences ont montré qu'un procédé d'extrusion avec une température du liquide interne à 50°C présente le meilleur résultat en terme de longueur de fibre. La Figure 6.6 illustre la longueur de la fibre obtenue en fonction des différentes températures du liquide interne.

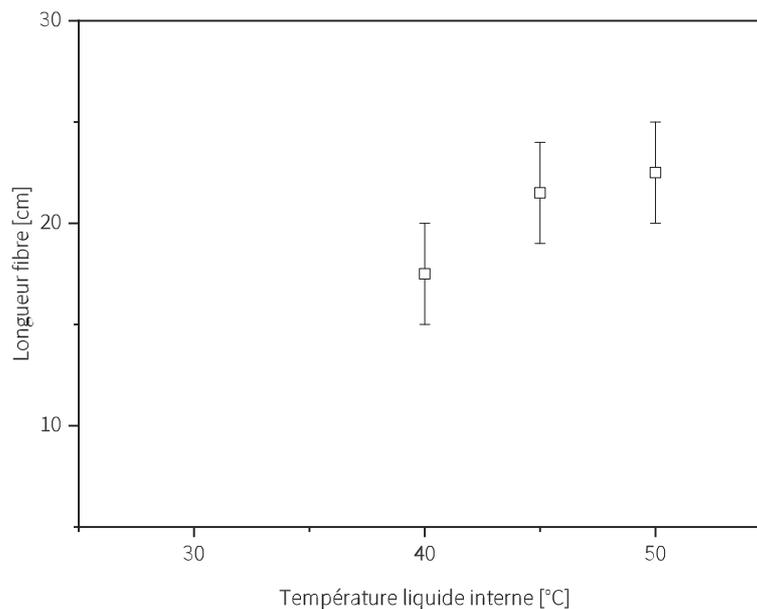


FIGURE 6.6 – Longueur de la fibre obtenue par extrusion en fonction de la température du liquide interne. Température du collodion fixée à 50°C

La longueur de la fibre atteint une valeur de $22.5 \pm 2.5 \text{ cm}$ pour une température du liquide interne de 50°C . Le système semble se stabiliser aux alentours de cette valeur. L'augmentation de la température du liquide interne agit conformément à ce qui est attendu. Une séparation de phase plus rapide favorise la tenue mécanique de la fibre.

Toutefois, la température du liquide interne ne peut pas excéder 50°C . Au-delà de cette valeur, la séparation de phase du collodion se produit à l'intérieur même de la filière, bloquant ainsi tout le procédé d'extrusion. Ce phénomène est également rencontré pour la température du collodion. Les premières conclusions de cette étude en conditions réelles

montrent plusieurs verrous techniques.

Premièrement, le système de chauffe de la fibre via un anneau chauffant est inefficace. Le transfert de chaleur par convection induit par l'anneau chauffant n'est pas suffisant pour évaporer l'eau présente dans la fibre. La réticulation du collodion étant grandement accélérée par l'évaporation du solvant, un système de chauffe nettement plus rapide et puissant s'impose. Deuxièmement, les températures étudiées ne concernent qu'une seule gamme de débit. Un changement de débit influence directement les températures du liquide interne et du collodion. Cela induit également un transfert d'une quantité de chaleur différente. Il est alors possible de provoquer une séparation de phase à l'intérieur du pilote semi-industrielle et de bloquer tout le système. Chaque couple de débit collodion/liquide interne entraîne un nouveau couple de température optimale liquide interne/collodion.

Il est donc possible de changer un grand nombre de paramètre tels que les débits, les températures du liquide interne et du collodion, la formulation du liquide interne, le système de chauffe ou encore l'air gap. Chaque paramètre étant en corrélation avec les autres, il est donc nécessaire de mettre en place un pilote d'extrusion à une échelle laboratoire afin de tester les combinaisons de paramètres les plus optimisées pour un collodion HPC.

6.2 Vers l'optimisation du procédé d'élaboration des fibres creuses HPC (Pilote laboratoire)

Suite à cette étude, un dispositif d'élaboration de fibre creuse échelle laboratoire est mis en place. Un tel système accorde un plus grand degré de liberté sur chaque paramètre de l'élaboration.

Le coeur du système, la filière, est fourni par POLYMEM. L'injection du collodion est pilotée par un système de pousse-seringue apportant une grande précision sur le débit d'entrée du collodion HPC. Le liquide interne, nécessitant une précision moins importante que le collodion, est alimenté par une pompe péristaltique. La mise en place d'un piège à bulles permet d'atténuer les faibles à-coups provoqués par le fonctionnement de la pompe péristaltique et ainsi de limiter la présence de bulles d'airs. Plusieurs bains thermostatés sont installés pour le contrôle de la température du liquide interne et du collodion. Des lampes céramiques sont utilisées comme système de chauffe. Contrairement à l'anneau chauffant, les lampes céramique permettent de chauffer par rayonnement. L'efficacité d'une radiation thermique est bien supérieure au transfert convectif fourni par l'anneau chauffant. La Figure 6.7 représente un schéma du dispositif souhaité.

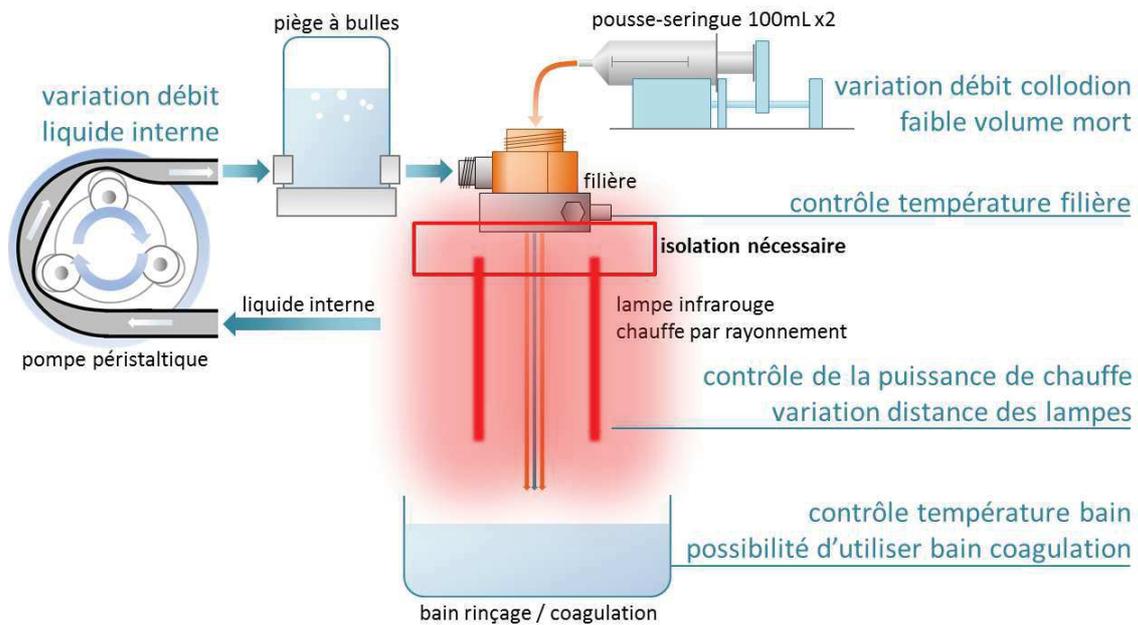


FIGURE 6.7 – Schéma du dispositif d'extrusion mis en place au laboratoire

Un dispositif de ce type accorde une flexibilité bien supérieure à celle d'un pilote semi-industriel. Il est parfaitement adapté pour une étude qui implique la variation de tous les paramètres cités précédemment (débits liquide interne/collodion, température, formulation ...). La modification du système de chauffe favorise également l'évaporation du solvant. C'est un point majeur qui n'a pas pu être modifié lors des tests sur pilote semi-industriel. La réticulation étant étroitement liée à l'évaporation, si celle-ci est importante, la réticulation gagnera en efficacité. Une meilleure réticulation donnera lieu à une meilleure tenue mécanique.

La Partie I de ce manuscrit a permis d'élaborer des membranes HPC à l'aide du réticulant (GA) et d'un catalyseur acide (HCl) et d'étudier leur préparation, de la formulation du collodion jusqu'à leurs performances de filtration.

Le Chapitre 3 s'est focalisé sur l'étude de la méthode de préparation du collodion par un suivi rhéologique afin d'optimiser cette étape du procédé et obtenir un collodion HPC avec une bonne répétabilité et reproductibilité. L'analyse du comportement rhéologique du collodion a permis d'adapter la formulation ainsi que la méthode de préparation pour atteindre l'objectif fixé. Les résultats ont également démontré une bonne stabilité du comportement rhéologique sur une durée de sept jours.

L'élaboration de deux géométries de membranes en HPC ont été étudiées par la suite : une membrane plane (Chapitre 4) et une membrane fibre creuse (Chapitre 6).

Dans le Chapitre 4, l'élaboration de membranes planes à base de HPC a été étudiée afin d'identifier et de contrôler les différents paramètres influençant la morphologie et l'intégrité structurelle de la membrane. La cinétique d'évaporation du solvant eau (en convection naturelle et convection forcée) a été étudiée ; il a été mis en avant le couplage fort qui existe entre la réaction de réticulation et la cinétique d'évaporation. Une forte évaporation avec l'aide d'une convection forcée entraîne une meilleure réticulation des chaînes de polymère. Les membranes obtenues présentent une bonne intégrité structurelle ainsi qu'une bonne stabilité en contact direct avec son solvant eau après élaboration.

Le Chapitre 5 regroupe les résultats des performances en filtration des membranes obtenues. Seulement une partie des membranes ont montré une perméabilité alors que d'autres sont non perméables. Une grande variabilité de perméabilité a été mesurée, indiquant une non répétabilité des performances en filtration malgré le protocole d'élaboration établi. Les membranes obtenues présentent également un comportement en filtration spécifique avec une pression dite "levier" nécessaire avant d'obtenir une "pseudo" perméabilité $L_p = 17.2 - 59.3 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ dans la gamme de pression $P = 2 - 3.5 \text{ bar}$. Un traitement thermique à l'eau des membranes a permis d'améliorer la perméabilité de certaines membranes.

Le Chapitre 6 est consacré à l'étude de la faisabilité d'une membrane fibre creuse à partir d'un collodion HPC. Cette étape représente un verrou technique important car les procédés d'extrusions classiques utilisent une méthode de séparation NIPS. Une séparation de phase par TIPS implique de mettre en place un système innovant avec un régulateur de température efficace pour atteindre une température de séparation de phase (LCST) rapidement. Une fibre a pu être obtenue avec succès mais l'intégrité structurelle de cette dernière n'a pas pu être maintenue. Dans ce procédé, la séparation de phase et la réaction de réticulation ont des cinétiques de solidification bien plus lentes que lors de l'utilisation d'un bain de coagulation, ce qui entraîne une perte de la structure fibre creuse souhaitée.

Le procédé d'élaboration de membranes en HPC par réticulation avec le GA en milieu acide n'a pas permis de répondre pleinement aux objectifs fixés de fiabilisation du protocole

d'élaboration et de performances des membranes. Une nouvelle voie d'élaboration des membranes en HPC est donc envisagée dans la Partie II de ce manuscrit et portera sur l'utilisation d'un nouveau réticulant, le poly(éthylène glycol) diglycidyl éther (PEGDE), et d'un catalyseur basique.

Deuxième partie

Elaboration par voie basique

Réticulation du HPC par voie basique

7.1	Choix du réticulant	102
7.2	Calcul du rapport stoechiométrique	102
7.3	Formulation et élaboration	103
7.3.1	Protocole de préparation d'un collodion HPC-NaOH-PEGDE	103
7.3.2	Etude du système HPC - NaOH - eau : Modification de la température de séparation de phase (LCST)	104
7.4	Séparation de phase - LCST et taille de structure	105
7.4.1	Etude du système HPC-NaOH	105
7.4.2	Etude du système HPC-PEGDE	106
7.5	Etude de la réticulation du système HPC-NaOH-PEGDE	106
7.5.1	Efficacité de la réticulation	107
7.5.2	LCST et loi de croissance	108

La première partie de ce manuscrit a montré les limites atteintes dans le cas de la réticulation pour le glutaraldehyde en milieu acide. Une autre formulation plus prometteuse utilisant un réticulant avec des groupements époxy sera présentée dans cette deuxième partie. La réaction de réticulation entre les groupements -OH du HPC et les groupements époxy s'opère en milieu basique et sera appelée réticulation par voie basique dans la suite du manuscrit.

Ce chapitre est donc dédié à l'étude et à la mise au point d'une formulation d'un collodion à base de HPC en milieu basique en présence d'un réticulant avec des groupements époxy. Afin d'arriver à un collodion utilisable dans un procédé d'élaboration, plusieurs points clés doivent être étudiés. Avant tout, il faut déterminer l'influence du milieu basique sur la LCST du HPC. Ensuite, choisir un réticulant efficace et adapté au système. Enfin, étudier la dynamique de séparation de phase dans le but d'évaluer l'influence du milieu basique sur la taille des structures obtenues par TIPS-LCST.

7.1 Choix du réticulant

Les réticulants possédant un groupement époxy sont couramment utilisés en milieu basique [111][112][113]. L'un des plus utilisés est l'épichlorohydrine (ECH) [114]. Cependant, l'ECH fait partie des réticulants extrêmement nocifs pour l'environnement et l'utilisateur. Une alternative à l'ECH est un diglycidyl ether, composé d'une chaîne de polymère avec un groupement époxy à chaque extrémité. Le polymère peut être soit un poly(propylène glycol) (poly(propylène glycol) diglycidyl ether - PPGDE), soit un poly(éthylène glycol) (poly(éthylène glycol) diglycidyl ether - PEGDE) [115][116] (cf. Figure 7.1). La non toxicité du PEGDE et la chaîne centrale d'éthylène glycol qui le rend soluble dans l'eau font de ce composé un excellent choix de réticulant. La réaction de réticulation des groupements époxy et des groupements -OH du HPC ne peut avoir lieu qu'en milieu basique ; le choix s'est donc porté sur la soude (NaOH), une base forte garantissant l'efficacité de la réaction.

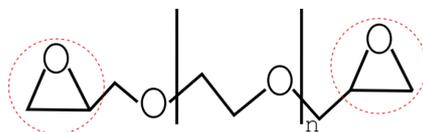


FIGURE 7.1 – Structure chimique du poly(éthylène glycol) diglycidyl ether - PEGDE. La chaîne centrale est constituée d'un PEG et les extrémités (cercle rouge) de groupements époxy

7.2 Calcul du rapport stoechiométrique

La concentration massique du HPC est maintenue à la même valeur que l'étude en voie acide, soit 20 wt%. La masse totale du collodion utilisée pour chaque préparation est fixée à 100.0 g. Pour une concentration massique en polymère de 20 wt%, 20.0 g de HPC seront utilisés. Le Tableau 7.1 regroupe quelques valeurs utiles pour le système basique à partir des calculs de rapport stoechiométrique présentés dans le Chapitre 3.4.2.

masse molaire cellobiose	$M_{\text{cellobiose}} = 780.8 \text{ g.mol}^{-1}$
pontage -OH par réticulant	$l_{\text{OH}} = 2$
mole de HPC	$n_{\text{HPC}} = 25.6 \cdot 10^{-3}$

TABLE 7.1 – Valeurs obtenues via le calcul du rapport stoechiométrique pour le HPC

La masse des autres composants sera définie en fonction du nombre de pontage -OH par cellobiose (r_{OH}) souhaité, suivant la relation exposée au Chapitre 3.4.2 :

$$r_{\text{OH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{n_{\text{HPC}} \times M_{\text{NaOH}}} \quad (7.1)$$

r_{OH}	1	2	3	4	5	6
quantité de NaOH (<i>g</i>)	~ 1	~ 2	~ 3	~ 4	~ 5	~ 6
quantité de PEGDE (<i>g</i>)	12.8	25.6	38.3	51.1	63.9	78.7

TABLE 7.2 – Tableau regroupant la quantité de NaOH et de PEGDE pour différentes valeurs du nombre de pontage r_{OH}

Le Tableau 7.2 représente la quantité nécessaire de NaOH et de PEGDE en fonction du nombre de pontage des groupements -OH (r_{OH}) par cellobiose. Les résultats montrent que pour $r_{\text{OH}} \geq 2$, la quantité de réticulant dépasse la quantité de polymère utilisée. Le nombre de pontage est donc fixé à $r_{\text{OH}} = 1$, soit une masse de 1 *g* de NaOH pour une masse totale de 100 *g* (1 *wt%*). La quantité de PEGDE est alors fixée à 15.0 *g* pour une formulation contenant 1 *wt%* de NaOH, en prenant un léger excès afin de garantir une réticulation plus efficace.

Cette concentration représente un compromis entre une amélioration de la cinétique de réticulation et la limitation de la quantité d'additifs par rapport à la masse de polymère. La formulation finale étant établie (cf. Tableau 7.3), la méthode de préparation du collodion fait donc l'objet de la suite de l'étude.

polymère	HPC	20.0 <i>wt%</i>
réticulant	PEGDE	15.0 <i>wt%</i>
catalyseur	NaOH	1.0 <i>wt%</i>
solvant	eau	64.0 <i>wt%</i>

TABLE 7.3 – Formulation choisie pour le collodion HPC en milieu basique

7.3 Formulation et élaboration

Les quantités de polymère (HPC) et catalyseur (NaOH) étant fixées, il est maintenant important de s'intéresser aux autres aspects de la préparation du collodion : le choix du réticulant, la quantité nécessaire et l'efficacité de ce dernier. Tous ces paramètres conditionnent le futur protocole de préparation de la membrane HPC en milieu basique.

7.3.1 Protocole de préparation d'un collodion HPC-NaOH-PEGDE

Les pastilles de NaOH (1 *wt%*) sont dans un premier temps solubilisées dans de l'eau ultrapure (64 *wt%*) sous agitation mécanique à 250 *tpm* pendant 15 *min* à température ambiante (20 – 25°C). Le HPC (20 *wt%*) est ensuite ajouté sous agitation mécanique. Le collodion est maintenu sous agitation à 250 *tpm* pour une durée de 1h00. Après l'agitation, le collodion est laissé au repos à une température de 4°C pendant 24h00 afin d'assurer le dégazage complet du système avant son utilisation. Le PEGDE (15 *wt%*) est ajouté en

dernier, dans le but d'éviter la solidification du système. La vitesse d'agitation est réglée à 36 *tpm* pour limiter la présence de bulles d'airs.

7.3.2 Etude du système HPC - NaOH - eau : Modification de la température de séparation de phase (LCST)

La LCST du collodion est un point essentiel dans le procédé d'élaboration membranaire par TIPS. Elle peut être influencée par chaque composant de la formulation. Afin de déterminer cette LCST, plusieurs échantillons ont donc été préparés afin de tester une gamme de concentration massique de NaOH allant de 1.0 *wt%* à 3.7 *wt%*. Les mesures ont été effectuées avec un microscope à contraste de phase. La Figure 7.2 représente un exemple d'une série d'images avec différentes températures de mesures allant de 12.0°C à 18.3°C (l'exemple est donné ici pour une concentration en NaOH à 3 *wt%*).

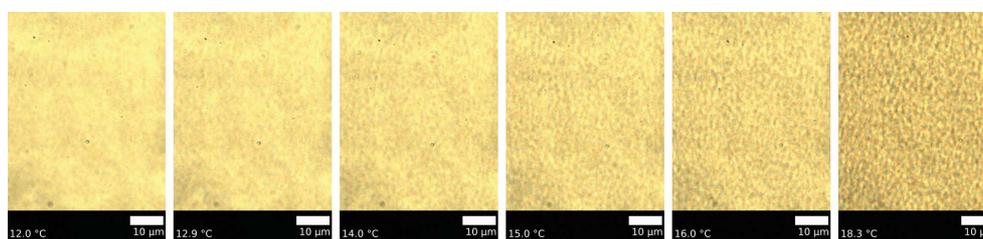


FIGURE 7.2 – Images obtenues par microscopie à contraste de phase pour une concentration en NaOH de 3 *wt%* sur une gamme de température de 12.0 – 18.3°C avec une rampe de 2°C.min⁻¹. Une séparation de phase est observée à ~ 15°C

Une première analyse qualitative des images permet d'obtenir une indication la température de séparation de phase (LCST) du système. Pour une gamme de température de 12.0 – 12.9°C, l'image est identique; le système est alors homogène. A partir de 15.0°C, une structure liée au phénomène de décomposition spinodale est observée tout au long de la montée en température. Cette analyse qualitative est effectuée pour toute la gamme de concentration en NaOH étudiée [1 – 3.7 *wt%*]. La LCST du système HPC - NaOH - eau peut ainsi être déterminée pour les différentes concentrations en NaOH (cf. Figure 7.3).

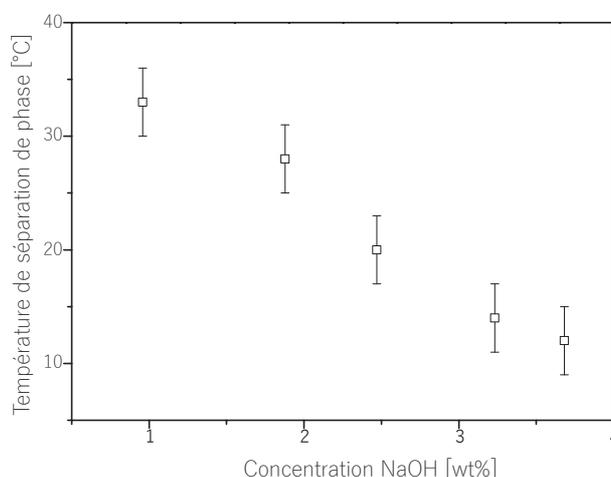


FIGURE 7.3 – LCST pour un système HPC (20 *wt%*) - eau - NaOH dans une gamme de concentration en NaOH de 1 – 3.7 *wt%*

La température de séparation de phase (LCST) initialement à 38°C (pour un système HPC [20 wt%] - eau), diminue de façon constante avec des ajouts croissants de NaOH. Pour une concentration en NaOH comprise entre 1.0 – 3.7 wt%, la LCST passe de $32 \pm 2^{\circ}\text{C}$ à $11 \pm 2^{\circ}\text{C}$. La solubilité du HPC dépend en grande partie des groupements -OH. En milieu basique, les groupements -OH sont partiellement déprotonés, augmentant la force ionique en induisant une diminution de la LCST. La LCST est choisie supérieure à la température ambiante ($T_{\text{amb}} = 20 - 25^{\circ}\text{C}$) pour faciliter la préparation du collodion en s'affranchissant de l'utilisation d'un système de régulation de la température. La concentration de NaOH a donc été fixée à 1 wt%, c'est à dire une LCST à $32 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

7.4 Séparation de phase - LCST et taille de structure

La cinétique de croissance des structures peut être observée via la microscopie à contraste de phase, couplée à un traitement d'image par Transformée de Fourier (FFT).

7.4.1 Etude du système HPC-NaOH

L'évolution de la taille des structures pour un système composé de HPC (20 wt%) et de NaOH (1 wt%) est présentée Figure 7.4.

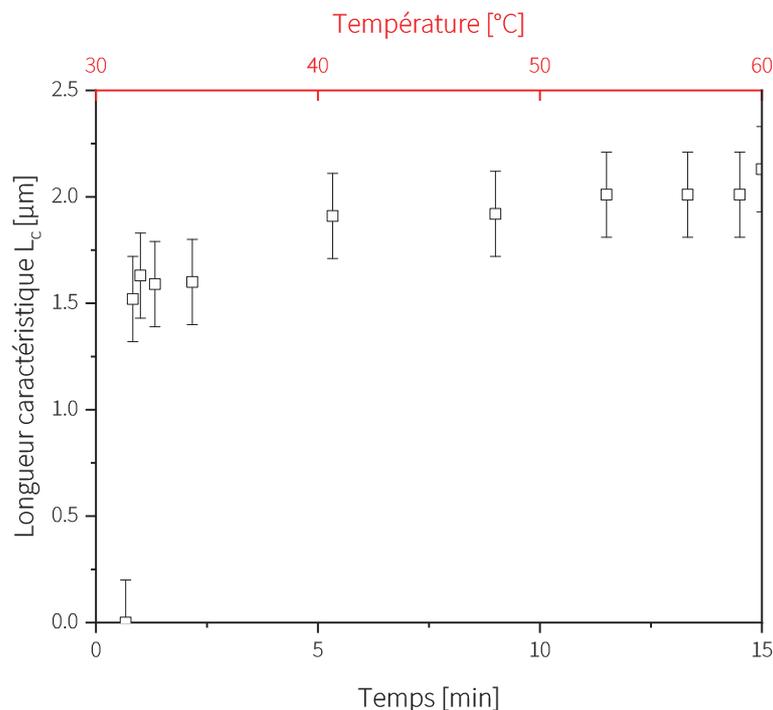


FIGURE 7.4 – Longueur caractéristique L_c en fonction du temps et de la température du système HPC - NaOH obtenue par microscopie à contraste de phase

Les mesures ont été effectuées sur la gamme de température $T = 30.0 - 60.0^{\circ}\text{C}$ avec une rampe de $+2.0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Pour $T < 32.0^{\circ}\text{C}$, la solution est homogène. De 32.0°C à 42.6°C , la longueur caractéristique augmente progressivement de $L_c = 1.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ à $L_c = 1.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$, se stabilisant jusqu'à une température de 60.0°C .

La LCST initialement mesurée à 38.0°C est décalée à $T = 32.0^{\circ}\text{C}$ validant les premières mesures obtenues pour une concentration en NaOH de $1 \text{ wt}\%$ (cf. Figure 7.3). Cependant, la taille des structures en milieu basique ($L_c = 1.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$) est inférieure à celles observées en milieu acide ($L_c = 6 \pm 1 \mu\text{m}$: Chapitre 1.4.2 - Figure 1.20). La soude (NaOH) modifie donc à la fois la taille des structures obtenues par séparation de phase ainsi que la LCST.

7.4.2 Etude du système HPC-PEGDE

L'évolution de la taille des structures pour un système composé du HPC ($20 \text{ wt}\%$) et du PEGDE ($15 \text{ wt}\%$) est étudiée dans un second temps (cf. Figure 7.5). La rampe de température utilisée est de $2.0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

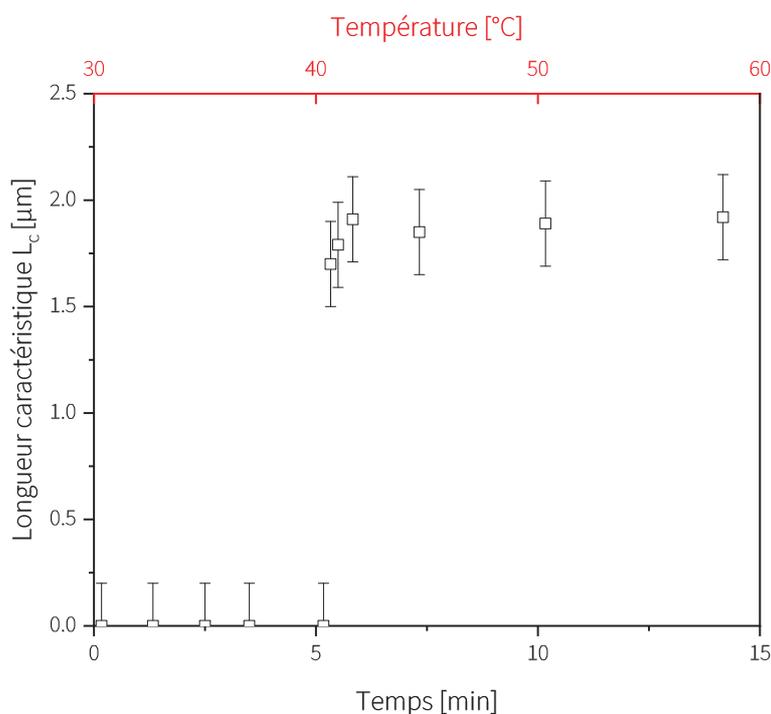


FIGURE 7.5 – Longueur caractéristique L_c en fonction du temps et de la température du système HPC - PEGDE obtenue par microscopie à contraste de phase

La LCST est moins influencée par le PEGDE que par le NaOH, la température de séparation de phase est de $T = 40.3^{\circ}\text{C}$. Le PEGDE augmente la LCST de 2.3°C contrairement au système avec NaOH pour laquelle elle diminue. La longueur caractéristique L_c tend rapidement (moins de 2 min dans la gamme de temps de 5 min à 7 min) vers une longueur constante de $L_c = 1.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$. La taille finale des structures pour ce système (HPC - PEGDE) est similaire à celles obtenues précédemment pour le système HPC - NaOH. Le PEGDE apporte peu de modifications sur la LCST du HPC mais sa contribution sur la modification de la taille des structures est proche de celle du NaOH.

7.5 Etude de la réticulation du système HPC-NaOH-PEGDE

La réaction de réticulation, en fonction de sa cinétique, peut perturber le procédé de préparation du collodion. Il est alors important de déterminer cette cinétique de réticula-

tion par un suivi du comportement rhéologique afin d'adapter le protocole de préparation en conséquence. La réaction de réticulation peut également influencer la cinétique de croissance des structures et modifier la LCST.

7.5.1 Efficacité de la réticulation

Un suivi des modules élastique G' et visqueux G'' est effectué dans le but de suivre la cinétique de réticulation. Les résultats obtenus sont présentés Figure 7.6 :

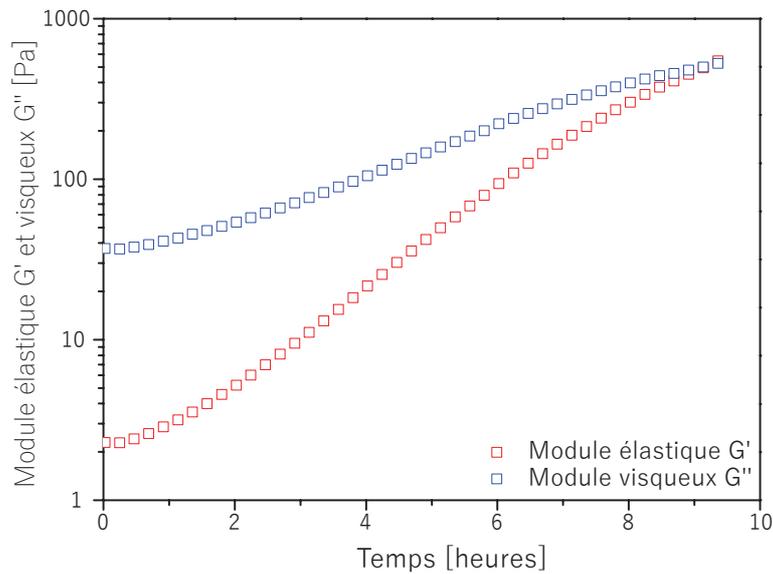


FIGURE 7.6 – Module G' et G'' en fonction du temps pour une formulation contenant le polymère, le catalyseur et le réticulant. Paramètres de mesure : déformation de $\gamma = 50\%$, fréquence angulaire de $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$

Les modules G' et G'' évoluent au cours du temps, contrairement à ce qui avait été observé pour la formulation en milieu acide (Chapitre 4.1 - Figure 4.2). La valeur du module G' augmente progressivement jusqu'au croisement du module G'' à $G' = 500 \pm 10 \text{ Pa}$ après 9h00 de mesure. La solidification du collodion a lieu dans un système fermé et pour un temps inférieur à 24h00. La réaction de réticulation avec les groupements époxy présente donc une meilleure efficacité que la formulation utilisant des groupements aldehyde. La géométrie de la chaîne de PEGDE permet plus de liberté stérique au niveau du pontage avec les groupements $-O^-$ du HPC. La cinétique de solidification du collodion étant plus rapide, il est alors impossible d'ajouter un deuxième temps de repos au collodion sous peine de solidifier le système avant l'étape d'étalement du collodion.

Une solidification plus rapide du système implique également une interaction plus importante entre le phénomène de séparation de phase et celui de la réticulation. La réticulation peut bloquer totalement ou partiellement la formation des structures obtenues par séparation de phase. Avant de poursuivre l'étude vers un protocole d'élaboration membranaire, il est important de se focaliser sur l'influence de la réticulation sur l'évolution de la taille des structures.

7.5.2 LCST et loi de croissance

Les systèmes HPC - NaOH et HPC - PEGDE ayant été étudiés séparément, le point suivant de cette étude consiste en l'observation de la séparation de phase d'un système comportant l'ensemble des composants nécessaires à la réticulation du système, c'est-à-dire : le polymère (HPC), le catalyseur (NaOH) et le réticulant (PEGDE). Ces mesures ont également été effectuées avec une rampe de température de $2.0^{\circ}C.min^{-1}$.

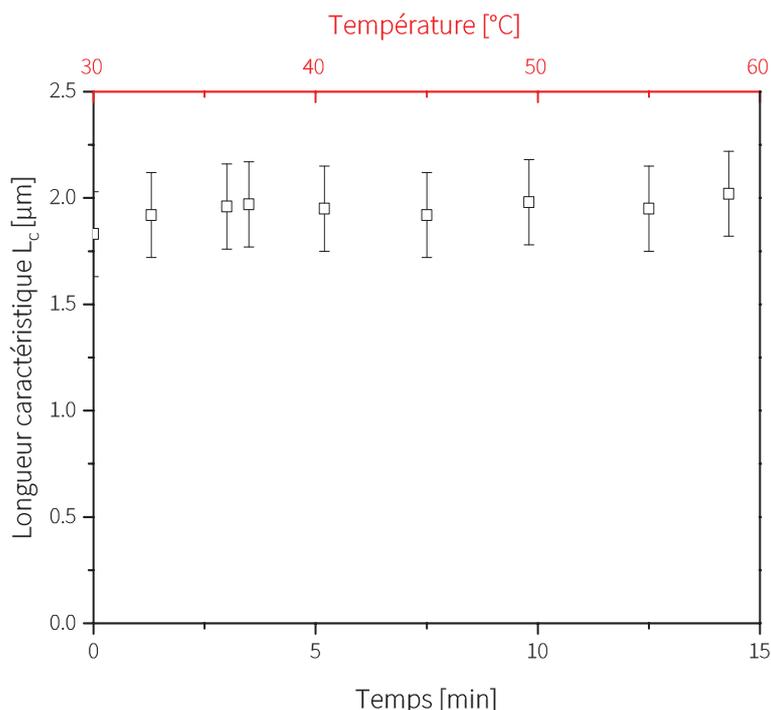


FIGURE 7.7 – Longueur caractéristique L_c en fonction du temps et de la température du système HPC - PEGDE - NaOH obtenue par microscopie à contraste de phase

La LCST est déjà atteinte à partir de $30^{\circ}C$ pour un système regroupant le HPC, le NaOH et le PEGDE. Des mesures qualitatives ont montré qu'à température ambiante, le système HPC - NaOH - PEGDE reste homogène. La longueur caractéristique reste constante ($L_c = 1.9 \pm 0.2 \mu m$) dans la gamme de température étudiée ($30 - 60^{\circ}C$). La LCST s'avère donc majoritairement affectée par la présence de NaOH dans la formulation.

Le phénomène de réticulation ne semble pas perturber la structure obtenue par séparation de phase. La taille des structures est identique à celles des systèmes étudiés précédemment (HPC - NaOH et HPC - PEGDE). Les résultats obtenus lors de cette étude de la séparation de phase valident la formulation mise en place et son application dans un procédé d'élaboration de membranes.

Développement d'un procédé d'élaboration de membranes HPC en milieu basique

8.1	Protocole d'élaboration B1	110
8.1.1	Mesures de stabilité de la masse au cours du temps	110
8.1.2	Protocole B1 : Analyse de la structure par imagerie MEB	111
8.2	Protocole d'élaboration B2	113
8.2.1	Impact du changement de protocole sur la structure membranaire	113
8.2.2	Protocole B2-1 : Bain de coagulation à base de NaOH (10 wt%)	115
8.2.3	Protocole B2-2 : Bain de coagulation à base de NaOH (20 wt%)	117
8.2.4	Protocole B2-3 : Dissociation de l'étape de séparation de phase et de réticulation	119
8.3	Protocole d'élaboration B3	122
8.4	Conclusion	127

Le chapitre précédent a permis de définir la formulation et la préparation d'un collodion à base de HPC en milieu basique. Dans un premier temps, le NaOH (1 wt% par rapport à la masse totale du collodion) et le HPC (20 wt%) sont mélangés puis laissés au repos pour un dégazage complet ; ensuite, le PEGDE (15 wt%) est ajouté sous faible agitation. Cependant, le protocole de préparation du collodion nécessite quelques ajustements techniques : une faible quantité de bulles d'air reste toujours présente dans le collodion avant l'étape d'étalement de la membrane, créant ainsi un paramètre non contrôlé dans la méthode de préparation. L'objectif de ce chapitre est de développer un procédé d'élaboration permettant l'obtention d'une membrane avec des propriétés reproductibles et répétables en filtration à partir de la formulation fixée dans le chapitre précédent (HPC 20 wt% - NaOH 1 wt% - PEGDE 15 wt% - eau 64 wt%).

Dans un premier temps, il est nécessaire de s'intéresser à la faisabilité d'une membrane à partir du collodion préparé avec la formulation en milieu basique. Il faut s'assurer d'obtenir une morphologie poreuse avec un bon maintien de la structure de la membrane. Après la validation de ce premier point, les paramètres du procédé seront optimisés afin d'obtenir des membranes possédant une bonne reproductibilité et répétabilité au niveau des performances en filtration.

Deux protocoles B1 et B2 seront expérimentés : le protocole B1 reprend la méthode de préparation mise en place dans le chapitre précédent, c'est à dire NaOH puis HPC et PEGDE après un temps de dégazage ; le protocole B2 diffère du B1 par une modification de l'ordre d'ajout des composants, soit PEGDE, HPC et NaOH après un temps de dégazage. L'ajout du NaOH comme dernier composant facilite la diffusion de ce dernier dans le collodion car sa masse molaire est inférieure à celle du PEGDE (40 g.mol^{-1} pour le NaOH contre 500 g.mol^{-1} pour le PEGDE).

8.1 Protocole d'élaboration B1

Un collodion obtenu via la méthode de préparation décrite au Chapitre 7 est utilisé pour mettre en place le procédé d'élaboration B1. Le NaOH et le HPC sont mélangés dans un premier temps, puis après 24h00 de repos, le PEGDE est ajouté et mélangé avant l'utilisation du collodion. Le collodion est ensuite étalé sur une plaque en verre à une épaisseur de $250 \mu\text{m}$ et une vitesse de 20 cm.s^{-1} . La membrane subit une étape de chauffe à 60°C durant 10 min sous atmosphère contrôlée ($T = 25^\circ\text{C} : \%RH = 45$). Elle est ensuite laissée au repos pendant 24h00 à température et humidité relative ambiantes avant son immersion dans l'eau de stockage (eau osmosée).

8.1.1 Mesures de stabilité de la masse au cours du temps

Une des premières caractérisations de la membrane est de vérifier son intégrité structurale en mesurant l'évolution de sa masse au cours du temps. La Figure 8.1 représente un suivi du rapport massique de la membrane au cours du temps, soit :

$$R_m = \frac{M(t)}{M_0} \quad (8.1)$$

avec $M(t)$ la masse de la membrane à un temps t après immersion dans un bain d'eau osmosée et M_0 la masse de la membrane sèche.

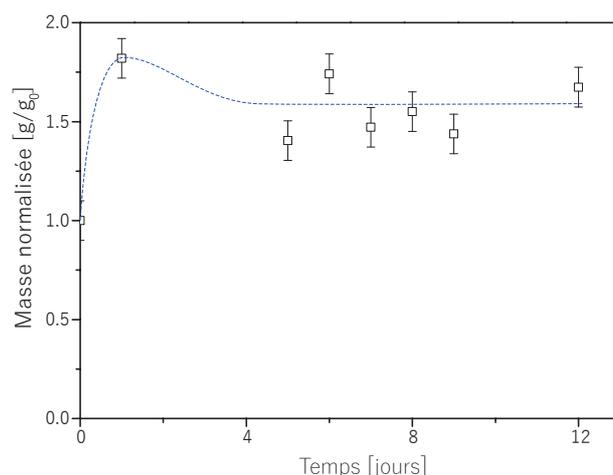


FIGURE 8.1 – Suivi du rapport massique R_m de la membrane en fonction du temps

Le suivi de R_m de la membrane HPC au cours du temps montre une augmentation importante le premier jour. La masse étant normalisée par rapport à la matière sèche, cette augmentation observée est due à l'intrusion de l'eau par solvatation des chaînes de HPC entraînant un gonflement de la structure membranaire. Le rapport passe de $R_m = 1$ (t_0) à $R_m = 1.8 \pm 0.1$ après le premier jour, puis se stabilise au cours du temps à une valeur moyenne de $R_m = 1.5 \pm 0.1$ après 12 jours de mesure. La variation du rapport massique indique un équilibre entre la masse perdue par la membrane (resolubilisation, évacuation des composants en excès) et masse gagnée (gonflement des chaînes de polymère au contact de l'eau). La solidification due à la réticulation conserve donc les chaînes de polymère pontées empêchant la resolubilisation de la structure de la membrane. L'intégrité de la structure membranaire est donc conservée.

8.1.2 Protocole B1 : Analyse de la structure par imagerie MEB

La morphologie de la membrane a été caractérisée par imagerie MEB. Les images obtenues donnent une idée du type de structure créée lors de l'étape d'élaboration. La série de Figures 8.2, 8.3 et 8.4 représente respectivement les images MEB de la surface supérieure, de la section et de la surface inférieure de la membrane élaborée avec le protocole I.

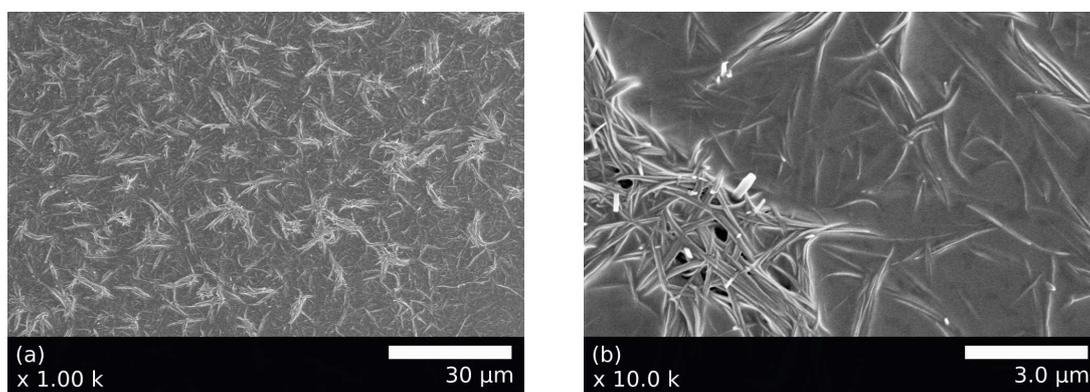


FIGURE 8.2 – Images MEB de la surface supérieure de la membrane HPC à un grossissement de 1.00 k (a) et de 10.0 k (b)

La présence d'une couche sélective "dense" est observée pour la surface supérieure de la membrane. Des structures en forme de filaments sont également observées. Elles font penser à un début de cristallisation. Cela peut provenir d'un résidu de NaOH non consommé par la déprotonation des groupements -OH du HPC. Une poudre blanchâtre est effectivement observée à la surface des membranes après l'étape de stockage. Une mesure qualitative (papier pH) du pH montre une valeur supérieure à 10.

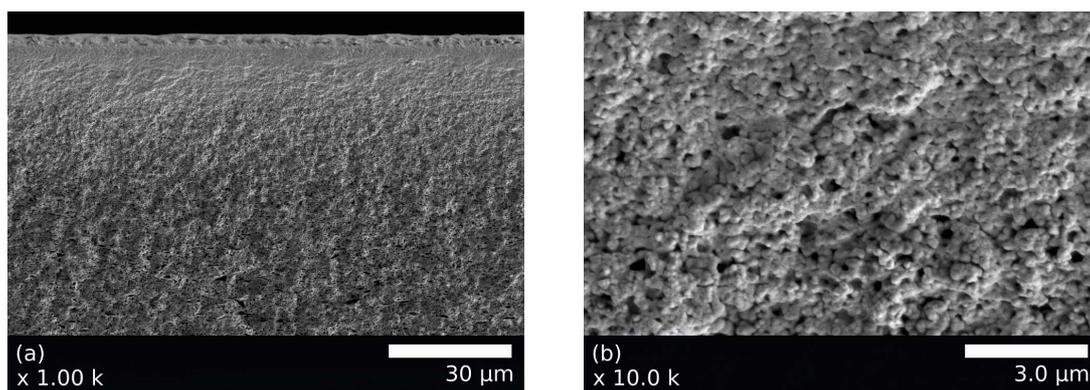


FIGURE 8.3 – Images MEB de la section de la membrane à un grossissement de 1.00 k (a) et de 10.0 k (b); épaisseur mesurée de $e = 82.4 \mu m$

Les images de la section de la membrane HPC montrent une asymétrie de la structure. La section est composée d'une peau puis d'une structure avec un gradient de porosité en fonction de l'épaisseur. Le grossissement de la section (cf. Figure 8.3-b) montre une structure poreuse similaire à un empilement de granules de polymère.

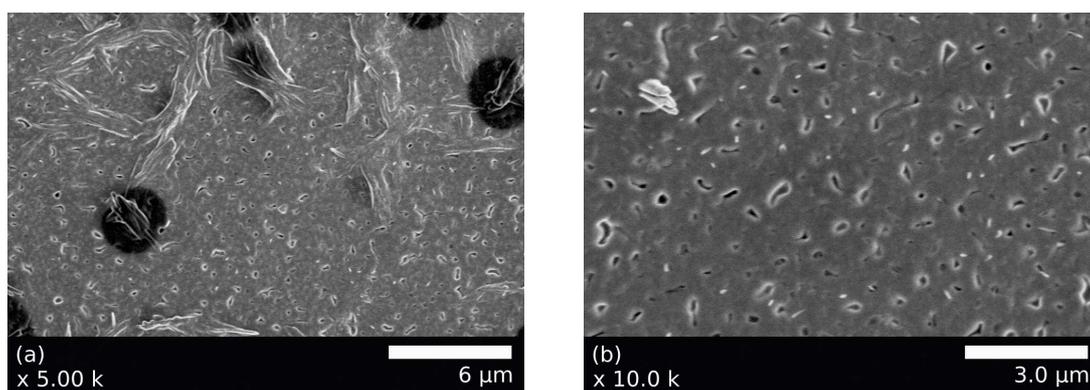


FIGURE 8.4 – Images MEB de la surface inférieure de la membrane à un grossissement de 1.00 k (a) et de 10.0 k (b)

La surface inférieure de la membrane HPC est similaire à la surface supérieure. Néanmoins, cette dernière possède une structure avec une porosité plus importante. Les filaments observés sur la surface supérieure sont beaucoup moins présents ici.

La méthode mise au point pour la préparation des membranes permet d'obtenir une membrane avec une structure poreuse. Cependant, la différence de cinétique de réticulation demande quelques modifications du protocole. En effet, le protocole actuel se base sur celui utilisé pour l'élaboration en milieu acide. La cinétique de réticulation étant plus rapide avec

le système, en milieu basique, le dégazage du collodion est impossible. Le collodion utilisé avant l'étalement n'est donc pas totalement dégazé et des bulles d'air restent présentes dans la membrane. Bien que la membrane possède une structure poreuse, les bulles d'air laissent place à des cavités de façon aléatoire et non homogènes. Deux voies majeures d'élaboration membranaire sont donc possibles.

La première possibilité est d'adapter une méthode classiquement utilisée en industrie pour l'élaboration de membranes polymères : le bain de coagulation. En modifiant l'ordre d'ajout des composants, c'est-à-dire préparer le polymère et le réticulant dans un premier temps, le catalyseur (NaOH) pourra être ajouté via un bain de coagulation. Cette modification présente l'avantage d'avoir des molécules de faible taille dans le bain de coagulation, favorisant ainsi leur diffusion dans la membrane immergée. Un bain de NaOH représente également un gain économique par rapport à un bain de réticulant. Cette méthode semble la plus adaptée et la mise en oeuvre à une échelle industrielle aisée comme précisé précédemment.

La deuxième possibilité est d'éviter l'apparition de bulles d'air à l'étape de mélange du dernier composant avant étalement de la membrane. Pour cela, un système de mélangeur statique peut être utilisé, limitant grandement la présence de bulles d'air dans le système au moment de la préparation. Cette technologie est couramment utilisée dans le cas des résines époxy.

8.2 Protocole d'élaboration B2

Plusieurs expérimentations préliminaires sont nécessaires avant d'envisager l'utilisation d'un procédé faisant intervenir un bain de coagulation. Dans un premier temps, il faut déterminer l'impact de la modification de la préparation du collodion sur la morphologie de la membrane. Les expérimentations faisant intervenir un bain de coagulation de NaOH ne peuvent être envisagées qu'après la validation de l'influence de la modification de la méthode de préparation du collodion.

8.2.1 Impact du changement de protocole sur la structure membranaire

Dans un premier temps, le NaOH est ajouté dans la formulation comme dernier composant. Cette étape permet de valider l'approche du protocole par bain de coagulation.

Le HPC et le PEGDE sont d'abord mélangés puis le collodion est mis au repos pendant 24h00 pour dégazage, le NaOH est ensuite ajouté avant l'étape d'étalement de la membrane. L'étape d'élaboration est identique au protocole d'élaboration B1 ; la membrane est étalée à épaisseur et vitesse fixe, puis chauffée pour la séparation de phase et laissée au repos avant l'immersion dans l'eau de stockage.

Mesures de stabilité de la masse au cours du temps

Le suivi du rapport massique R_m au cours du temps de la membrane élaborée avec le protocole B2 est présenté en Figure 8.5. Les mesures du rapport massique R_m en fonction du temps montrent une variation de masse similaire au protocole B1. La membrane subit une augmentation du rapport massique R_m dans les premiers jours puis se stabilise autour de $R_m = 1.7 \pm 0.1$.

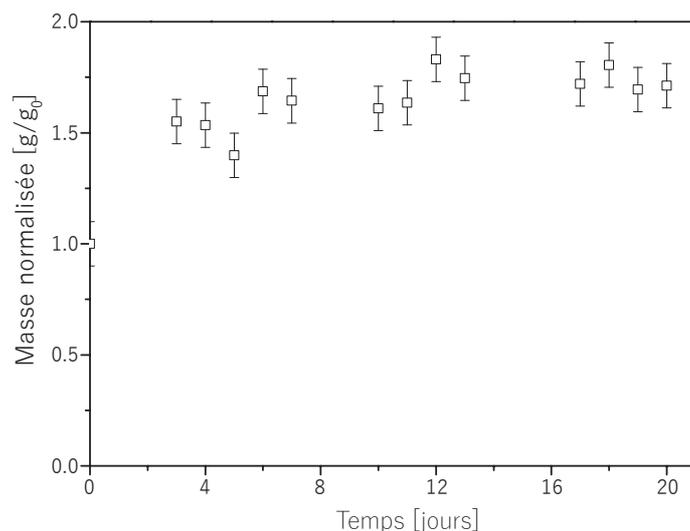


FIGURE 8.5 – Suivi du rapport massique R_m de la membrane en fonction du temps

Une augmentation du rapport massique peut indiquer un nombre de pontage moins important permettant une meilleure flexibilité des chaînes de polymère. Cela augmente la quantité de solvant que la membrane peut absorber avant sa saturation. Malgré cette augmentation, R_m peut être considéré comme constant sur une durée de 20 jours prouvant ainsi une bonne intégrité de la structure membranaire.

Protocole B2 : Analyse de la structure par imagerie MEB

La morphologie de la membrane est observée par imagerie MEB. La Figure 8.6 présente les surfaces supérieure et inférieure de la membrane étudiée et la Figure 8.7 la section.

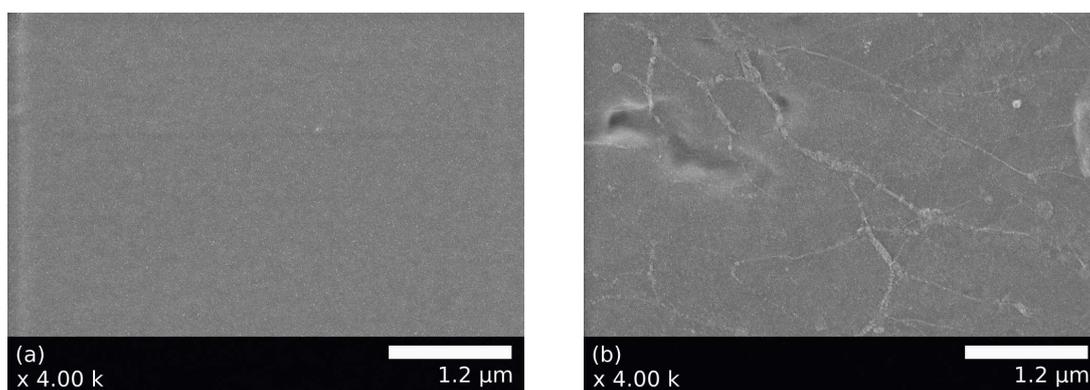


FIGURE 8.6 – Images MEB de la surface supérieure (a) et inférieure (b) de la membrane pour un grossissement de 4.00 k

Les images MEB des surfaces supérieure et inférieure de la membrane montrent une couche sélective "dense". Les filaments observés précédemment (B1) ne sont pas présents dans ce cas. En inversant l'ordre d'ajout du NaOH et du PEGDE, le temps de contact du NaOH avec le HPC et le PEGDE se trouve réduit. Il est possible que le NaOH n'ait pas le temps de se régénérer comme dans la préparation B1 ce qui explique l'absence de filaments avec la préparation B2.

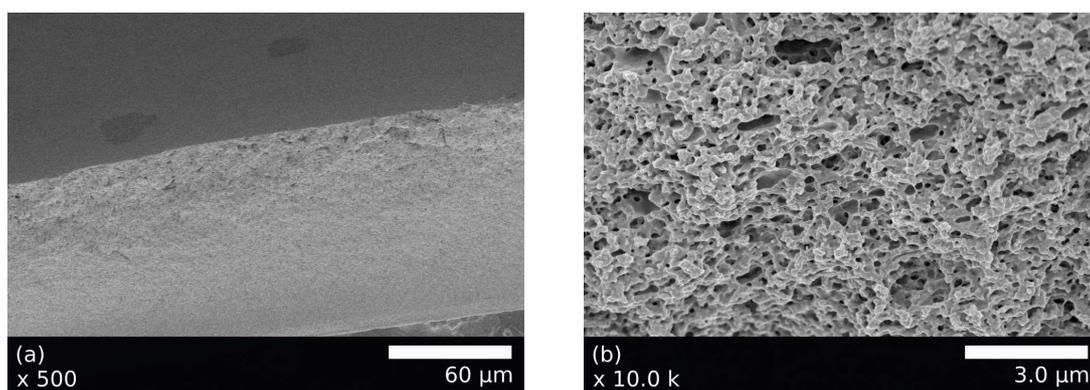


FIGURE 8.7 – Section de la membrane; épaisseur : 106.0 μm

La présence d'une structure poreuse est observée au niveau de la section de la membrane. Cette dernière présente une structure de type alvéolaire, ce qui diffère de la structure d'empilement de grain observée dans le cas des membranes élaborées à partir du protocole B1. Néanmoins, la structure poreuse et l'intégrité de la membrane indiquent que l'ordre d'ajout du catalyseur modifie peu les propriétés étudiées de la membrane. L'obtention d'une membrane poreuse via le procédé d'élaboration B2 est donc envisageable. La validation de ce protocole permet donc de mettre en place un procédé d'élaboration de membrane par une immersion dans un bain de coagulation à base de NaOH.

8.2.2 Protocole B2-1 : Bain de coagulation à base de NaOH (10 wt%)

Le collodion est donc préparé suivant un protocole B2-1 prenant en compte une étape de bain de coagulation. Dans un premier temps, le HPC (20 wt%) et le PEGDE (15 wt%) sont mélangés par agitation mécanique pendant 1h00. Le collodion est ensuite laissé au repos pour un dégazage pendant 24h00. Le collodion ainsi obtenu ne présente aucune bulle d'air. Ce dernier est étalé sur une plaque en verre à une vitesse de 20 cm.s^{-1} puis immergé dans un bain de coagulation de NaOH à une concentration de 10 wt% et une température de 50°C . Un bain de coagulation à une concentration aussi élevée favorise la diffusion du NaOH dans la solution de polymère. La température du bain est supérieure à la LCST, permettant ainsi d'initier la séparation de phase du système et d'empêcher la solubilisation du collodion dans le bain.

Les premières expérimentations ont montré que l'intégrité de la structure membranaire n'était pas maintenue si le temps de contact avec le bain est trop court (cf. Tab 8.1).

Temps d'immersion (NaOH)	maintien de la morphologie et de la structure
30 min	Solubilisation après 3 jours
1h00	Solubilisation après 8 jours
2h30	Solubilisation après 14 jours
8h00	Structure membranaire présente après 25 jours

TABLE 8.1 – Stabilité au cours du temps d'une membrane HPC préparée par bain de coagulation pour différents temps de contact

Pour un temps compris entre 30 min et 2h30, la membrane obtenue se fragilise progressivement et finit par se re-solubiliser complètement. Une intégrité structurelle assurant une tenue mécanique suffisante n'est observée qu'à partir d'un temps d'immersion de 8h00 dans le bain de coagulation de NaOH. La séparation de phase crée une phase pauvre et une phase riche en polymère ; la membrane présente donc une concentration en polymère élevée ne facilitant pas la diffusion du NaOH. Un temps de 8h00 est donc nécessaire à la diffusion du NaOH dans toute la structure de la membrane afin de créer le pontage entre les chaînes de polymère de HPC. Le suivi de l'évolution du rapport massique de la membrane au cours du temps est présenté Figure 8.8.

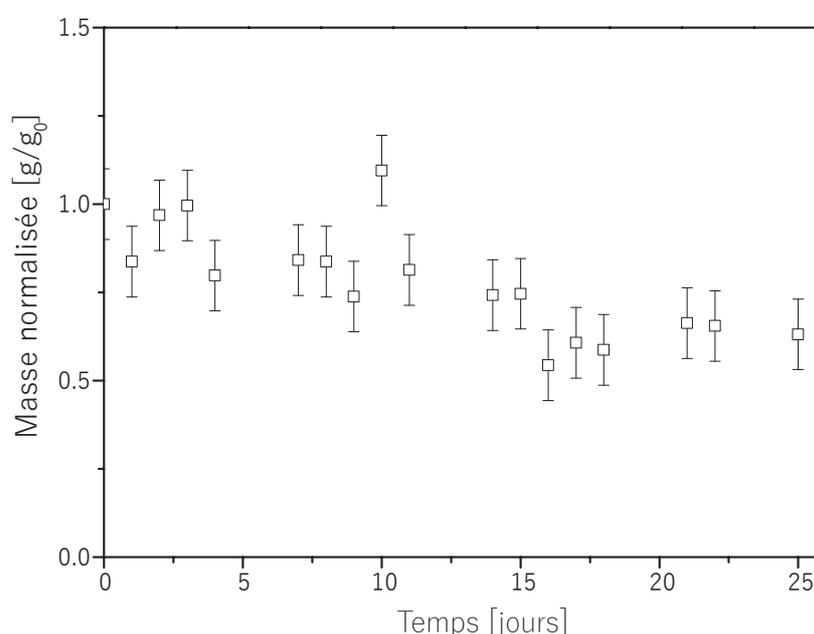


FIGURE 8.8 – Masse normalisée en fonction du temps. Membrane immergée dans un bain de NaOH (10 wt%) durant 8h00

Bien que la structure membranaire semble se maintenir, le rapport massique diminue au cours du temps ; il passe de $R_m = 1$ à $R_m = 0.6 \pm 0.1$ après 25 jours. Cela représente une perte de 40% de la masse membranaire initiale. Le rapport massique se stabilise à partir de 16 jours de contact dans l'eau. Ce résultat met en évidence une réticulation permettant une solidification partielle de la structure membranaire. Les chaînes non pontées se re-solubilisent au contact du solvant (eau).

8.2.3 Protocole B2-2 : Bain de coagulation à base de NaOH (20 wt%)

Une augmentation de la concentration en NaOH du bain de coagulation est envisagée afin d'améliorer l'efficacité de la solidification. Une concentration plus élevée peut aider à augmenter la cinétique de diffusion du NaOH dans la membrane et améliorer le pontage des chaînes. Le nouveau protocole B2-2 utilise donc un bain de coagulation de NaOH concentré à 20 wt%. La Figure 8.9 montre le rapport massique de la membrane ainsi élaborée au cours du temps.

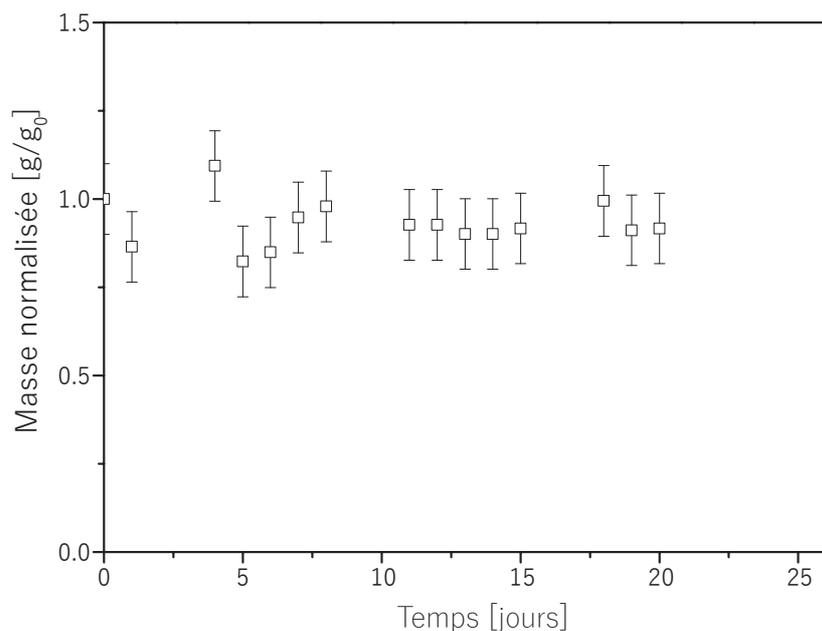


FIGURE 8.9 – Masse normalisée en fonction du temps. Membrane immergée dans un bain de NaOH (20 wt%) durant 8h00

En passant à un bain de coagulation avec une concentration de 20 wt% en NaOH, la diminution du rapport massique au cours du temps est beaucoup moins marquée. La valeur du R_m se stabilise à $R_m = 0.9 \pm 0.1$, et reste constante sur une durée de 20 jours. La membrane immergée dans un bain de coagulation à 20 wt% en NaOH pendant une durée de 8h00 montre une intégrité structurelle et une stabilité du rapport massique au cours du temps.

La prochaine étape consiste à observer la structure obtenue avec ce procédé. Le bain de coagulation couple le phénomène de réticulation et de séparation de phase. Une concentration aussi élevée en NaOH devrait accélérer la cinétique de réticulation, le gradient de concentration entre le bain et la solution de polymère étant plus élevé, la cinétique de transfert sera donc plus importante. Cependant, une cinétique de réticulation plus importante peut affecter la formation des structures via séparation de phase. Une accélération de la réaction de réticulation entraîne un pontage plus rapide entre les chaînes de polymère et le réticulant. Les phénomènes de réticulation et de séparation de phase sont donc en compétition. Si la réaction de réticulation est plus rapide, cela diminuera drastiquement la mobilité des chaînes de polymère entraînant un blocage de la séparation de phase. Dans le cas contraire, la séparation de phase s'effectue créant une structure avec une porosité

puis la réticulation fige la structure obtenue.

Analyse de la structure par imagerie MEB

La Figure 8.10 montre les images obtenues par MEB de la surface supérieure d'une membrane obtenue par un procédé faisant intervenir un bain de coagulation à une concentration en NaOH de 20 wt%.

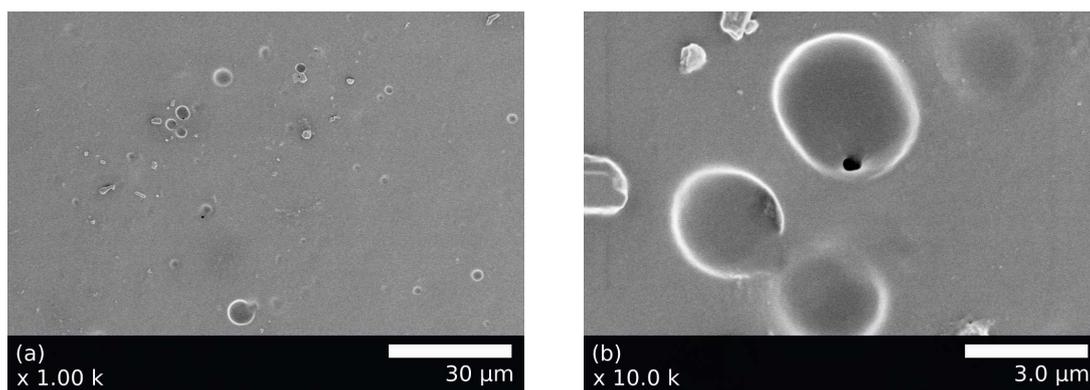


FIGURE 8.10 – Images MEB de la surface supérieure de la membrane à un grossissement de 1.00 k (a) et de 10.0 k (b)

Une couche "dense" est observée aussi bien à la surface supérieure qu'à la surface inférieure de la membrane. Une couche "dense" est généralement observée dans des procédés d'élaboration faisant intervenir une étape de séchage, cependant, un procédé avec immersion dans un bain de coagulation ne devrait pas produire une telle morphologie. Il est possible que la vitesse du phénomène de réticulation soit plus importante que celui de la séparation de phase. Si la mobilité des chaînes est grandement réduite, cela peut perturber la séparation de phase et réduire la mobilité des chaînes. Une observation de la section de la membrane ainsi obtenue (cf. Figure 8.11) aide à valider cette hypothèse.

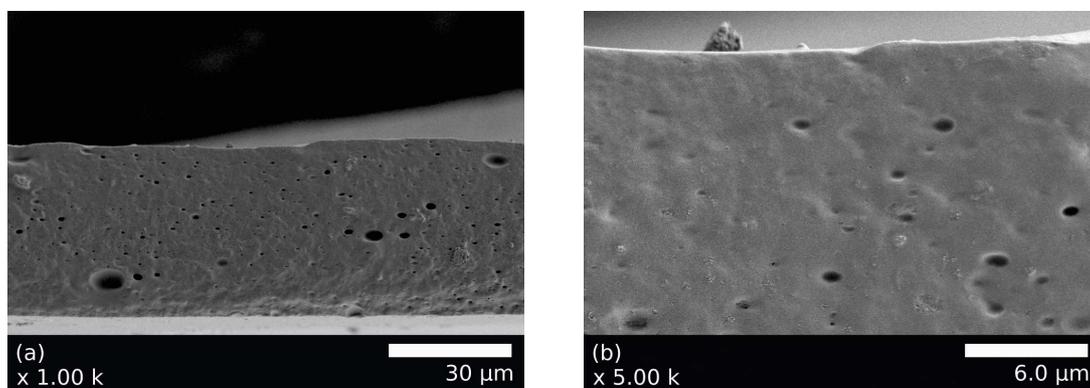


FIGURE 8.11 – Images MEB de la section de la membrane à un grossissement de 1.00 k (a) et de 5.00 k (b); épaisseur mesurée : $e = 41.7 \mu m$

Les images MEB de la section de la membrane montrent également une structure

présentant une faible porosité. La membrane obtenue est donc considérée comme dense. La vitesse de la réaction de réticulation en utilisant ce procédé est beaucoup plus rapide que celle de la séparation de phase ; la mobilité des chaînes de polymère se retrouve fortement réduite par le pontage du réticulant et résulte donc sur une incapacité à former une phase riche et une phase pauvre en polymère bloquant ainsi la séparation de phase et de ce fait, la formation d'une structure poreuse. Bien que le bain de coagulation soit une méthode classique, l'ajout d'une réaction de réticulation est peu commun. Une autre approche est donc envisagée afin de pallier cette difficulté. Une tentative de dissociation des phénomènes de séparation de phase et de réticulation est donc envisagée.

8.2.4 Protocole B2-3 : Dissociation de l'étape de séparation de phase et de réticulation

La réaction de réticulation et la séparation de phase ont toutes deux lieu lors de l'immersion de la membrane en formation dans le bain de coagulation. La mise en place de deux bains de coagulation peut permettre de dissocier les deux phénomènes.

Bain de séparation de phase

Le premier bain de coagulation est consacré à la séparation de phase. Il est constitué d'eau à $50^{\circ}C$ agissant comme un non solvant ($T > LCST$). Il est important d'initier la séparation de phase avant la réticulation, cela permet d'obtenir la structure poreuse avant la diminution de la mobilité des chaînes et donc la solidification de la membrane. Plusieurs temps d'immersion dans le premier bain ont été testés. Au delà d'une minute d'immersion, la membrane commence à se déliter de la plaque en verre, rendant très difficile la manipulation de ce dernier. Un fort gradient de concentration est présent dû au phénomène de séparation de phase, afin de le compenser, ce gradient entraîne un phénomène de transfert de molécules d'eaux diluant ainsi la solution de polymère jusqu'à la perte de la morphologie initiale. C'est pourquoi le temps d'immersion dans le premier bain est fixé à une minute.

Bain de réticulation

Le deuxième bain de coagulation est donc consacré à la réticulation de la membrane. La concentration en NaOH est maintenue à 20 wt% et à une température de $50^{\circ}C$. Cela permet de maintenir la structure obtenue par séparation de phase alors que la réaction de réticulation commence le pontage à l'interface polymère - eau créant ainsi une surface dense autour de la solution de polymère alors que la diffusion des molécules de NaOH permet de figer la structure interne du polymère. L'efficacité du bain de coagulation a déjà été démontrée auparavant, mais pour assurer une réticulation complète des chaînes, la membrane est immergée pendant 24h00. Le suivi du rapport massique de la membrane au cours du temps est présenté Figure 8.12.

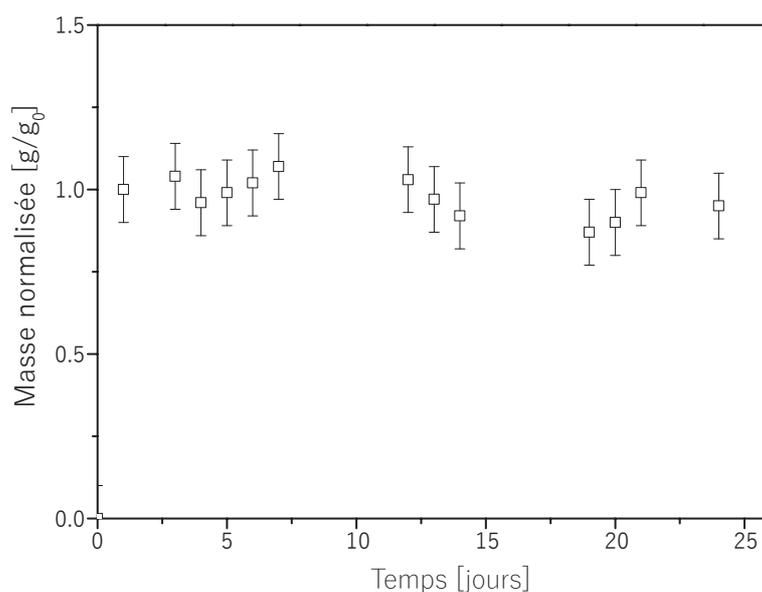


FIGURE 8.12 – Masse normalisée en fonction du temps. Membrane immergée dans un bain d'eau puis dans un bain de NaOH (20 wt%) durant 24h00 tous deux à une température de 50°C

Les mesures montrent une stabilité du rapport massique au cours du temps. Le membrane ne gagne pas en masse et le $R_m = 1 \pm 0.1$ reste constant sur une durée de 25 jours. La réticulation a permis une solidification de la structure membranaire et la conservation de son intégrité structurelle.

Analyse de la structure par imagerie MEB

La membrane est ensuite observée par imagerie MEB afin d'obtenir des informations sur sa morphologie. Les Figures 8.13, 8.14 et 8.15 représentent respectivement les images MEB de la surface supérieure, la section et la surface inférieure de la membrane étudiée.

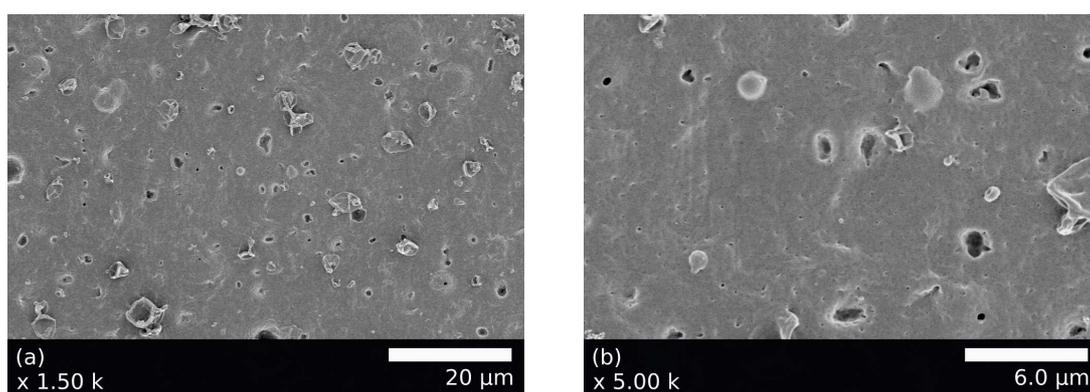


FIGURE 8.13 – Images MEB de la surface supérieure de la membrane à un grossissement de 1.50 k (a) et de 5.00 k (b)

La surface supérieure de la membrane présente une couche "dense" avec des cavités dispersées de façon aléatoire. Le premier bain de séparation de phase semble avoir légèrement amélioré la structure poreuse de la surface supérieure de la membrane.

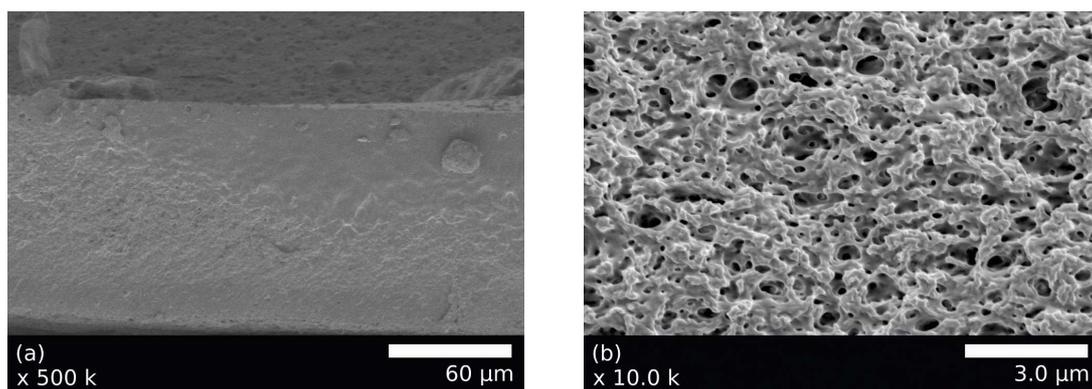


FIGURE 8.14 – Images MEB de la section de la membrane à un grossissement de 500 k (a) et de 10.0 k (b); épaisseur mesurée : $e = 111.0 \mu m$

Les images MEB de la section montrent clairement une structure ayant une porosité. Cela confirme donc un couplage important entre la séparation de phase et la réticulation. La dissociation des deux phénomènes permet donc d'obtenir un procédé d'élaboration de membrane en deux temps : initier la séparation de phase puis solidifier la structure.

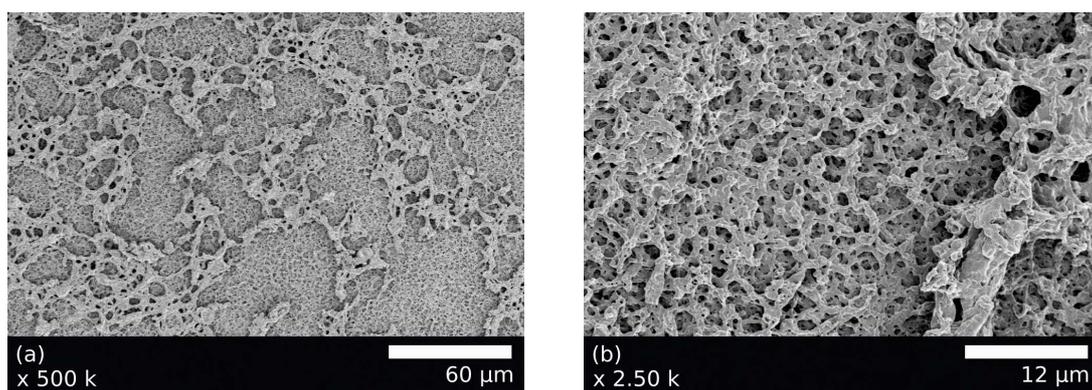


FIGURE 8.15 – Images MEB de la surface inférieure de la membrane à un grossissement de 500 k (a) et de 2.50 k (b)

La surface inférieure présente également une porosité, le contact avec le verre semble aider à la conservation de la structure obtenue par séparation de phase.

Une photo d'une membrane élaborée par un procédé d'élaboration par double bain est présentée en Figure 8.16. Cette méthode d'élaboration permet d'obtenir une membrane avec une bonne intégrité structurale ainsi que la présence d'une porosité. La mise en oeuvre d'un tel procédé d'élaboration est faisable mais pose des limitations d'un point de vue technique et sécuritaire. Ce procédé implique l'utilisation d'un bain de coagulation avec une concentration élevée en NaOH (20 $wt\%$) à une température de $50^{\circ}C$. Cette méthode de préparation implique l'utilisation d'équipements de protection adéquats pour les opérateurs et une installation équipée pour travailler en milieu basique (ventilation, résistance chimique ...).



FIGURE 8.16 – Photo d'une membrane obtenue par un procédé d'élaboration par double bain

La méthode reste intéressante mais n'est pas la plus simple à mettre en place. C'est pourquoi, l'étude d'un autre système a été envisagée.

8.3 Protocole d'élaboration B3

La réticulation du système en milieu basique étant plus efficace qu'en milieu acide, il n'est plus possible de laisser dégazer le collodion avant utilisation. Un mélangeur statique peut permettre d'obtenir un mélange homogène en limitant grandement la présence de bulles d'air. Le système fonctionne en régime laminaire ; il permet de diviser le débit initial en deux à chaque passage d'un élément du système, le débit est donc subdivisé en continu créant au final un débit composé d'un grand nombre de couches minces créant une bonne homogénéité au sein du débit (cf. Chapitre 2). Il faut cependant adapter la préparation du collodion. Ce dernier doit être séparé en deux parties : partie 1 avec le polymère (HPC) et le catalyseur (NaOH) et la partie 2 avec le réticulant. Les parties seront mélangées juste avant l'utilisation du collodion afin d'initier la réaction de réticulation à la dernière étape de la préparation.

Les débits d'entrée et les concentrations de chaque composant des parties 1 et 2 du mélangeur statique doivent tout d'abord être déterminés (cf. Figure 8.17).

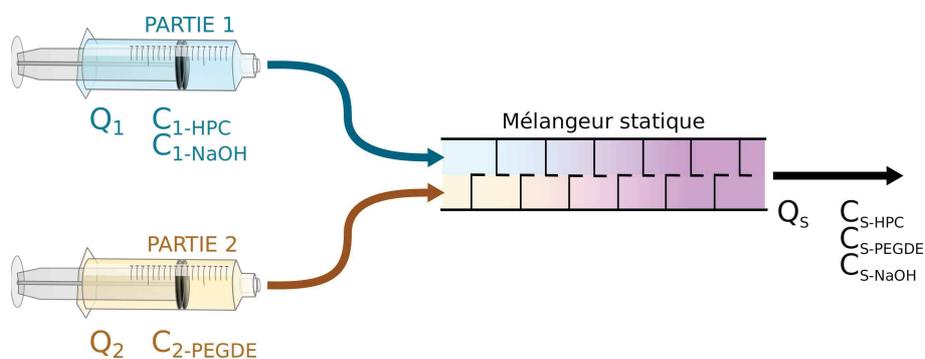


FIGURE 8.17 – Schéma du bilan matière nécessaire pour la mise en place du procédé d'élaboration par mélangeur statique

Les débits d'entrée de la partie 1 (Q_1) et 2 (Q_2) sont calibrés afin de limiter la concentration de HPC dans la partie contenant le polymère. Une concentration trop élevée peut engendrer la présence d'agrégats au sein du collodion et poser des problèmes d'homogénéité (cf. Chapitre 3). Le Tableau 8.2 regroupe les informations concernant chaque partie du mélange.

	Composé	C entrée (wt%)	C sortie (wt%)	Débit ($ml.min^{-1}$)
[1]	HPC	$C_{HPC} = \frac{0.20}{Q_1} Q_S = 25$	20.0	$Q_1 = 1.66$
[1]	NaOH	$C_{NaOH} = \frac{0.01}{Q_1} Q_S = 1.25$	1.0	$Q_1 = 1.66$
[2]	PEGDE	$C_{PEGDE} = \frac{0.15}{Q_2} Q_S = 75$	15.0	$Q_2 = 0.42$

TABLE 8.2 – Tableau récapitulatif des composants, des débits et de leurs concentrations à l'entrée (Partie 1 et Partie 2) et à la sortie du mélangeur statique

Le polymère et le catalyseur sont ajoutés dans la Partie 1 du mélangeur afin de maximiser la déprotonation des groupements - OH. Cela permet également d'obtenir un mélange avec une viscosité moins importante que la combinaison polymère - réticulant. Les valeurs de concentrations ont été choisies dans le but de maintenir les proportions de chaque composant dans la formulation finale.

Etude de la viscosité des parties 1 et 2 du collodion

Une étude rhéologique est effectuée afin de déterminer la viscosité de chaque partie du collodion. La Figure 8.18 représente la viscosité de la Partie 1 (HPC - NaOH) et la Partie 2 (PEGDE) en fonction de la vitesse de cisaillement.

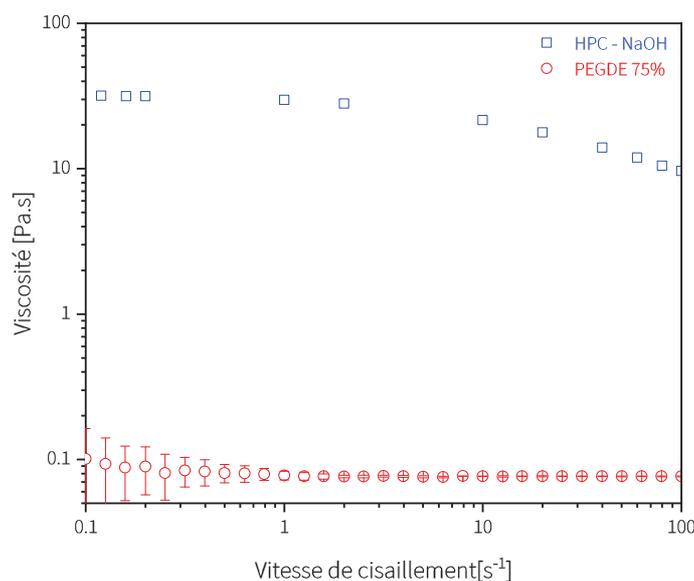


FIGURE 8.18 – Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la partie 1 (HPC - NaOH) et la partie 2 (PEGDE - eau) du mélangeur statique

Le collodion de la partie 1 (HPC - NaOH) présente un comportement rhéologique dominé par celui du polymère. Ce dernier est rhéofluidifiant, la valeur du plateau de viscosité est de $\eta_0 = 31.7 \pm 2.0 \text{ Pa.s}$ pour une vitesse de cisaillement comprise entre $\dot{\gamma} = 0.2 - 2 \text{ s}^{-1}$. Un phénomène de rhéofluidification est ensuite observé à partir de $\dot{\gamma} > 2 \text{ s}^{-1}$. La viscosité à $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ est de $\eta = 9.6 \pm 0.1 \text{ Pa.s}$. Le collodion de la partie 2 (PEGDE - eau) se comporte comme un fluide newtonien. La valeur de la viscosité est constante ($\eta = 77 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$) pour la gamme de vitesse de cisaillement étudiée. L'homogénéité du collodion durant l'étalement de la membrane est un paramètre important. Le rapport de viscosité entre les parties 1 et 2 est de $\frac{31.7}{0.077} = 411.7$.

Chaque partie du collodion est injectée dans le mélangeur statique puis étalée sur une plaque de verre sous conditions ambiantes (température et humidité relative). L'épaisseur de la membrane est fixée à $250 \mu\text{m}$ et la vitesse d'étalement à 20 cm.s^{-1} .

Homogénéité de la solution polymère obtenue par mélangeur statique

Le rapport de viscosité déterminé dans le paragraphe précédent montre un écart important susceptible d'influencer l'homogénéité du mélange. Un marqueur coloré, le bleu de méthylène, est donc utilisé dans le but de contrôler la bonne miscibilité des deux parties. Le colorant est solubilisé directement dans le solvant (eau), sa présence n'est pas prise en compte dans la masse totale du collodion. La Figure 8.19 présente des photos des membranes obtenues avec des mélangeurs statiques de longueurs différentes (10 cm et 20 cm).

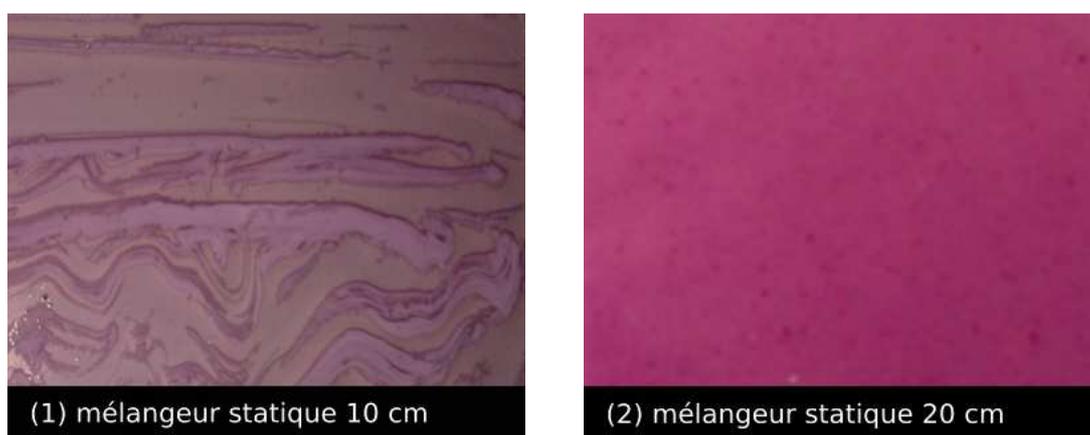


FIGURE 8.19 – Photos de membranes préparées avec un mélangeur statique d'une longueur de 10 cm (1) et d'une longueur de 20 cm (2)

La membrane obtenue avec un mélangeur statique de 10 cm présente des stries sur la totalité de sa surface. Une poudre blanchâtre se forme sur certains domaines de la membrane. Cela peut provenir du NaOH présent dans la partie 1 du mélangeur statique. Cette image met en évidence l'hétérogénéité de la membrane, probablement en raison d'un rapport de viscosité trop important entre les deux solutions du mélangeur statique.

La membrane obtenue avec un mélangeur statique de 20 cm semble homogène. Les stries précédemment observées ne sont pas présentes. Le procédé d'élaboration par mélangeur statique utilisera donc désormais un mélangeur statique d'une longueur de 20 cm.

Contrôle de l'épaisseur des membranes

La viscosité et les propriétés rhéologiques du collodion nécessitent une modification du système d'étalement afin d'obtenir une membrane avec une épaisseur homogène et constante sur toute la surface. Le couteau d'étalement utilisé précédemment est donc remplacé par une barre spiralée d'étalement.

Temps de repos avant utilisation

La membrane est ensuite laissée au repos pour une durée de 24h00 sous atmosphère contrôlée (25°C;45 %RH). La membrane obtenue après 24h00 de repos est cassante et l'utilisation de cette dernière semble impossible en raison de sa fragilité. Une modification du temps de repos permet d'améliorer la flexibilité de la membrane. Le passage de 24h00 à 72h00 de repos favorise une meilleure tenue mécanique. L'humidité relative de l'environnement de repos n'influence pas le résultat final. La flexibilité peut provenir d'un ré-arrangement interne lié à une relaxation des chaînes de polymère, conduisant au final à une meilleure flexibilité (cf. Figure 8.20).



FIGURE 8.20 – Photos de membranes élaborées par procédé avec mélangeur statique. (1) temps de repos après élaboration de 24h00 : (2) temps de repos après élaboration de 72h00

Mesures de stabilité de la masse au cours du temps

Une fois le procédé d'élaboration par mélangeur statique mis en place, un suivi de l'évolution de la masse de la membrane au cours du temps est effectué afin de vérifier la stabilité et l'intégrité de la structure membranaire au cours du temps.

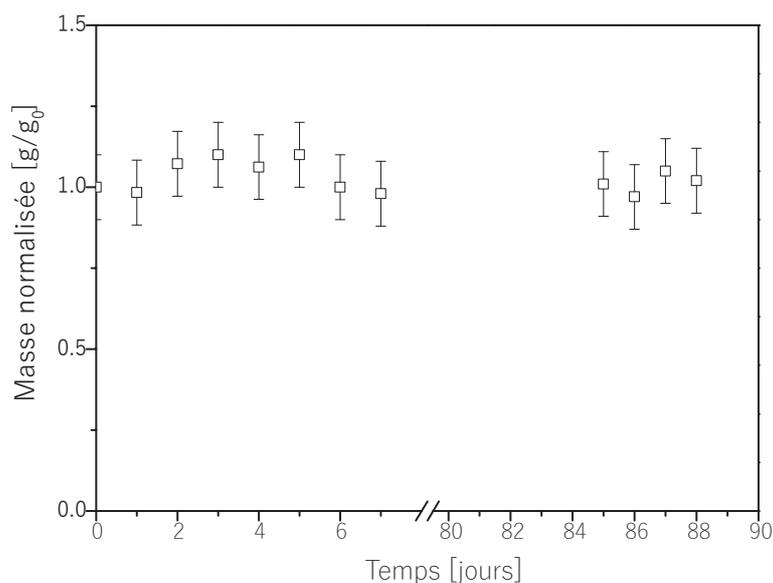


FIGURE 8.21 – Mesure du rapport massique de la membrane en fonction du temps

Le rapport massique R_m est stable au cours du temps. Le procédé d'élaboration utilisant un mélangeur statique donne des membranes avec une bonne intégrité structurale. Le R_m est suivi sur 90 jours et ce dernier reste constant à $R_m = 1 \pm 0.1$ (cf. Relation 8.1).

Analyse de la structure par imagerie MEB

La morphologie de la membrane est observée par imagerie MEB. Les Figures 8.22, 8.23 et 8.24 représentent respectivement la surface supérieure, la section et la surface inférieure de la membrane étudiée.

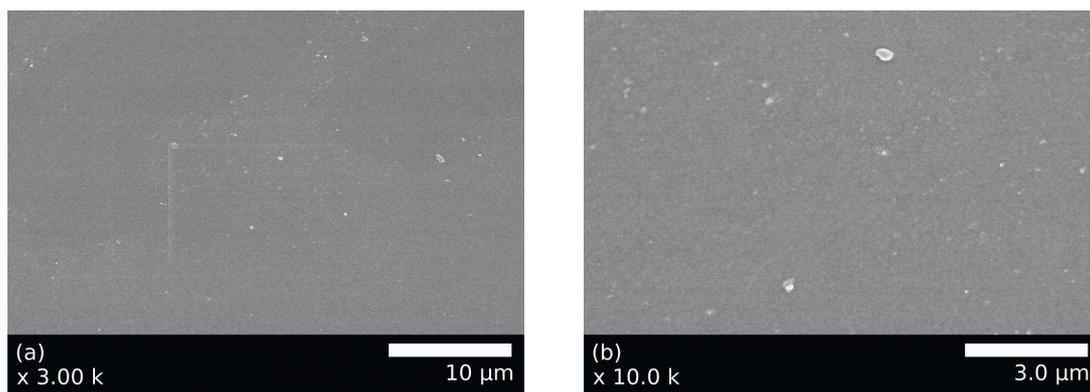


FIGURE 8.22 – Images MEB de la surface supérieure de la membrane à un grossissement de 3.00 k (a) et de 10.0 k (b)

La surface supérieure présente une couche "dense", due au protocole d'élaboration impliquant une étape de chauffe. Cette morphologie a été observée pour d'autres types de membranes élaborées avec le même protocole (membranes élaborées par voie acide cf. Partie I).

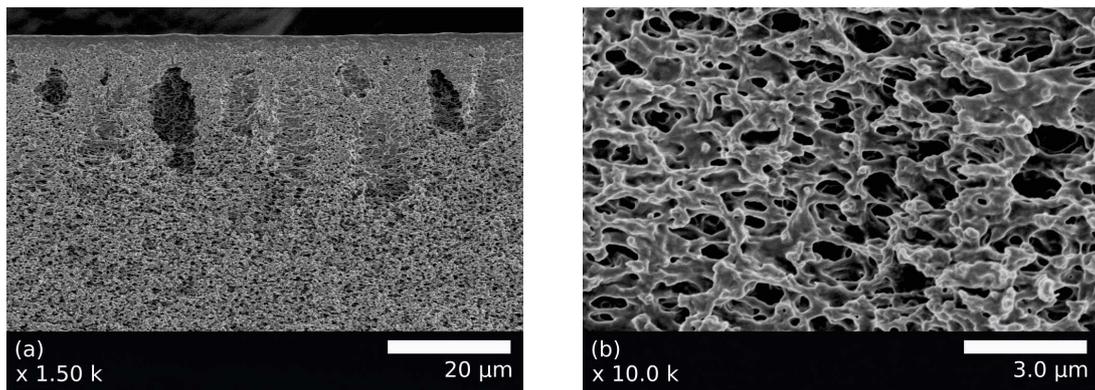


FIGURE 8.23 – Images MEB de la section de la membrane à un grossissement de 1.50 k (a) et de 10.0 k (b); épaisseur mesurée : $e = 55.2 \mu m$

La section de la membrane montre une structure asymétrique. Une présence de cavités faisant penser à une structure en doigt de gant est observée sous la couche active. Ensuite les images montrent une structure poreuse homogène sur toute l'épaisseur de la membrane.

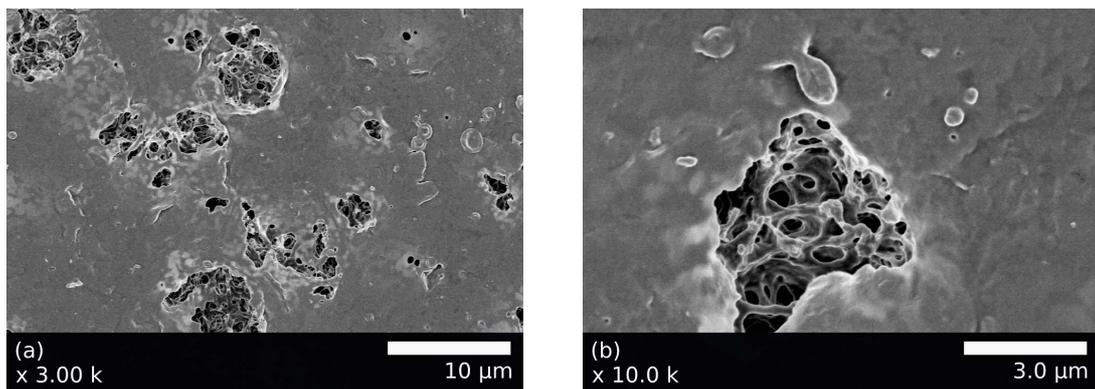


FIGURE 8.24 – Images MEB de la surface inférieure de la membrane à un grossissement de 3.00 k (a) et de 10.0 k (b)

La surface inférieure de la membrane montre une porosité non débouchante similaire à une couche "dense". Cependant, plusieurs cavités donnant sur une structure poreuse sont observées. Les résultats de l'imagerie MEB permettent de confirmer la présence d'une morphologie poreuse.

8.4 Conclusion

Suite à l'étude des trois protocoles d'élaboration membranaire, le procédé d'élaboration B3 via l'utilisation d'un mélangeur statique est retenu pour la suite de l'étude. Le procédé B1 n'est pas adapté car la cinétique de réticulation ne permet pas un temps de repos suffisant pour le dégazage complet du système avant son utilisation.

Le procédé B2-3 présentait un avantage certain d'un point de vue de l'application industrielle. Cependant, les conditions nécessaires au bon fonctionnement du procédé d'élaboration de membranes impliquent un grand risque matériel et humain rendant la transposition au niveau industriel difficile. La mise en place d'un tel système semble beaucoup plus contraignant que le procédé d'élaboration B3.

L'avantage conféré par la dernière méthode est considérable. La cinétique de réticulation n'est plus le paramètre limitant de l'élaboration ; la mise en place technique est aisée et les caractéristiques morphologiques ainsi que la stabilité structurelle au cours du temps de la membrane justifient le choix du procédé d'élaboration par mélangeur statique (B3) pour la suite de l'étude.

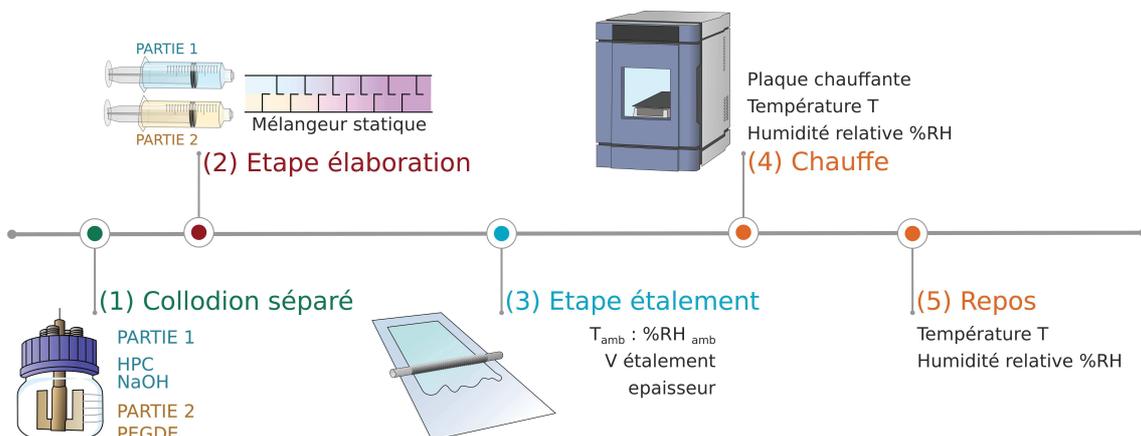


FIGURE 8.25 – Schéma du procédé d'élaboration de membrane par mélangeur statique. (1) préparation du collodion en deux parties ; (2) mélange du collodion via un mélangeur statique ; (3) étalement du collodion ; (4) chauffe du collodion afin d'initier la séparation de phase ; (5) temps de repos afin de finaliser la réticulation chimique

Les étapes du procédé d'élaboration finale sont présentées Figure 8.25, les paramètres de chaque étape sont explicités dans le Tableau 8.3 :

Etapes	
(1) collodion	Partie 1 : 25.00 wt% HPC ; 1.25 wt% NaOH Partie 2 : 75.00 wt% PEGDE
(2) mélangeur statique	Partie 1 : $\eta_0 = 31.7 \pm 2.0 Pa.s$; $Q_1 = 1.66 ml.min^{-1}$ Partie 2 : $\eta_0 = 0.077 \pm 0.001 Pa.s$; $Q_2 = 0.42 ml.min^{-1}$ Longueur mélangeur statique : $l = 20 cm$
(3) étalement	barre d'étalement spiralée épaisseur : $e = 250 \mu m$ vitesse étalement : $v_e = 20 cm.s^{-1}$ $T_{ambiant}$; $\%RH_{ambiant}$
(4) chauffe	température de la plaque chauffante : $60^\circ C$ température environnement : $25^\circ C$ humidité relative environnement : $45 \%RH$ durée : $10 min$
(5) repos	$T = 25^\circ C$; $45 \%RH$ - durée : $24h00$ T_{amb} ; $\%RH_{amb}$ - durée $48h00$

TABLE 8.3 – Tableau regroupant toutes les informations de chaque étape du procédé d'élaboration III (par mélangeur statique)

Performance en filtration frontale et perméabilité

9.1 Performance en filtration et perméabilité - 0 – 3 bar	129
9.2 Performance en filtration et perméabilité - 0 – 1 bar	135

La caractérisation des propriétés des membranes obtenues avec le procédé d'élaboration B3 doit être effectuée selon différents critères comme par exemple la perméabilité, la sélectivité, la tenue mécanique, la tenue chimique... Ce chapitre est dédié à l'étude de la perméabilité de la membrane en filtration frontale. Les performances en filtration et la perméabilité serviront de critères de reproductibilité et répétabilité sur les membranes étudiées. Ce chapitre est consacré à la caractérisation du flux transmembranaire des membranes obtenues suivant le protocole d'élaboration III. Les mesures sont effectuées en filtration frontale.

L'étude est divisée en deux parties. Dans un premier temps, une étude de la perméabilité sur une gamme de pression de 0 – 3 bar est effectuée. Cette analyse permet de déterminer le comportement en filtration de la membrane sur une gamme de pression standard. Dans un second temps, les mesures se focaliseront sur une gamme de pression plus faible (0 – 1 bar).

9.1 Performance en filtration et perméabilité - 0 – 3 bar

Les membranes obtenues sont caractérisées par filtration afin de déterminer leur perméabilité. L'étude s'effectue sur une gamme de pression de 0 – 3 bar, avec une montée jusqu'à 3 bar puis une descente en pression ($0 \nearrow 3 \searrow 0$). Chaque palier est constitué d'une variation en pression de ± 0.2 bar selon la montée/descente pour une durée de 10 min.

Deux membranes élaborées à partir d'un même collodion ont été testées. Les mesures en filtration montrent un comportement similaire dans les deux cas. Le choix de présenter une seule des deux membranes a été fait. La Figure 9.1 représente les mesures de flux en fonction de la pression pour la membrane E1_1 obtenue pour la Filtration 1.

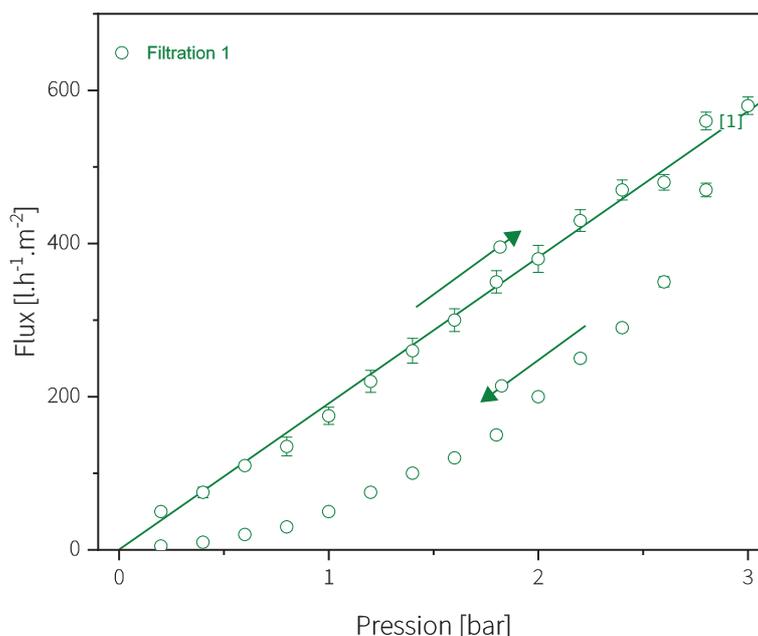


FIGURE 9.1 – Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 1

La montée en pression est linéaire entre 0 bar et 3 bar, une perméabilité de $L_{p1} = 191 \pm 2 l.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ est mesurée. La descente en pression présente un comportement en filtration non linéaire contrairement à la montée. Le flux diminue rapidement de 3 bar à 2 bar, soit une diminution $\Delta J = 416 l.h^{-1}.m^{-2}$ pour un intervalle de 1 bar. Pour la gamme de pression 2–0 bar, la diminution du flux est de $\Delta J = 167 l.h^{-1}.m^{-2}$ pour 2 bar. La membrane subit une compression après une utilisation jusqu'à 3 bar en pression.

La structure membranaire semble déformable, l'application d'une pression est susceptible de comprimer les cavités observées au MEB (cf. Chapitre 8 Figure 8.23) diminuant le volume ou le nombre de chemins débouchants conduisant à une diminution du flux.

Cependant, les mesures de flux de montée en pression sont linéaires, la compression de la membrane semble affecter le flux seulement à partir de la descente en pression. Il se peut qu'il existe un équilibre entre la pression exercée par l'eau à l'intérieur des chemins débouchants et la pression exercée à la surface de la membrane. Cet équilibre se maintient tant qu'une pression est exercée, le volume et la quantité des chemins débouchants restent constants. Mais dès que la pression diminue, cet équilibre est rompu et la pression exercée à la surface de la membrane commence à comprimer les chemins débouchants causant potentiellement une diminution de la taille ou un effondrement total des chemins ce qui peut provoquer une perte de flux.

Les premières mesures mettent en évidence une différence entre le comportement en filtration des membranes élaborées en milieu acide (A) et celles élaborées en milieu basique (B). Les mesures en filtration ont montré que les membranes (A) présentaient une rupture de pente nécessitant une pression "levier" et une reproductibilité variable au cours des mesures en filtration. Les membranes (B) présentent une montée en pression linéaire permettant de calculer une perméabilité. Bien que les membranes (B) semblent déformables, la tenue mécanique reste supérieure aux membranes (A). En effet, les membranes préparées selon le protocole B peuvent être utilisées auto-supportées contrairement aux membranes élaborées par voie acide.

Une autre filtration (Filtration 2) est effectuée un jour après la Filtration 1 sur la même membrane. La Figure 9.2 représente les mesures obtenues. La Filtration 1 et la Filtration 2 sont représentées en vert (et rouge) avec la perméabilité L_{p1} (et L_{p2}) en trait plein. Le flux obtenu par filtration est également linéaire pour la Filtration 2.

Cependant, la perméabilité mesurée est plus faible que la Filtration 1 passant de $L_{p1} = 191 \pm 2 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à $L_{p2} = 129 \pm 2 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Les mesures de descente en pression mettent en évidence une hystérésis de mesure similaire au comportement du flux observé en Filtration 1. Les résultats démontrent la présence d'une mémoire mécanique suite à une première sollicitation.

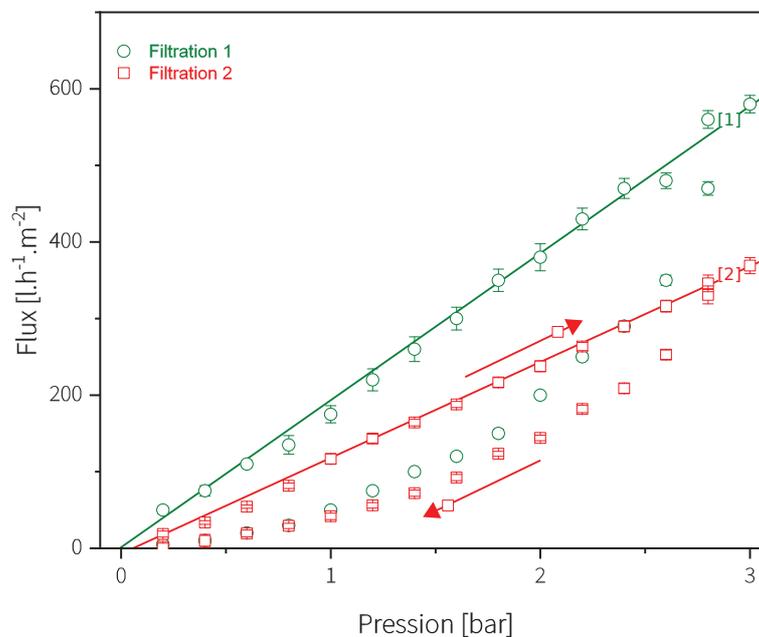


FIGURE 9.2 – Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 2 effectuée 1 jour après la Filtration 1

La membrane réagit différemment lors de filtrations successives. La perméabilité diminue de 32.5%, la membrane n'a pas pu retrouver sa structure initiale, soit celle mesurée avant toute sollicitation. Une pression de 3 bar peut induire une déformation irréversible

de la structure membranaire entraînant donc une perte en volume ou en nombre de chemin débouchant, traduisant un comportement plastique. Cependant, si la déformation de la structure membranaire est considérée comme réversible, il est possible que le temps de repos laissé à la membrane (un jour) n'ait pas été suffisant et n'ait pas permis une relaxation complète des chaînes de polymère empêchant ainsi la membrane de retourner à sa structure initiale. Afin de vérifier ces hypothèses, un temps de repos de 3 jours a été imposé (au lieu de 1 jour) à la membrane avant une nouvelle sollicitation pour des mesures en filtration.

La Figure 9.3 représente la Filtration 3, effectuée 3 jours après la précédente filtration (2) dans le but de laisser un temps suffisant à la structure membranaire de retourner à son état initial et ainsi de vérifier les hypothèses posées précédemment. La Figure 9.3 regroupe les mesures de la Filtration 1 et la Filtration 3. La perméabilité de la Filtration 3 est représentée en trait plein rouge.

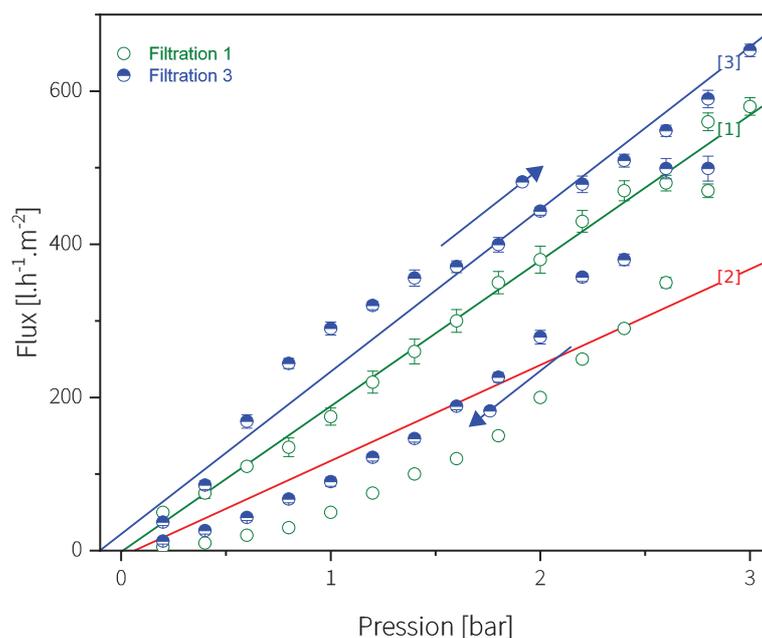


FIGURE 9.3 – Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 3 effectuée 3 jours après la Filtration 2

Après un temps de repos de 3 jours, la Filtration 3 montre des mesures en filtration similaires aux résultats obtenus avec la Filtration 1. La perméabilité obtenue pour la Filtration 3 est de $L_{p3} = 211 \pm 9 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ et la Filtration 1 avait donné une perméabilité de $L_{p1} = 191 \pm 2 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

Les deux perméabilités L_{p1} et L_{p3} peuvent être considérées comme identiques, l'écart entre les deux valeurs étant seulement de 6.9%. Après un temps de repos suffisant (3 jours), la membrane reprend sa structure initiale et la perméabilité est retrouvée.

Ces résultats confirment donc le caractère réversible de la structure membranaire, un

temps de repos minimal de 3 jours est donc nécessaire pour que les chaînes de polymère retrouvent la conformation initiale dans la structure de la membrane. Ceci indique également une certaine liberté de mobilité au sein des chaînes de polymère s'expliquant par une faible quantité de pontages entre les chaînes, soit un pontage par groupement -OH de cellobiose (cf. Chapitre 6).

Sachant que la perméabilité L_{p_1} et L_{p_3} est identique, il est intéressant de vérifier la reproductibilité des mesures de perméabilité de la membrane en sollicitant une nouvelle fois la membrane par une mesure en filtration après seulement un jour de repos afin de vérifier si L_{p_2} et L_{p_4} sont également identiques.

La Figure 9.4 représente le flux de filtration en fonction de la pression appliquée pour une mesure en filtration un jour après la sollicitation de la membrane.

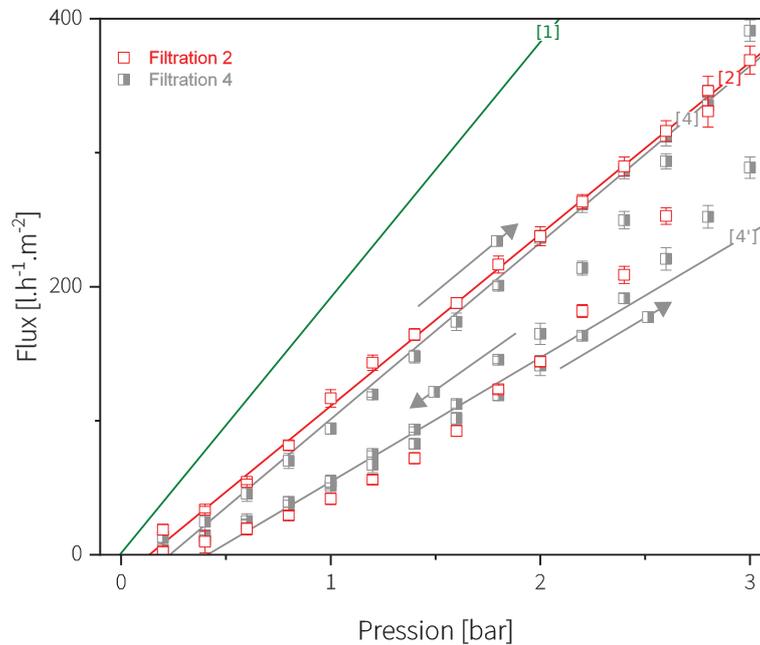


FIGURE 9.4 – Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 4 effectuée 1 jour après la Filtration 3

La Figure 9.4 représente les mesures de la Filtration 2 et de la Filtration 4. La perméabilité obtenue pour la Filtration 1 est tracée en trait plein ([1] vert) en référence pour les autres perméabilités. La Filtration 2 et la Filtration 4 ont été effectuées respectivement un jour après la Filtration 1 et la Filtration 3 ; il est intéressant d'observer et de comparer leur comportement respectif en filtration. La Filtration 4 est constituée d'une montée en pression, suivi d'une descente puis d'une deuxième montée en pression sans dépressurisation.

Dans un premier temps, le cycle montée puis descente en pression sera étudié. Puis dans un second temps, le comportement en filtration de la deuxième montée sera examiné à son tour. La montée en pression permet de déterminer une perméabilité de $L_{p_4} = 133 \pm 3 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. L'écart entre les perméabilités L_{p_4} et L_{p_2} est de 2.2% ; la membrane réagit donc de façon identique après une même sollicitation. Ce résultat confirme qu'après un temps de relaxation suffisant (3 jours), la membrane réagit de manière similaire pour

une même sollicitation.

La deuxième montée en pression met en évidence une perméabilité plus faible que la précédente, soit $L_{p4'} = 92 \pm 4 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

La sollicitation continue de la membrane par une montée, descente puis une deuxième montée en pression exerce également une pression continue à la surface, comprimant progressivement la structure membranaire. La déformation se poursuit et la diminution du volume et du nombre des pores internes débouchants se traduit par une diminution de la perméabilité. La deuxième montée en pression se superpose partiellement avec la descente en pression sur la gamme de pression de 0 bar à 3 bar, il est possible qu'une sollicitation prolongée de la membrane ait conditionné cette dernière. Le matériau membranaire peut être sollicité jusqu'à un certain point tout en conservant un comportement élastique pouvant correspondre à la déformation des pores. Cependant, une sollicitation soutenue entraîne alors une déformation plastique pouvant être causée par une compression d'une partie des pores internes débouchants suivi d'un effondrement de ces derniers.

Afin de vérifier si cette série de filtrations peut être assimilée à un conditionnement de la membrane, une autre filtration (5) est effectuée après un temps de repos de 7 jours.

Les mesures du flux membranaire en fonction de la pression sont présentées Figure 9.5.

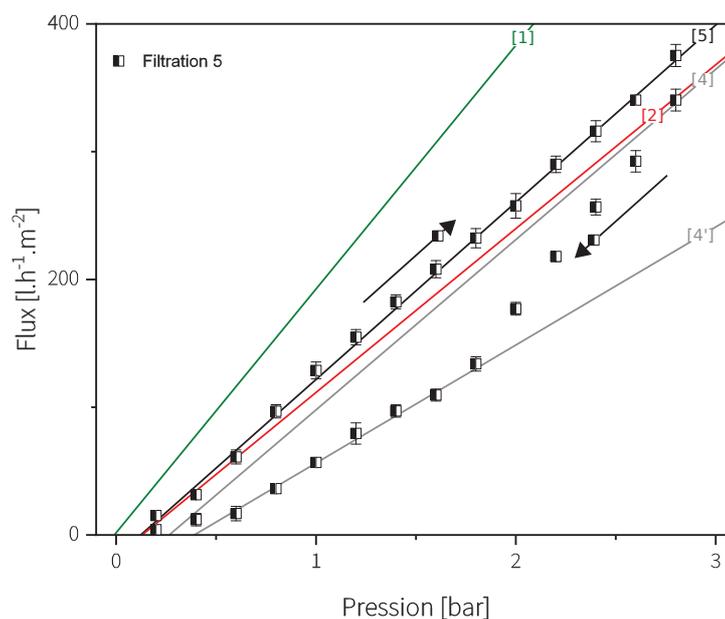


FIGURE 9.5 – Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 5 effectuée 7 jours après la Filtration 4

Les perméabilités obtenues pour la Filtration 1 ([1] vert), 2 ([2] rouge) et 4 ([4] gris) sont représentées en trait plein comme référence pour la Filtration 5 ([5] noir). La montée en pression permet de déterminer la perméabilité, soit $L_{p5} = 138 \pm 2 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Les perméabilités des filtrations 2, 4 et 5 se superposent, avec un écart type de 3.6%. Après une sollicitation longue de la membrane lors de la Filtration 4, la valeur de perméabilité est modifiée même après un temps de repos long (7 jours). Ce résultat confirme donc que la série de filtration subie par la membrane a permis de la conditionner ; la perméabilité est donc constante.

Il semble que la déformation irréversible de la structure par compression a été atteinte grâce à cette série de filtration. Il est possible qu'une partie des pores internes débouchants soit totalement effondrée diminuant ainsi leur nombre et la perméabilité. Cependant, la membrane n'a pas atteint la déformation plastique maximale possible car une hystérésis de la mesure du flux traduisant un caractère élastique de la structure peut être observée au niveau de la descente en pression.

Les premières analyses sur les mesures de filtration de ce type de membrane, pour une gamme de pression de 0 – 3 bar, montrent une perméabilité de $L_{p_{con}} = 201 \pm 14 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ avant conditionnement (Filtration 1 à 4). Après un temps de sollicitation sous pression suffisant, la structure de la membrane se déforme de manière irréversible. La perméabilité ainsi obtenue est alors de $L_{p_{fil}} = 133 \pm 5 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, soit une diminution de la perméabilité de 33.5%.

Il semble qu'une utilisation de ce type de membrane dans une gamme de pression de 0 bar à 3 bar conduit à une forte déformation de la structure. Il est possible que la limite de pression supportée pour une membrane HPC élaborée selon le protocole B3 soit dépassée à 3 bar. De ce fait, il est intéressant d'étudier les performances en filtration de ce type de membrane sur une gamme de pression plus faible afin de moins solliciter la membrane en compression limitant la déformation de la structure et permettrait de conserver la valeur de perméabilité de la membrane.

9.2 Performance en filtration et perméabilité - 0 – 1 bar

La suite du chapitre se focalise sur le comportement en filtration pour une gamme de pression de 0 – 1 bar. La Figure 9.6 montre le flux membranaire pour une montée et une descente en pression comprise dans la gamme de pression 0 – 1 bar.

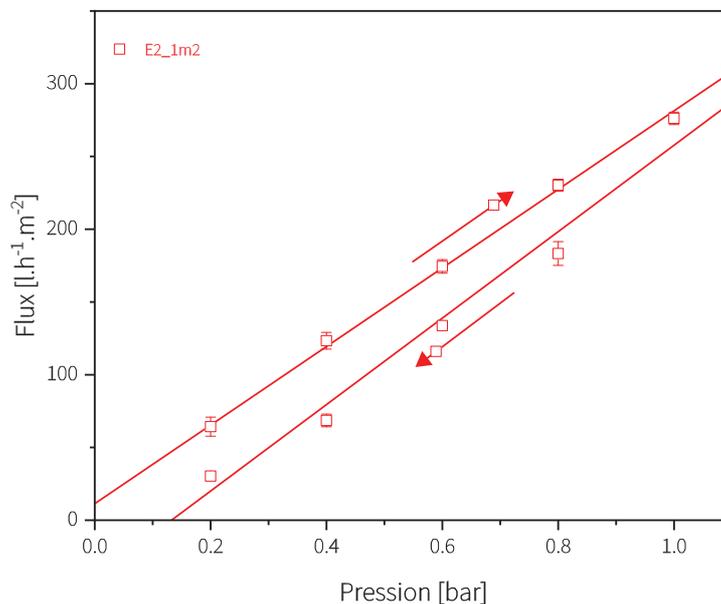


FIGURE 9.6 – Mesure du flux de la membrane pour une montée puis une descente en pression

La montée en pression de 0 – 1 bar est linéaire et donne une perméabilité de $L_{p\uparrow} = 263 \pm 7 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. La descente en pression est également linéaire et donne une perméabilité $L_{p\downarrow} = 295 \pm 24 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. La valeur moyenne des deux perméabilités est de $L_{p_{\text{moy}}} = 296 \pm 29 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. L'écart de perméabilité entre la montée et la descente en pression est de 9.8%. La diminution du flux sur la descente de pression n'est pas observée, il semble que la pression appliquée permet de conserver la structure de la membrane et de ce fait maintenir ses performances en filtration.

Les résultats précédents ont montré qu'un temps de repos trop court ne permet pas à la membrane de retrouver son état initial. C'est pourquoi un temps de repos d'une durée de 10 jours est imposé avant la filtration suivante. La Figure 9.7 montre les mesures de filtration obtenues. Le flux obtenu lors du conditionnement est représenté en trait plein noir. Les flux obtenus en montée et descente en pression de la deuxième filtration sont représentés en trait plein rouge. La deuxième filtration présente une perméabilité plus faible que le conditionnement, pour la montée en pression : $L_{p\uparrow} = 94 \pm 8 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ et pour la descente en pression $L_{p\downarrow} = 116 \pm 18 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. La valeur moyenne de la perméabilité est de $L_{p_{\text{moy}}} = 116 \pm 15 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ avec un écart type de 12.7% entre les deux perméabilités.

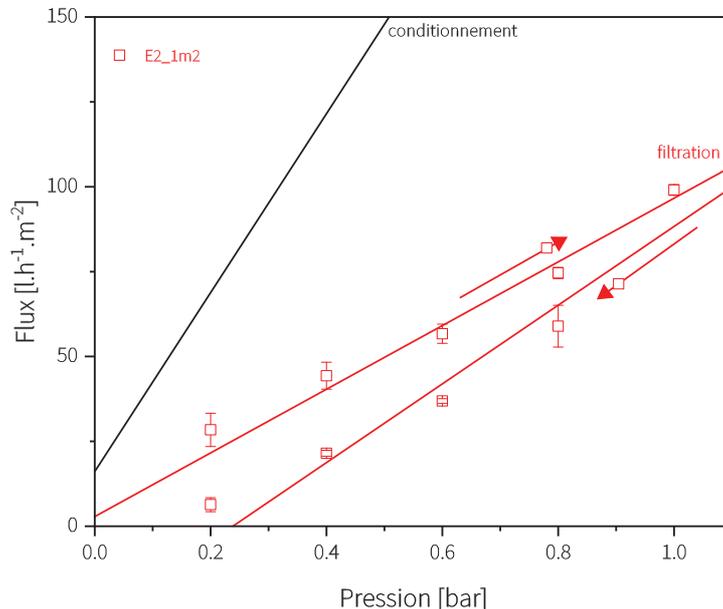


FIGURE 9.7 – Mesure du flux de la membrane pour une montée puis une descente en pression

Le conditionnement semble avoir déformé la structure de la membrane, il est possible que l'équilibre entre la pression à la surface de la membrane et la pression de l'eau au niveau des chemins débouchants soit maintenu tant qu'une pression est exercée. Cela explique la linéarité des mesures de filtration en montée et descente de pression. Une fois la pression ramenée à pression atmosphérique, l'équilibre est rompu ; la déformation due à la pression en surface s'exerce sur les chemins débouchants. La pression de l'eau ne compensant plus la déformation, un effondrement partiel des chemins débouchants est envisageable.

La membrane présente une perméabilité similaire en montée et descente en pression. Pour la suite de l'étude, seules les mesures en montée seront représentées afin de permettre une bonne lecture des résultats.

Reproductibilité et répétabilité des performances en filtration

La membrane étudiée présente une bonne reproductibilité au niveau des mesures en perméabilité. Il est maintenant essentiel de vérifier la répétabilité de la perméabilité des membranes élaborées avec ce procédé. Deux collodions ont été préparés puis étalés en suivant un protocole identique. Les membranes ainsi obtenues (E2 et E3) sont ensuite soumises aux mêmes protocoles de filtration. La Figure 9.8 regroupe les mesures de flux effectuées en fonction de la pression.

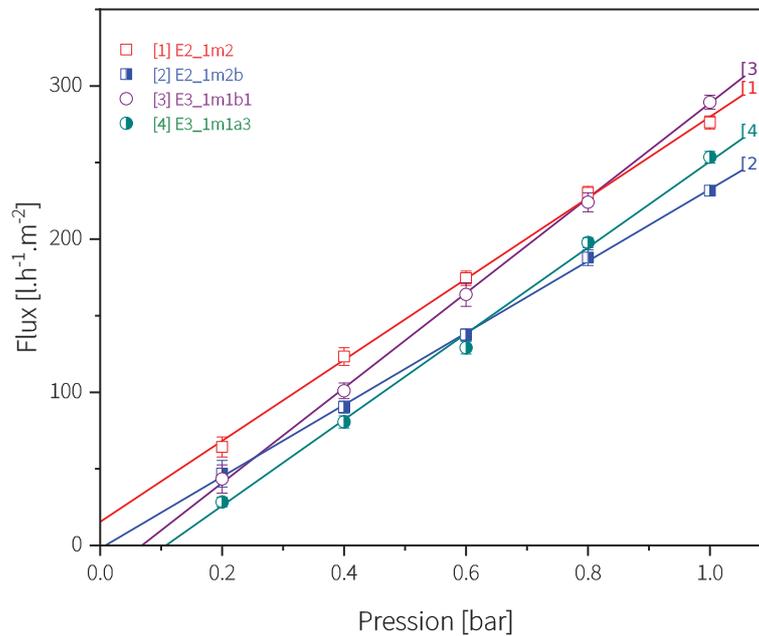


FIGURE 9.8 – Mesure du flux de la membrane en fonction de la pression pour un conditionnement en filtration frontale

Les traits pleins de la Figure 9.8 représentent la perméabilité obtenue pour chacune des membranes, leurs valeurs sont reportées dans le Tableau 9.1.

Membranes	Perméabilité
[1] E2_1m2	$L_{p1} = 263 \pm 7 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$
[2] E2_1m2b	$L_{p2} = 235 \pm 3 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$
[3] E3_1m1b1	$L_{p3} = 311 \pm 3 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$
[4] E3_1m1a3	$L_{p4} = 283 \pm 8 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$

TABLE 9.1 – Perméabilité des différentes membranes mesurée en filtration

La valeur moyenne de la perméabilité est égale à $L_{p_{\text{moy}}} = 273 \pm 32 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Cela représente un écart type de 11.7%. Les résultats permettent de confirmer que la perméabilité des membranes élaborées à partir du protocole III possèdent le même comportement.

La Figure 9.9 représente le flux obtenu en fonction de la pression pour une filtration effectuée juste après l'étape de conditionnement. La perméabilité de chaque membrane est représentée en trait plein. La membrane [1] et la membrane [2] présentent une perméabilité et un flux maximal en filtration similaire.

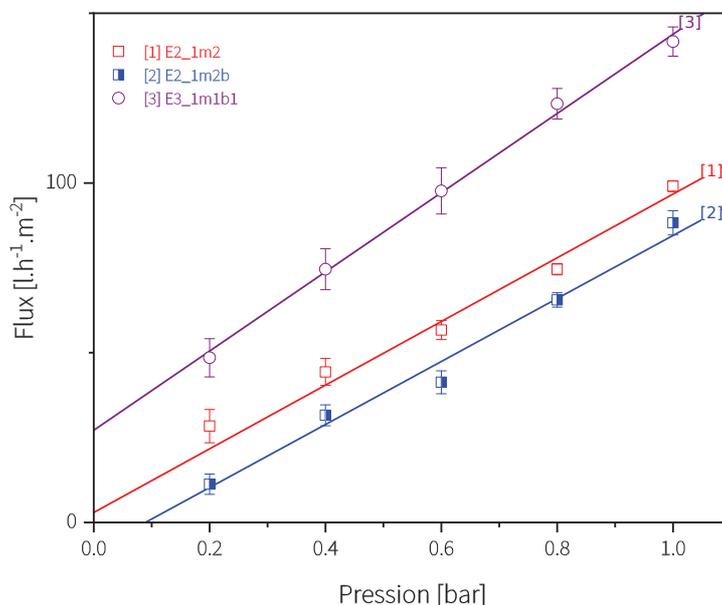


FIGURE 9.9 – Mesure du flux de la membrane en fonction de la pression pour une première filtration

Le flux maximal de la membrane [3] est plus élevé que les deux autres membranes. Cependant, les perméabilités des trois membranes restent proches ; les valeurs sont reportées dans le Tableau 9.2.

Membranes	Perméabilité
[1] E2_1m2	$L_{p1} = 94 \pm 8 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$
[2] E2_1m2b	$L_{p2} = 93 \pm 6 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$
[3] E3_1m1b1	$L_{p3} = 117 \pm 4 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$

TABLE 9.2 – Perméabilité des différentes membranes mesurée en filtration

La perméabilité moyenne est égale à $L_{p_{\text{moy}}} = 101 \pm 14 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ avec un écart type de 13.6%, ce qui est similaire à l'écart obtenu pour les mesures du flux en conditionnement. Ces résultats sont encourageants. La perméabilité moyenne après conditionnement est de $L_{p_{\text{moy}}} = 101 \pm 14 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ pour une utilisation entre 0 et 1 bar. L'écart type est faible, ce qui est tout à fait cohérent avec les écarts types observés sur les membranes commerciales ($\sim 20\%$).

Filtration longue durée à 1 bar

La Figure 9.10 présente l'évolution du flux membranaire normalisé par le flux maximal soumis à une pression constante de 1 bar.

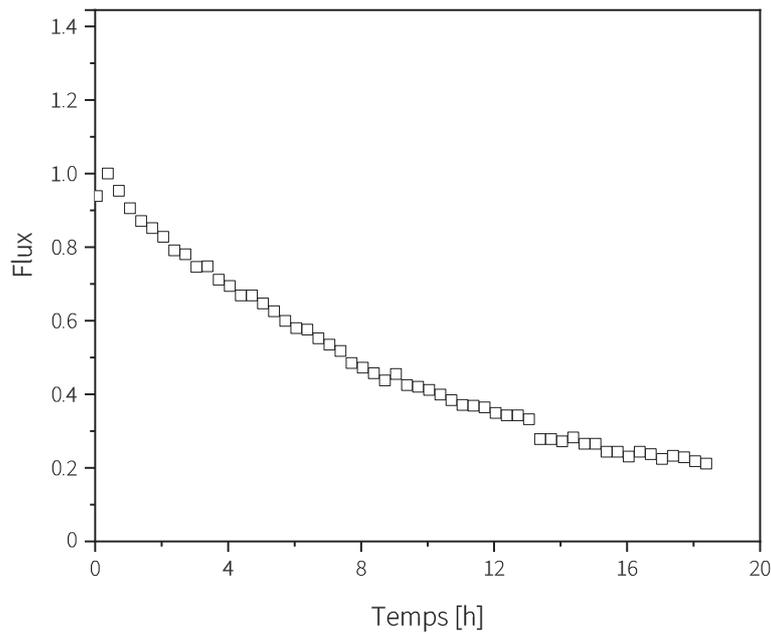


FIGURE 9.10 – Flux d’une membrane en fonction du temps pour une sollicitation continue à 1 bar

Le flux membranaire diminue progressivement sur un temps de mesure de 18h00, une diminution rapide est observée sur les 8 premières heures puis la diminution ralentit mais reste présente jusqu’à la fin de la mesure. Une sollicitation continue de la membrane à 1 bar tend à comprimer la structure membranaire en induisant une déformation plastique. Il est possible qu’un temps d’exposition aussi long à une pression constante écrase progressivement les pores présents dans la structure. Une fois que la déformation maximale est atteinte, l’équilibre entre la pression en surface et la pression du liquide à travers les pores internes débouchants commence à être rompu. N’ayant plus aucun pore à comprimer, la pression en surface écrase donc progressivement les pores internes débouchants induisant une perte de flux continue.

L'augmentation perpétuelle du besoin mondial en pétrole rend indispensable l'exploitation de tous les gisements connus, notamment les sites d'extraction en mer qui représentent 20% des réserves mondiales [3]. La production de pétrole sur plateforme offshore génère en parallèle une quantité colossale d'eau de production nécessitant un traitement sur site. L'espace réduit sur les plateformes contraint d'utiliser des modules de séparation compacte tel que les technologies membranaires. Les membranes polymères en géométrie fibres creuses sont actuellement les plus efficaces en terme de surface de filtration par volume occupé, mais elles ne possèdent malheureusement pas une résistance thermique, chimique et mécanique suffisante actuellement pour une application sur les eaux de productions.

L'objectif de ce travail de thèse visait ainsi à développer une membrane polymère en Hydroxypropyl Cellulose (HPC), polymère hydrosoluble (utilisation d'un solvant "vert" eau) et thermosensible (possibilité d'utiliser ce polymère pour le traitement des eaux de production) dans une optique de chimie verte et vise à optimiser et/ou développer une méthode d'élaboration de membranes polymères respectueuses de l'environnement.

Ce manuscrit a ainsi cherché à répondre à plusieurs verrous scientifiques et techniques :

- Optimiser une méthode d'élaboration de membrane HPC utilisant un réticulant, le Glutaraldehyde (GA), et un catalyseur acide afin d'en améliorer la reproductibilité et la répétabilité du procédé d'élaboration et des performance de filtration des membranes.
- Comprendre les phénomènes couplés à l'origine de la morphogénèse : séparation de phase, réticulation chimique et évaporation du solvant.
- Etudier la faisabilité de l'élaboration de membrane HPC sous forme de fibres creuses dans l'objectif d'une utilisation en filtration d'eau de production.
- Développer une nouvelle voie d'élaboration en utilisant un réticulant original, le Poly(éthylène glycol) diglycidyl éther (PEGDE), et un catalyseur en voie basique dans le but d'obtenir une membrane auto-supportée aux vues d'une application fibre creuse.

Le travail a ainsi été divisé en deux parties selon le mode de réticulation envisagé : une étude de l'élaboration d'une membrane HPC par voie acide (Partie I) et par voie basique (Partie II).

L'étude de la voie acide a démarré par une étude systématique et poussée du comportement rhéologique du collodion, notamment pour identifier les facteurs prépondérants favorisant une bonne homogénéité de solution de polymère et donc une bonne reproductibilité et répétabilité de l'étude du collodion HPC en voie acide (Chapitre 3) a aidé au développement d'une analyse générique du comportement rhéologique par une caractérisation de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ du collodion HPC et des propriétés visco-élastiques (G'' et G'). Les rhéogrammes ont mis en évidence certaines anomalies (déstructuration du polymère, dépôt de polymère sur le matériel de préparation) mettant en avant un problème d'homogénéité au sein du collodion HPC. Cette analyse a permis de proposer une modification de la méthode de préparation du collodion HPC afin d'améliorer l'homogénéité du mélange. Un nouveau protocole de préparation a donc été mis en place : le solvant eau, le réticulant (GA : 6 wt%) et le porogène (PEG 200 : 5 wt%) sont désormais mélangés sous agitation

mécanique (150 *tpm*) à température ambiante, puis après un temps de repos le catalyseur (HCl : 1 *wt%*) est ajouté. Le collodion est ensuite stocké pour un dégazage complet avant utilisation. Des résultats reproductibles et répétables sur le comportement rhéologique du collodion (modules visqueux, élastiques, viscosité) ont ainsi pu être obtenus.

La mise en place/optimisation du procédé d'élaboration des membranes HPC a été discutée dans le Chapitre 4 pour une géométrie plane et dans le Chapitre 6 pour une géométrie fibre creuse.

Dans le Chapitre 4, l'élaboration des membranes a été suivie étape par étape afin de comprendre l'influence de chaque paramètre et *in fine* de les maîtriser. Le couplage de plusieurs phénomènes physiques (séparation de phase, réticulation et évaporation) constitue l'un des verrous scientifiques de cette étude. Les expériences ont montré que l'évaporation et son contrôle sont des paramètres clés car elle agit comme un accélérateur de la cinétique de réticulation. Le rapprochement des chaînes de polymère, induit par l'évaporation, favorise le pontage du réticulant avec le polymère et permet d'obtenir des membranes avec une structure présentant une porosité et une masse stable au cours du temps.

Le Chapitre 5 a permis d'étudier les performances en filtration de ces membranes HPC planes. Cependant, ces membranes présentent toujours des perméabilités très variables. Plusieurs membranes élaborées suivant un même procédé donnent ainsi des flux différents ($L_p = 0 - 59 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$). Les membranes perméables en HPC possèdent également une pression dite "levier" (1.5 - 2 *bars*) à partir de laquelle une "pseudo" perméabilité est observé alors qu'aucun flux n'est observé avant. Il est également remarqué qu'un traitement thermique, modifiant la solubilité du polymère dans l'eau, devenu un non solvant, permet d'améliorer les performances en filtration de certaines membranes augmentant ainsi leurs "pseudo" perméabilités.

Le comportement erratique peut être causé par une réaction de réticulation non optimale; la structure en crochet du réticulant rend le pontage difficile sur les groupements -OH du HPC due à l'encombrement stérique.

Le Chapitre 6 regroupe les tests préliminaires pour une élaboration de fibres creuses utilisant un collodion HPC. Le fait que le polymère soit hydrosoluble et thermosensible génère des verrous scientifiques et techniques. Les procédés d'extrusions classiques se basent sur une séparation de phase NIPS, la difficulté d'une séparation de phase par TIPS vient de la capacité à faire une trempe en température permettant de figer la structure membranaire en un temps très court. Dans notre cas, il faut augmenter rapidement la température pour dépasser la LCST. Le procédé nécessite donc un système de chauffe extrêmement efficace. Les expériences préliminaires n'ont malheureusement pas abouti à l'obtention d'une fibre creuse HPC manipulable, faute d'une tenue mécanique suffisante.

Cette étude a néanmoins permis de mieux comprendre la corrélation entre les paramètres prépondérants à l'origine de la formation de la membrane et conduit à la mise en place d'un système d'extrusion de fibre creuse à une échelle laboratoire. La mise en place d'un tel dispositif permettra d'étudier le procédé d'extrusion avec une grande flexibilité sur les différents paramètres opératoires (débit/température du liquide interne et du

collodion).

Le caractère variable des performances en filtration ne permet pas, à ce stade de l'étude, d'envisager une utilisation des membranes HPC sur une installation industrielle. Une piste d'amélioration du procédé d'élaboration est donc de trouver un réticulant plus adapté à la structure du HPC facilitant le pontage et donc la réaction de réticulation.

La deuxième moitié du manuscrit (Partie II) s'est intéressée à une toute nouvelle formulation de collodion HPC par voie basique. Plusieurs avantages ont motivé le choix de cette formulation ; le réticulant utilisé, le poly(éthylène glycol) diglycidyl éther (PEGDE) étant non toxique et hydrosoluble, correspond parfaitement au critère fixé pour la méthode d'élaboration membranaire "verte". De plus, le PEGDE présente une géométrie plus favorable au pontage des chaînes de HPC que le réticulant GA utilisé pour l'élaboration par voie acide.

Une nouvelle formulation implique la mise en place d'un protocole original de préparation du collodion. Le Chapitre 7 s'est donc intéressé à l'influence du milieu basique sur un collodion HPC. La base utilisée, le NaOH, déprotone les chaînes de polymère, augmentant la force ionique, ce qui conduit à une diminution de la LCST lors de l'ajout d'une quantité de NaOH. Une formulation (HPC (20 wt%); PEGDE (15 wt%); NaOH (1 wt%)) a ainsi été mise en place afin d'obtenir un collodion HPC en milieu basique. Un suivi rhéologique du collodion a mis en évidence une solidification du collodion en système fermé au bout de 9h00, montrant une efficacité de réticulation supérieure à celui étudié en élaboration par voie acide. Toutefois, une réaction de réticulation rapide rend une étape de dégazage impossible.

Le Chapitre 8 s'est focalisé sur différentes méthodes d'élaboration en voie basique afin de définir la plus adéquate dans l'objectif d'une élaboration en géométrie fibre creuse. Parmi les protocoles étudiés, la méthode d'élaboration par mélangeur statique (B3) semble être la plus prometteuse. Il se compose de deux parties : polymère (HPC) et catalyseur (NaOH) dans la première partie et réticulant (PEGDE) dans la deuxième partie. Les concentrations choisies permettent d'obtenir une formulation finale avec les proportions suivantes : HPC : 20 wt%; PEGDE : 15 wt%; NaOH : 1 wt%. Les deux parties du collodion sont ensuite injectées dans un mélangeur statique avant l'étape d'étalement de la membrane. Un système original intégrant un mélangeur statique permet d'obtenir un collodion sans bulles pour l'étape d'étalement. Une observation de la structure par imagerie MEB montre la présence d'une porosité et le suivi du taux de gonflement de la membrane permet de valider le protocole d'élaboration d'une membrane HPC auto-supportée. Ces résultats démontrent l'efficacité de la réticulation en milieu basique et la possibilité de tester cette série de membranes en filtration frontale.

Les performances en filtration ont donc été reportées dans le Chapitre 9. Une mesure de flux sur une gamme de pression de 0 – 3 bars a mis en évidence la présence d'une hystérésis. Une application d'une pression trop élevée conduit à une déformation de la

structure membranaire induisant une compression des chemins débouchants et donc une diminution des flux en filtration ($L_p = 133-196 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$). La pression d'utilisation a donc été adaptée en conséquence, le flux membranaire a été mesuré dans une gamme de pression de 0 bars à 1 bars donnant une perméabilité de $L_p = 101 \pm 14 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Le phénomène d'hystérésis n'est plus observé et la perméabilité de la membrane reste donc constante sur toute la mesure. La reproductibilité et la répétabilité des performances en filtration ont pu être confirmées grâce à une série de membranes élaborées en suivant la même méthode. Toutefois, une utilisation continue à 1 bars semble comprimer la membrane durant toute la durée de la mesure.

Bien que la membrane soit déformable sous pression, la répétabilité et la reproductibilité obtenues restent très bonnes et valide la formulation, la préparation du collodion et le procédé d'élaboration d'une membrane HPC par voie basique. La formulation actuelle ne comporte que l'essentiel des composants, soit le polymère, le réticulant et le catalyseur. Les objectifs fixés au début de l'étude étaient d'obtenir une membrane HPC utilisable en industrie par un procédé d'élaboration respectueuse de l'environnement, pour la filtration des eaux de production. La Partie II de ce travail ouvre des importunités sur une utilisation industrielle d'une membrane HPC.

Toutefois, la membrane HPC souffre d'une faible tenue mécanique et est sujette à une déformation structurelle si elle est trop sollicitée. Il serait intéressant d'approfondir cette étude du collodion HPC en faisant intervenir différents additifs tels que des porogènes ou nanoparticules (argile naturelle ou synthétique) afin de consolider la structure membranaire et conférer une résistance mécanique à la pression de filtration pouvant limiter la compression de la membrane et maintenir un flux constant sur une application longue durée.

Actuellement, seules les membranes HPC planes ont pu être testées, l'objectif étant bien entendu l'élaboration de fibre creuse, un futur travail peut être focalisé sur la mise en place d'une chaîne d'extrusion avec un contrôle avancé des paramètres opératoires. Un point important sera mis sur le système de chauffe utilisé, la séparation de phase du HPC étant initié par TIPS - LCST, un système de chauffe extrêmement rapide sera nécessaire. Des mesures préliminaires ont montré l'efficacité d'un système de chauffe par rayonnement faisant appel à des lampes céramiques avec régulation de température. Il a été également observé que la cinétique d'évaporation est un point clé de l'élaboration de membranes HPC, ce dernier accélère la réaction de réticulation et permet d'obtenir plus rapidement une solidification du système polymère. Il est donc envisagé de mettre en place un système de flux laminaire ayant pour but de renouveler l'air autour de la fibre avec une humidité relative élevée par un air sec, augmentant drastiquement le gradient de concentration d'eau dans le milieu gazeux et de ce fait, augmenter la cinétique d'évaporation du solvant eau et favoriser une solidification du système polymère.

C'est pourquoi la mise en place d'un tel système d'élaboration de fibre creuse doit être une priorité pour la suite de l'étude. Un pilote laboratoire d'extrusion sera un atout majeur dans la compréhension et la maîtrise de cette étape du procédé.

Des expériences préliminaires ont montré que la propriété hydrophile du HPC diminue grandement l'adhésion du pétrole sur la membrane HPC rendant le rinçage de ce dernier extrêmement aisé, un simple contact avec un bain d'eau suffit à retirer une grande partie du pétrole présent sur la membrane. Ces résultats sont très encourageants et rapprochent le travail vers son objectif final : la mise au point d'une membrane HPC pour le traitement des eaux de production pétrolière sur plateforme offshore.

Il serait intéressant de mettre la membrane HPC en contact d'une émulsion pétrole dans eau se rapprochant de conditions réelles (10 à 30 *ppm* de pétrole, taille des gouttelettes, température de l'émulsion) et de mesurer les performances en filtration de la membrane sur cette émulsion. La caractérisation des performances en filtration devrait donner accès à la pression de travail, à la sélectivité et au seuil de coupure de la membrane HPC.

Table des figures

1.1	Schéma représentant le spectre de filtration des membranes. (MF) Micro-filtration ; (UF) Ultrafiltration ; (NF) Nanofiltration ; (OI) Osmose Inverse .	13
1.2	Schéma de la structure d'une membrane asymétrique [28]	16
1.3	Schéma de la structure d'une membrane symétrique (isotrope) poreuse (a) et d'une membrane dense (b) [28]	16
1.4	Schéma de la structure d'une membrane composite [28]	16
1.5	Schéma de la structure d'une membrane en enroulement spiralé [28]	17
1.6	Schéma de la structure d'une membrane géométrie tubulaire [32][33][34]	18
1.7	Membrane géométrie fibre creuse avec différents types de structures (a), (b) [28] et (c) [36]	18
1.8	Images MEB de membranes obtenues par séparation de phase : (a) structure de type cellulaire ; (b) bicontinue ; (c) macrovides [47]	21
1.9	Enthalpie libre de mélange ΔG_m d'une solution binaire polymère/solvant en fonction de la composition pour deux températures : état homogène (T_1) et démixtion (T_2)	22
1.10	État d'équilibre du système binaire polymère/solvant pour une température donnée. À T_1 , le système est homogène (1 minima) et présence d'une seule phase. De T_2 à T_5 , le système est en démixtion (2 minima) et présences de deux phases distinctes avec différentes fractions volumiques en fonction de la température	23
1.11	(a) Représentation de $\Delta G_m(\Phi)$ avec les points d'inflexion permettant de tracer la courbe spinodale du système binaire polymère/solvant ; (b) Schéma du diagramme de phase (température T en fonction de la fraction volumique Φ) avec les structures résultant de la démixtion [49][50]	23
1.12	Exemple d'un diagramme de phase représentant la zone stable, instable et métastable du système ternaire. La flèche bleu présente un chemin typique emprunté par le système lors d'un procédé de séparation de phase par NIPS [51]	24
1.13	Schéma décrivant un phénomène de séparation de phase : (a) par diminution de la température $T < UCST$; (b) par augmentation de la température $T > LCST$	25
1.14	Représentation schématique de la structure chimique de la chitin	26
1.15	Représentation schématique de la structure chimique de la cellulose	27
1.16	Représentation d'une unité de cellobiose d'une chaîne de polymères d'HPC. Chaque R des groupements -OR peut être remplacé par R_1 ou R_2	28
1.17	Diagramme de phase du système HPC-eau avec plusieurs domaines en dessous de la LCST : (I) isotrope ; (II) isotrope et cristaux liquides ; (III) cristaux liquide ; (IV) cristallin [73] [78] [79] [80]	28

1.18	Représentation d'une acétalisation entre un aldéhyde et le HPC	30
1.19	Représentation de la réaction de réticulation entre un groupe époxy et le HPC	30
1.20	Tailles des structures au cours de la séparation de phase des systèmes : HPC - eau ; HPC - eau - GA ; HPC - eau - PEG ; HPC - eau - GA - PEG, pour des rampes de montée en température de : (a) $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) $120\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [9]	31
1.21	Photos obtenues par imagerie MEB d'une membrane HPC. (1) surface supérieure ; (2) section [9]	32
2.1	Schéma de la structure chimique du glutaraldehyde (GA)	37
2.2	Schéma de la structure chimique du Poly(éthylène glycol) diglycidyl éther (PEGDE)	37
2.3	Schéma de la structure chimique du Poly(éthylène glycol) 200 (PEG 200)	38
2.4	Schéma récapitulatif de la méthode de préparation A1 d'un collodion	38
2.5	Schéma récapitulatif de la méthode de préparation A2 d'un collodion	39
2.6	Schéma récapitulatif de la méthode de préparation A3 d'un collodion	39
2.7	Schéma récapitulatif de la méthode de préparation B1 d'un collodion	40
2.8	Schéma récapitulatif de la méthode de préparation B2, B2-1, B2-2 et B2-3 d'un collodion	40
2.9	Schéma récapitulatif de la méthode de préparation B3 d'un collodion	41
2.10	Schéma d'un mélangeur statique. Le système fonctionne en régime laminaire ; il divise le débit initial en deux à chaque passage d'un élément du système, le débit est donc subdivisé en continu créant un débit final homogène composé d'un grand nombre de couches minces	41
2.11	Schéma d'un couteau d'étalement (1) et d'une barre spiralé d'étalement (2)	42
2.12	Évolution du champ de vitesse du fluide entre deux plaques séparées d'une distance L lorsque l'une des deux se déplace avec une vitesse U [97]	43
2.13	Schéma d'un microscope optique olympus BX41 [98]	46
2.14	Schéma d'une structure obtenue par décomposition spinodale (1) et un exemple d'image obtenue par transformée de Fourier (FFT) (2)	47
2.15	Schéma d'un dispositif de filtration frontale avec cellule AMICON de 100 ml	47
3.1	Viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour un collodion préparé par la méthode de A. Hanafia (Préparation A1) à une température de 25°C . Chaque échantillon subit un balayage en vitesse de cisaillement (fréquence) de $\dot{\gamma} = 0.2 - 200\text{ }s^{-1}$ deux fois (Passage 1 et 2) avec un temps de repos de 5 min entre chaque passage. Un <i>triplicata</i> des mesures a été effectué pour chaque échantillon	54
3.2	Schéma du comportement rhéologique des chaînes de polymère en solution en fonction de la vitesse de cisaillement appliquée	55
3.3	Schéma du phénomène de déstructuration des chaînes de polymère pour des vitesses de cisaillements différentes ainsi que la relaxation du polymère	56
3.4	Schéma représentant les proportions de chaque composant du collodion, l'ordre d'ajout ainsi que les concentrations locales du HPC à chaque étape de la préparation du collodion pour deux méthodes (A1 et A2) différentes	58
3.5	Mesures des valeurs de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour deux collodions avec deux méthodes de préparation : (1) Préparation (A1) : par agitation magnétique ; (2) Préparation (A2) : par agitation mécanique et modification dans l'ordre d'ajout des composants	59
3.6	(1) Différence de la valeur de viscosité ($\Delta\eta$) et de (2) l'incertitude de mesure sur la viscosité ($\Delta\eta_{\pm}$) entre le Passage 1 et 2 de chaque préparation en fonction de la vitesse de cisaillement	60

3.7	Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes combinaisons de composants (polymère (HPC)/porogène (PEG 200)/réticulant (GA)/eau). (1) HPC/eau; (2) HPC/PEG 200/eau; (3) HPC/GA/eau; (4) HPC/GA/PEG 200/eau	61
3.8	(1) Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour un collodion complet (polymère; réticulant; additif; catalyseur) pour différents temps de repos. (2) Module élastique G' et visqueux G'' [Pa] en fonction de la fréquence angulaire [$rad.s^{-1}$]	62
3.9	Photos d'un échantillon de collodion après un temps de repos de 7 jours	63
3.10	Viscosité du mélange HPC/eau en fonction de la vitesse de cisaillement. Préparation (A2) avec étape de chauffe à $60^{\circ}C$ (\circ rouge); Préparation (A3) à température ambiante $20 - 25^{\circ}C$ (\square noir). (1) Passage 1; (2) Passage 2	64
3.11	Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement d'un collodion provenant de POLYMEM à différentes températures de mesures	65
3.12	Schéma d'une unité de cellobiose HPC	66
3.13	Schéma de la réaction de réticulation entre un cellobiose de HPC et une chaîne de glutaraldéhyde (GA)	67
3.14	Collodion préparé avec la méthode (A3). Mesure de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations en réticulant (GA) (\triangle rouge - $5 wt\%$; \circ bleu - $6 wt\%$; \square noir - $7.5 wt\%$)	68
3.15	Mesures de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour un collodion à $6 wt\%$ en réticulant préparé à température ambiante ($20 - 25^{\circ}C$)	69
3.16	(1) Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour un collodion complet à $6 wt\%$ en réticulant, pour différents temps de repos. (2) Module élastique G' et visqueux G'' [Pa] en fonction de la fréquence angulaire [$rad.s^{-1}$]	69
4.1	Diagramme de phase du HPC simplifié. (1) réticulation avant séparation de phase; (2) réticulation après séparation de phase (Chapitre ?? - Figure 1.17	72
4.2	Comportement rhéologique du module élastique (G') et visqueux (G'') en fonction du temps, pour une amplitude de $\gamma = 0.5\%$ et une fréquence angulaire de $\omega = 1 rad.s^{-1}$	72
4.3	Images du comportement rhéologique du collodion dans un système fermé (1)(2) et un système ouvert (3)(4)	73
4.4	Masse normalisée des membranes pour différentes humidités relatives d'élaboration : (1) boîte à gants; (2) enceinte climatique	75
4.5	Images MEB de la section d'une membrane (1) avec un grossissement de la surface supérieure (2) ainsi que de la section (3)	77
4.6	Suivi de la masse normalisée des membranes HPC en fonction du temps	77
5.1	Flux en fonction de la pression pour les membranes perméables à l'eau	80
5.2	Flux en fonction de la pression d'une membrane HPC (E096_2). [1] Montée en pression représentée en bleu et [2] descente en pression représentée en rouge	82
5.3	Mesures de flux en fonction de la pression. (1) La pression "levier" se situe entre $1.0 - 1.5 bars$ avec flux maximal de $J_{max} = 15.5 \pm 0.7 l.h^{-1}.m^{-2}$ pour une pression de $3.5 bars$ après traitement thermique. (2) La pression "levier" se situe entre $0.5 - 1.0 bars$ avec $J_{max} = 77.8 \pm 1.9 l.h^{-1}.m^{-2}$ pour une pression de $3.5 bars$ après traitement thermique	83
5.4	Flux mesuré en fonction de la pression pour une membrane avant traitement thermique (\square noir) et après traitement thermique (\circ rouge)	85
5.5	Schéma de la réaction de réticulation entre un cellobiose de HPC et le glutaraldéhyde	86

6.1	Photo et schéma du réacteur utilisé à POLYMEM. (a) module de type défloculeuse; (b) réacteur; (c) moteur mécanique; (d) entrée secondaire du réacteur; (e) enveloppe thermostatée [110]	88
6.2	Schéma du système de filage semi-industriel utilisé chez POLYMEM	90
6.3	Schéma de la filière d'extrusion de POLYMEM avec (1) l'entrée du collodion, (2) l'entrée du liquide interne et (3) la régulation de température	90
6.4	Photos d'un collodion de HPC injecté dans un bain eau-glycérol (30–70 wt%)	91
6.5	Longueur de la fibre obtenue par extrusion en fonction de la température du collodion. Température du liquide interne fixée à 40°C	92
6.6	Longueur de la fibre obtenue par extrusion en fonction de la température du liquide interne. Température du collodion fixée à 50°C	93
6.7	Schéma du dispositif d'extrusion mis en place au laboratoire	95
7.1	Structure chimique du poly(éthylène glycol) diglycidyl ether - PEGDE. La chaîne centrale est constituée d'un PEG et les extrémités (cercle rouge) de groupements époxy	102
7.2	Images obtenues par microscopie à contraste de phase pour une concentration en NaOH de 3 wt% sur une gamme de température de 12.0 – 18.3°C avec une rampe de 2°C.min ⁻¹ . Une séparation de phase est observée à ~ 15°C	104
7.3	LCST pour un système HPC (20 wt%) - eau - NaOH dans une gamme de concentration en NaOH de 1 – 3.7 wt%	104
7.4	Longueur caractéristique L_c en fonction du temps et de la température du système HPC - NaOH obtenue par microscopie à contraste de phase	105
7.5	Longueur caractéristique L_c en fonction du temps et de la température du système HPC - PEGDE obtenue par microscopie à contraste de phase	106
7.6	Module G' et G'' en fonction du temps pour une formulation contenant le polymère, le catalyseur et le réticulant. Paramètres de mesure : déformation de $\gamma = 50\%$, fréquence angulaire de $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$	107
7.7	Longueur caractéristique L_c en fonction du temps et de la température du système HPC - PEGDE - NaOH obtenue par microscopie à contraste de phase	108
8.1	Suivi du rapport massique R_m de la membrane en fonction du temps	111
8.2	Images MEB de la surface supérieure de la membrane HPC à un grossissement de 1.00 k (a) et de 10.0 k (b)	111
8.3	Images MEB de la section de la membrane à un grossissement de 1.00 k (a) et de 10.0 k (b); épaisseur mesurée de $e = 82.4 \mu m$	112
8.4	Images MEB de la surface inférieure de la membrane à un grossissement de 1.00 k (a) et de 10.0 k (b)	112
8.5	Suivi du rapport massique R_m de la membrane en fonction du temps	114
8.6	Images MEB de la surface supérieure (a) et inférieure (b) de la membrane pour un grossissement de 4.00 k	114
8.7	Section de la membrane; épaisseur : 106.0 μm	115
8.8	Masse normalisée en fonction du temps. Membrane immergée dans un bain de NaOH (10 wt%) durant 8h00	116
8.9	Masse normalisée en fonction du temps. Membrane immergée dans un bain de NaOH (20 wt%) durant 8h00	117
8.10	Images MEB de la surface supérieure de la membrane à un grossissement de 1.00 k (a) et de 10.0 k (b)	118
8.11	Images MEB de la section de la membrane à un grossissement de 1.00 k (a) et de 5.00 k (b); épaisseur mesurée : $e = 41.7 \mu m$	118

8.12	Masse normalisée en fonction du temps. Membrane immergée dans un bain d'eau <i>lmin</i> puis dans un bain de NaOH (20 wt%) durant 24h00 tous deux à une température de 50°C	120
8.13	Images MEB de la surface supérieure de la membrane à un grossissement de 1.50 <i>k</i> (a) et de 5.00 <i>k</i> (b)	120
8.14	Images MEB de la section de la membrane à un grossissement de 500 <i>k</i> (a) et de 10.0 <i>k</i> (b); épaisseur mesurée : $e = 111.0 \mu m$	121
8.15	Images MEB de la surface inférieure de la membrane à un grossissement de 500 <i>k</i> (a) et de 2.50 <i>k</i> (b)	121
8.16	Photo d'une membrane obtenue par un procédé d'élaboration par double bain	122
8.17	Schéma du bilan matière nécessaire pour la mise en place du procédé d'élaboration par mélangeur statique	122
8.18	Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la partie 1 (HPC - NaOH) et la partie 2 (PEGDE - eau) du mélangeur statique	123
8.19	Photos de membranes préparées avec un mélangeur statique d'une longueur de 10 <i>cm</i> (1) et d'une longueur de 20 <i>cm</i> (2)	124
8.20	Photos de membranes élaborées par procédé avec mélangeur statique. (1) temps de repos après élaboration de 24h00 : (2) temps de repos après élaboration de 72h00	125
8.21	Mesure du rapport massique de la membrane en fonction du temps	126
8.22	Images MEB de la surface supérieure de la membrane à un grossissement de 3.00 <i>k</i> (a) et de 10.0 <i>k</i> (b)	126
8.23	Images MEB de la section de la membrane à un grossissement de 1.50 <i>k</i> (a) et de 10.0 <i>k</i> (b); épaisseur mesurée : $e = 55.2 \mu m$	127
8.24	Images MEB de la surface inférieure de la membrane à un grossissement de 3.00 <i>k</i> (a) et de 10.0 <i>k</i> (b)	127
8.25	Schéma du procédé d'élaboration de membrane par mélangeur statique. (1) préparation du collodion en deux parties; (2) mélange du collodion via un mélangeur statique; (3) étalement du collodion; (4) chauffe du collodion afin d'initier la séparation de phase; (5) temps de repos afin de finaliser la réticulation chimique	128
9.1	Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 1	130
9.2	Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 2 effectuée 1 jour après la Filtration 1	131
9.3	Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 3 effectuée 3 jours après la Filtration 2	132
9.4	Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 4 effectuée 1 jour après la Filtration 3	133
9.5	Mesure du flux en fonction de la pression de la membrane E1_1 pour la Filtration 5 effectuée 7 jours après la Filtration 4	134
9.6	Mesure du flux de la membrane pour une montée puis une descente en pression	135
9.7	Mesure du flux de la membrane pour une montée puis une descente en pression	136
9.8	Mesure du flux de la membrane en fonction de la pression pour un conditionnement en filtration frontale	137
9.9	Mesure du flux de la membrane en fonction de la pression pour une première filtration	138
9.10	Flux d'une membrane en fonction du temps pour une sollicitation continue à 1 <i>bar</i>	139

Liste des tableaux

1.1	Procédés de séparation utilisés dans l'industrie membranaire [15][29][28] . . .	14
1.2	Principaux matériaux céramiques utilisés dans l'industrie membranaire [28]	19
1.3	Principaux polymères organiques utilisés dans l'industrie membranaire [28]	20
1.4	Tableau comparatif entre les membranes minérales et organiques [28]	21
1.5	Tableau regroupant plusieurs dérivés de la chitin [64]	27
2.1	Caractéristiques des HPC (n° CAS :9004-64-2) utilisés.	36
2.2	Méthodes conventionnelle et universelle	36
2.3	Tableau récapitulatif des conditions opératoires en filtration	48
3.1	Tableau regroupant le nombre de r_{OH} et les rapports stoechiométriques obtenus pour différentes concentrations massiques ($wt\%$) en GA (basée sur une masse totale du collodion de 10 g)	67
5.1	Regroupement des perméabilités ($l.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$) obtenues pour deux séries de membranes (cf. Figure 5.1 et 5.3) ayant subi ou non un traitement thermique	84
7.1	Valeurs obtenues via le calcul du rapport stoechiométrique pour le HPC . . .	102
7.2	Tableau regroupant la quantité de NaOH et de PEGDE pour différentes valeurs du nombre de pontage r_{OH}	103
7.3	Formulation choisie pour le collodion HPC en milieu basique	103
8.1	Stabilité au cours du temps d'une membrane HPC préparée par bain de coagulation pour différents temps de contact	116
8.2	Tableau récapitulatif des composants, des débits et de leurs concentrations à l'entrée (Partie 1 et Partie 2) et à la sortie du mélangeur statique	123
8.3	Tableau regroupant toutes les informations de chaque étape du procédé d'élaboration III (par mélangeur statique)	128
9.1	Perméabilité des différentes membranes mesurée en filtration	137
9.2	Perméabilité des différentes membranes mesurée en filtration	138

Références

- [1] International Energy Agency. Key world energy statistics. *Secure Sustainable Together*, (<http://www.iea.org/statistics/>), 2017. 7
- [2] <http://www.ufip.fr/petrole/petrole-et-energie>. 7
- [3] IFPEN. <http://www.ifpennergiesnouvelles.fr/>. 7, 11, 141
- [4] IFP, TOTAL FinaElf, and Beicip-Franlab. *Recherche et production du pétrole et du gaz - Réserves, coûts, contrats*. Publication de l'institut français du pétrole (IFP) - Editions TECHNIP, 2002. 7
- [5] L. Nabzar and J.L. Duplan. Panorama 2011. *IFP Energies Nouvelles*, (www.ifpennergiesnouvelles.com), 2011. 7, 12, 13
- [6] Gouvernement du Québec. Bilan de conformité environnementale. *Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs*, (ISBN : 978-2-550-63160-6), 2011. 8
- [7] Lenntech. Lenntech water treatment solutions. (<https://www.lenntech.com>). 8
- [8] W. Guo, H.H. Ngo, and J. Li. A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, (<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>), 2012. 8
- [9] A. Hanafia. *Etude des mecanismes interdependants d'elaboration d'une membrane polymere sans solvant organique par une methode originale de separation de phase (TIPS-LCST), a partir d'un polymere biosource : l'hydroxypropyl cellulose*. PhD thesis, Universite Montpellier 2, 2014. 8, 9, 30, 31, 32, 41, 53, 54, 72, 73, 82, 148
- [10] Bp. BP statistical review of world energy. *BP*, (66), 2017. 11, 13
- [11] Connaissance des Energie. <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/petrole-et-gaz-offshore>. 12
- [12] S. Bourdon and A. Baudot. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Applications diverses. *Techniques de l'ingenieur*, (J2796 : V2), 2006. 12
- [13] G.M. Rios. Introduction aux enjeux des procedes membranaires. *Techniques de l'ingenieur*, (J2842 : V1), 2012. 12
- [14] P. Aimar. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Mise en oeuvre et performances. *Techniques de l'ingenieur*, (W4110 : V1), 2006. 12
- [15] H. Strathmann and K. Kock. Formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination*, (21, 241-255 : [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)88244-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88244-2)), 1977. 12, 14, 24, 153
- [16] G. George, N. Bhorla, S. AlHallaq, A. Abdala, and V. Mittal. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. *Separation and purification technology*, (158 : 333-356), 2016. 12

-
- [17] G. Daufin, J-P Escudier, H. Carrere, S. Berot, L. Fillaudeau, and M. Decloux. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Institution of Chemical Engineers*, (79C : 89), 2001. 13
- [18] K. Dalane, Z. Dai, G. Mogseth, M. Hillestad, and L. Deng. Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing : A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, (39 : 101-117 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2017.01.023>), 2017. 13
- [19] B.V. Bruggen, C. Vandecasteele, T.V. Gestel, W. Doyen, and R. Leysen. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environnemental Progress*, (22 : 1), 2003. 13
- [20] X. Shi, K.Y. Leong, and H.Y. Ng. Anaerobic treatment of pharmaceutical wastewater : A critical review. *Bioresource Technology*, (245 : 1238-1244 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.150>), 2017. 13
- [21] J.C. Cicile. Distillation. absorption - Etude pratique. *Techniques de l'ingenieur*, (J2610 : V2), 2001. 13
- [22] J.M. Rovell. Dessalement de l'eau de mer. *Techniques de l'ingenieur*, (W5700 : V1), 2010. 13
- [23] F. Macedonio and E. Drioli. Membrane engineering for green process engineering. *Engineering*, (3 : 290-298 : <http://dx.doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.026>), 2017. 13
- [24] M. Ulbricht. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, (47 : 2217-2262), 2006. 13, 20
- [25] R. Audinos. Membranes semi-permeables - Generalites. *Techniques de l'ingenieur*, (K360), 1999. 13, 15
- [26] C. Causserand. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Caracterisation des membranes. *Techniques de l'ingenieur*, (J2792), 2015. 13
- [27] J. Mulder. *Basic principles of membrane technology*. Springer Science and Business Media - Edition 2 : 2012 - 940091766X, 9789400917668. 13
- [28] J.C. Remigy and S. Desclaux. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Presentation des membranes et modules. *Techniques de l'ingenieur*, (W4090 V1), 2007. 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 27, 147, 153
- [29] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, and N. Hilal. Nanofiltration membranes review : Recent advances and future prospects. *Desalination*, (356 : 226-254), 2015. 14, 15, 153
- [30] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin. Reverse osmosis desalination : Water sources, technology and today's challenges. *Water Research*, (43 : 2317-2348 : doi :10.1016/j.watres.2009.03.010), 2009. 15
- [31] R. Audinos. Membranes semi-permeables - Membranes d'osmose inverse. *Techniques de l'ingenieur*, (K362 V1), 2000. 15
- [32] Degremont. Memento : Technique de l'eau. *Tec et Doc*, (10e edition ISBN : 2743007176), 2004. 18, 147
- [33] Tami-industries. <http://www.tami-industries.com/frame.asp>. 2006. 18, 147
- [34] Groupe Hellopro. (<http://www.hellopro.fr>). 18, 147
- [35] S.P. Nunes and K.V. Peinemann. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2001. 18

-
- [36] S. Rajabzadeh, T. Maruyama, T. Sotani, and H. Matsuyama. Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method. *Separation and Purification Technology*, (63 : 415-423 : doi :10.1016/j.seppur.2008.05.027), 2008. 18, 32, 147
- [37] M.B. Ali, N. Hamdi, M.A. Rodriguez, and K. Mahmoudi. Preparation and characterization of new ceramic membranes for ultrafiltration. *Ceramics International*, (44 : 2328-2335 : http ://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.199), 2018. 19
- [38] R. Shang, A. Goulas, C.Y. Tang, X. de Frias Serra, L.C. Rietveld, and S.G.J. Heijman. Atmospheric pressure atomic layer deposition for tight ceramic nanofiltration membranes : synthesis and application in water purification. *Journal of Membrane Science*, (528 : 163-170 : doi :10.1016/j.memsci.2017.01.023), 2017. 19
- [39] K.D. Bishop and T.J. Kirkmann. Inorganic structure for molecular separation. *Patent 20090131244 A1*, 2013. 19
- [40] D. Bouyer, C. Faur, and C Pochat. Procédé d'élaboration de membranes par séparation de phases. *Techniques de l'ingénieur*, (J2799), 2011. 20, 21, 24, 25
- [41] F. Yan and W.A. Goedel. A simple and effective method for the preparation of porous membranes with three-dimensionally arranged pores. *Advanced Materials*, (16 n11 June 4), 2004. 21
- [42] J-H. Kim and K-H. Lee. Effect of peg additive on membrane formation by phase inversion. *Journal of Membrane Science*, (136 : 153-163), 1997. 21
- [43] M. Yan, X. Tian, G. Peng, Y. Cao, and D. Li. Hierarchically porous materials prepared by selective laser sintering. *Materials and Design*, (135 : 62-68), 2017. 21
- [44] B.A. Pulido, C. Waldron, M.G. Zolotukhin, and S.P. Nunes. Porous polymeric membranes with thermal and solvent resistance. *Journal of Membrane Science*, (539 : 187-196), 2017. 21
- [45] H. Matsuyama, M. Teramoto, R. Nakatani, and T. Maki. Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase ii. membrane morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, (74 : 171-178), 1999. 21, 24
- [46] R.E. Kesting. *Synthetic polymer membranes*. McGraw Hill, New York - 1972. 21
- [47] Y.S. Su, C.Y. Kuo, D.M. Wang, J.Y. Lai, A. Deratani, C. Pochat, and D. Bouyer. Interplay of mass transfer, phase separation, and membrane morphology in vapor-induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, (338 : 7-28), 2009. 21, 147
- [48] P. J. Flory. *Principle of polymer chemistry*. Cornell University Press, ITHACA - New York - 1953. 22
- [49] M. Khayet and T. Matsuura. *Thermally Induced Phase Separation for MD membrane formation - Chapter 5*. Membrane Distillation - Principles and applications - 2011 : 89-120 https ://doi.org/10.1016/B978-0-444-53126-1.10005-3. 23, 147
- [50] P.G de Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. United States of America : Cornell University Press, 1979. 23, 25, 147
- [51] P. van de Witte, P.J. Dijkstra, J.W.A. van den Berg, and J. Feijen. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation - Review. *Journal of Membrane Science*, (117 : 1-31), 1996. 24, 25, 147
- [52] G-R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E-M-V. Hoek. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation : A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (50 : 3798-3817 : dx.doi.org/10.1021/ie101928r), 2011. 24
-

-
- [53] M. Paul and S.D. Jons. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes : A review. *Polymer*, (103 : 417-456), 2016. 25
- [54] H. Matsuyama, M. Yuasa, Y. Kitamura, M. Teramoto, and D.R. Lloyd. Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, (197 : 91-100 : [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00506-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00506-8)), 2000. 25
- [55] W R. Roy. *Environmental impact of solvents*. Illinois state geological survey - chapter 17. 25
- [56] P.T. Anastas and J.B. Zimmerman. Through the 12 principles GREEN engineering. *Environmental science and technology*, (95A-101A), 2003. 25
- [57] C.C. Thong, D.C.L. Teo, and C.K. Ng. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials : A review of its engineering properties and microstructure behavior. *Construction and Building Materials*, (107 : 172-180 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.188>), 2016. 26
- [58] O. MBarki. *Etude des mecanismes de formation de membranes vertes a partir d'un systeme PVA/eau par une methode d'inversion de phase originale :LCST-TIPS*. PhD thesis, Universite Montpellier 2, 2014. 26
- [59] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht. Comprehensive cellulose chemistry. volume 1. fundamentals and analytical methods. *Journal of American Chemical Society*, (121-37 : 8677 : Book Reviews), 1999. 26
- [60] L.L. Hench. A forecast for the future. *Biomaterials*, (19 : 1419-1423 : PII : S0142-9612(98)00133-1), 1998. 26
- [61] M. Rinaudo. Chitin and chitosan : Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, (31 : 603-632 : doi :10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001), 2006. 26, 27
- [62] d R.A.A. Muzzarelli M.N.V. Ravi Kumar a, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, and A.J. Domb. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. *Chemical Review*, (104 : 6017-6084 : doi :10.1021/cr030441b), 2004. 26
- [63] A.B. Jull, C.N. Mhurchu, D.A. Bennett, C.A.E. Dunshea-Mooij, and A. Rodgers. Chitosan for overweight or obesity - Review. *Cochrane Library*, (doi :10.1002/14651858.CD003892.pub3), 2008. 26
- [64] M.N.V. Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, (46 : 1-27 : PII : S1381-5148(00)00038-9), 2000. 26, 27, 153
- [65] S.B. Rekik, S. Gassara, J. Bouaziz, A. Deratani, and S. Baklouti. Development and characterization of porous membranes based on kaolin/chitosan composite. *Applied Clay Science*, (143 : 1-9 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.008>), 2017. 27
- [66] C. Li, T. Lou, X. Yan, Y.Z. Long, G. Cui, and X. Wang. Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbents for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, (106 : 768-774 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.072>), 2018. 27
- [67] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, and S. Perrier. Cellulose modification by polymer grafting : A review. *Chemical Society Reviews*, (38-7 : 1825-2148 : doi :10.1039/b808639g), 2008. 27
- [68] I. Siro and D. Plackett. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : A review. *Cellulose*, (17 : 459-494 : doi 10.1007/s10570-010-9405-y), 2010. 27
- [69] J.L. Wertz, C. Heneffe, A. Richel, and P. Gerin. Polymere biobases : amidon, PLA, PHA, PE et PET. *ValBiom - valorisation de la biomasse asbl*, (www.valbiom.be), 2016. 27

-
- [70] ANSES, (<https://www.anses.fr/fr>), 2018. 27
- [71] Ahsland. *Klucel hydroxypropylcellulose - Physical and chemical properties*. p5. 27, 64, 91
- [72] I. Von Roten, C. Madjdpour, P. Frascarolo, M.A. Burmeister, A. Fisch, S. Schramm, T. Bombeli, and D.R. Spahn. Molar substitution and C2/C6 ratio of hydroxyethyl starch : influence on blood coagulation. *British Journal of Anaesthesia*, (96-4 : 455-63), 2006. 27, 66
- [73] S. Guido and N. Grizzuti. Phase separation effects in the rheology of aqueous solutions of hydroxypropylcellulose. *Rheol. Acta*, (34 : 137-146), 1995. 28, 31, 147
- [74] H. Fischer, M. Murray, A. Keller, and J.A. Odell. On the phase diagram of the system hydroxypropyl cellulose - water. *Journal of materials science*, (30 : 4623-4627), 1995. 28
- [75] F. F-L. Ho, R.R. Kohler, and G.A. Ward. Determination of molar substitution and degree of substitution of hydroxypropyl cellulose by nuclear magnetic resonance spectrometry. *Analytical Chemistry*, (44-1 : January), 1972. 28
- [76] S. Fortin and G. Charlet. Phase diagram of aqueous solution of (Hydroxypropyl) cellulose. *Macromolecules*, (22 : 2286-2292), 1989. 28
- [77] P. Collings. *Nature's delicate phase of matter*. 2nd edition : Princeton University Press - New Jersey, 202. 28
- [78] C. Larez-V and V. Crescenzi. Phase separation of rigid polymers in poor solvents 1, hpc in water. *Macromolecules*, (28 : 5280-5284 : doi : 0024-9297/95/2228-52), 1995. 28, 147
- [79] S.A. Vshivkov, E.V. Rusinova, and A.G. Galyas. Phase diagrams and rheological properties of cellulose ether solutions in magnetic field. *European Polymer Journal*, (59 : doi : 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.042), 2014. 28, 147
- [80] V.V. Makarova and V. Kulichikhin. Application of interferometry to analysis of polymer-polymer and polymer-solvent interactions. *Interferometry - Research and applications in science and technology*, (20 : 396-436 : doi : 10.5772/35816), 2012. 28, 29, 147
- [81] N. Reddy, R. Reddy, and Q. Jiang. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. *Trends in Biotechnology*, (33-6 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.03.008> - Review), 2015. 29
- [82] S. Suto and N. Ui. Chemical crosslinking of hydroxypropyl cellulose and chitosan blends. *Journal of Applied Polymer Science*, (61 : 2273-2278 : ccc 0021-8995/96/132273-06), 1996. 29
- [83] M.M. Beppu, R.S. Viera, C.G. Aimoli, and C.C. Santana. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde : Effect on ion permeability and water absorption. *Journal of Membrane Science*, (301 : 126-130 : doi :10.1016/j.memsci.2007.06.015), 2006. 29
- [84] E. Marsano, E. Bianchi, and L. Sciutto. Microporous thermally sensitive hydrogels based on HPC crosslinked with poly ethylene glycol diglycidyl ether. *Polymer*, (44 : 6835-6841 : doi :10.1016/S0032-3861(03)00693-1), 2003. 30
- [85] C. Roschinski and W-M. Kulicke. Rheological characterization of aqueous hydroxypropyl cellulose solutions close to phase separation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, (201 : 2031-2040), 2000. 31
- [86] A. Tanaka, T. Furubayashi, M. Tomisaki, M. Kawakami, S. Kimura, D. Inoue, K. Kusamori, H. Katsumi, T. Sakane, and A. Yamamoto. Nasal drug absorption from powder formulations : The effect of three types of hydroxypropyl cellulose (HPC). *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, (96 : 284-289), 2017. 31

-
- [87] P. Chen, X. Liu, R. Jin, W. Nie, and Y. Zhou. Dye adsorption and photo-induced recycling of hydroxypropyl cellulose/molybdenum disulfide composite hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, (167 : 36-43), 2017. 31
- [88] P. Ledwon, J.R. Andrade, M. Lapkowski, and A. Pawlicka. Hydroxypropyl cellulose-based gel electrolyte for electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, (159 : 227-233), 2015. 31
- [89] D. Lopez-Velasquez, A. Bello, and E. Perez. Preparation and characterisation of hydrophobically modified hydroxypropyl cellulose : Side-chain crystallisation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, (205 : 1886-1892), 2004. 31
- [90] N.A. El-Wakil, N.F. Kassem, and M.L. Hassan. Hydroxypropyl cellulose/rice straw oxidized cellulose nanocrystals nanocomposites and their use in paper coating. *Industrial Crops and Products*, (93 : 186-192), 2016. 31
- [91] S.L. Obispo. Gel Permeation Chromatography. *Polymer and Coating Laboratory*, (California Polytechnic State University), 2007. 36
- [92] A. Oryan, A. Kamali, A. Moshiri, H. Baharvand, and H. Daemi. Chemical crosslinking of biopolymeric scaffolds : current knowledge and future directions of crosslinked engineered bone scaffolds. *International Journal of Biological Macromolecules*, (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.184> - Reviews), 2017. 37
- [93] I. Migneault, C. Dartiguenave, M.J. Bertrand, and K.C. Waldron. Glutaraldehyde : behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking. *BioTechniques*, (37 : 790-802), 2004. 37, 62
- [94] A. Hanafia, C. Faur, A. Deratani, P. Guenon, H. Garate, D. Quemener, C. Pochat-Bohatier, and D. Bouyer. Fabrication of novel porous membrane from biobased water-soluble polymer (hydroxypropyl cellulose). *Journal of Membrane Science*, (526 : 212-220), 2016. 38
- [95] C2AI. Banc d'etalonnage d'humidite GSH. *notice d'utilisation*, (Ref NT-GSH-12/08C). 42
- [96] ESPEC. Manuel d'utilisation. (<https://www.espec.com>). 42
- [97] A.P. Deshpande, J. Murali Krishnan, and P.B. Sunil Kumar. *Rheology of complex fluids*. Springer, 2010. 43, 44, 148
- [98] Olympus. Manuel d'utilisation OLYMPUS microscope BX41. 46, 148
- [99] O. Haerberle. Imagerie optique microscopique 3D : Introduction au techniques de microscopie optique. Contraste des images. *ResearchGate*, (<https://www.researchgate.net/publication/257140906>), 2013. 46
- [100] J. Scher. Rheologie, texture et texturation des produits alimentaires. *Techniques de l'ingenieur*, (F3300 V3), 2006. 55
- [101] A. Omari, R. Tabary, D. Rousseau, F.L. Calderon, J. Monteil, and G. Chauveteau. Soft water-soluble microgel dispersions : Structure and rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, (302 : 537-546 : doi :10.1016/j.jcis.2006.07.006), 2006. 55
- [102] K. Kahine, V.T. Nguyen, and M. Lebouche. Ecoulement de fluides non newtoniens Á travers des elargissements brusques. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, (24-8 : 1103-1112 : PII S0735-1933 00104-8), 1997. 55
- [103] D. Quemada, B. Ildefonse, C. Allain, and P. Coussot. *Des grands ecoulements naturels Á la dynamique du tas de sable - Chapitre 7 : Rheologie et structure des suspensions concentrees, aspects generaux*. 123-144 : Cemagref 1997 1ere edition - ISBN 2-85362-485-4. 55
- [104] E. Guazzelli. Rheologie des fluides complexes - COURS. *Ecole ingenieur - FRANCE*, (HAL Id : cel-01522165), 2001. 63
-

-
- [105] S.J. Shilton, G. Bell, and J. Ferguson. The rheology of fibre spinning and the properties of hollow-fibre membranes for gas separation. *Polymer*, (35-24), 1994. 65
- [106] T.S Chung, S.K. Teoh, and X. Hu. Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, (133 : 161-175), 1997. 65
- [107] P. Sukitpaneenit and T.S. Chung. Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of pvdf hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology. *Journal of Membrane Science*, (340 : 192-205), 2009. 65
- [108] Y. Liu, G.H. Koops, and H. Strathmann. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution. *Journal of Membrane Science*, (223 : 187-199), 2003. 65
- [109] M.H. Ho, P.Y. Kuo, H.J Hsieh, T.Y. Hsien, L.T. Hou, J.Y. Lai, and D.M. Wang. Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. *Biomaterials*, (25 : 129-138 : doi :10.1016/S0142-9612(03)00483-6), 2004. 80
- [110] <http://www.gronfa.com/producten/dissolver-ds/>. 88, 150
- [111] A.H. Jawad and M.A. Nawi. Oxidation of crosslinked chitosan-epichlorohydrine film and its application with TiO₂ phenol removal. *Carbohydrate Polymers*, (90 : 87-94 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.066>), 2012. 102
- [112] P. Moonsri, R. Watanesk, S. Watanesk, H. Niamsup, and R.L. Deming. Fibroin membrane preparation and stabilization by polyethylene glycol diglycidyl ether. *Journal of Applied Polymer Science*, (108 : 1402-1406 : doi 10.1002/app.27528), 2008. 102
- [113] A.H. Jawad, M.A. Islan, and B.H. Hameed. Cross-linked chitosan thin film coated onto glass plate as an effective adsorbent for adsorption of reactive orange 16. *International Journal of Biological Macromolecules*, (95 : 743-749 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.087>), 2017. 102
- [114] M.R.E. Aassar, G.F.E. Fawal, E.A. Kamoun, and M.M.G. Fouda. Controlled drug release from cross-linked k-carrageenan/hyaluronic acid membranes. *International Journal of Biological Macromolecules*, (77 : 322-329 : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.055>), 2015. 102
- [115] Z. Dai, L. Ansaloni, D.L. Gin, E.D. Noble, and L. Deng. Facile fabrication of CO₂ separation membranes by cross-linking of poly(ethylene glycol) diglycidyl ether with a diamine and a polyamine-base ionic liquid. *Journal of Membrane Science*, (<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.026>), 2016. 102
- [116] D. Fritsch, P. Merten, K. Heinrich, M. Lazar, and M. Priske. High performance organic solvent nanofiltration membranes : Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs). *Journal of Membrane Science*, (401-402 : 222-231 : doi :10.1016/j.memsci.2012.02.008), 2012. 102

Membrane polymère pour le traitement d'eau de production sur plateforme offshore

Résumé

Ce projet vise à fabriquer une nouvelle génération de membranes polymères hydrophiles à base d'un polymère biosourcé, l'Hydroxypropyl Cellulose (HPC), pour une application dans le traitement des eaux de production. Ces membranes polymères viendront se substituer sur les plateformes offshore aux procédés classiques de traitement en raison de leur compacité, de leur légèreté et de leur aptitude à éliminer efficacement à la fois l'huile et les particules en suspension. Les membranes ont été élaborées via une méthode de séparation de phase originale par augmentation de la température au-dessus de la température critique (LCST-TIPS process). Deux voies d'élaboration ont été étudiées au cours de la thèse selon le mode de réticulation chimique envisagé, l'une en voie acide et l'autre en voie basique. En voie acide, la réticulation a été effectuée à l'aide du Glutaraldehyde alors qu'en voie basique, elle a été réalisée via le Poly(éthylène glycol) diglycidyl éther. Le processus d'élaboration a été contrôlé pour maîtriser les cinétiques des phénomènes élémentaires (séparation de phase, évaporation, réticulation chimique). Les membranes ont été caractérisées via un suivi rhéologique, l'analyse de la morphologie membranaire (MEB) et les performances en filtration ont été étudiées *in fine*. La fabrication des membranes sous forme de fibres creuses a également été initiée aux cours de la thèse.

Polymeric membranes for treatment of produced water on offshore platform

Abstract

This project aims to develop a new generation of hydrophilic polymer membranes based on a biosourced polymer, Hydroxypropyl Cellulose (HPC), for application in the treatment of produced water. These polymeric membranes should replace on offshore platforms the conventional treatment processes because of their compactness, their lightness and their ability to effectively remove both oil and suspended particles. The membranes were developed using an original phase inversion method by increasing the temperature above the critical temperature (LCST-TIPS process). Two ways of membrane formation were investigated in this work according to the mode of chemical crosslinking considered, one in acid medium and the other in basic medium. Considering the acid route, the crosslinking was carried out using glutaraldehyde, while for the basic route it was carried out via PEGDE molecule. A fine control of the membrane formation process was conducted in order to control the kinetics of the whole elementary phenomena involved in the membrane morphogenesis (phase separation, solvent evaporation, and chemical crosslinking). The membranes were characterized via rheological monitoring, the analysis of the membrane morphology (SEM) and the filtration performances were investigated. The issue of hollow fibers fabrication has been also addressed during the thesis.
