



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE :
RESSOURCES PROCÉDÉS PRODUITS ENVIRONNEMENT
LABORATOIRE RÉACTIONS ET GENIE DES PROCÉDÉS
THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 20 Juin 2014
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Haïfa BEN SOLTANE

**Approche compréhensive de la perméation en nanofiltration organique
par des membranes denses de type polyuréthane et polydiméthylsiloxane :
Application au fractionnement de solutions diluées**

Directeur de thèse : Denis ROIZARD, Directeur de Recherche (LRGP, Nancy)

Co-directeur de thèse : Eric FAVRE, Professeur des Universités (ENSIC, Nancy)

Composition du jury

Rapporteurs : Stéphane MARAIS, Professeur des Universités (INSA, Rouen)

Anthony SZYMCZYK, Professeur des Universités (ISCR, Rennes)

Examineurs : Murielle RABILLER-BAUDRY, Professeur première classe (ISCR, Rennes)

Jean-Luc DUBOIS, Directeur Scientifique (Arkema)

À mes chers parents...

À mes deux hommes : Anis et Elyes...

À mes chers frères Aymen et Omar...

À la mémoire de ma tante Souad...

Remerciements

Au début de ma thèse, je me rappelle avoir lu ces deux phrases qui m'avaient alors marquée :

« Comme le coureur de fond, le doctorant doit tenir la distance. Mais à la différence du marathonien, personne n'a tracé pour lui de ligne d'arrivée ».

Je ne sais pas si je les avais vraiment comprises à l'époque, mais maintenant et avec un peu plus de recul, je me rends compte que la thèse est une aventure à part entière, une aventure où personne ne trace pour nous en avance ni la ligne d'arrivée ni le chemin à emprunter.

Cette expérience n'aurait pas pu aboutir sans l'aide précieuse de plusieurs personnes qui m'ont accompagnée durant ces quelques années.

Je souhaite tout d'abord exprimer toute ma gratitude à mes deux directeurs de thèse Denis ROIZARD et Eric FAVRE qui m'ont tant apportée sur le plan professionnel ainsi que sur le plan humain et qui ont cru en moi jusqu'au bout.

Merci Denis pour ta disponibilité sans limite, ton engagement et ton soutien quotidien, pour tous les moments de débat et de partage qu'on a passés ensemble ainsi que pour les délicieux chocolats qui m'attendaient souvent dans ton bureau. Je n'oublierai jamais que c'est toi qui m'as donné envie de faire de la recherche. Merci de m'avoir réconciliée avec la chimie organique et de m'avoir fait découvrir le monde de la synthèse et des polymères.

Merci Eric pour ton aide précieuse et tes conseils avisés tout au long de cette thèse. Merci pour ton enthousiasme et ta générosité, toi qui a toujours su trouver les mots justes (et les plus délicieux des caramels) pour me remonter le moral dans les moments les plus difficiles.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail et d'avoir participé à la discussion constructive qui a suivi ma présentation.

Merci à Madame Murielle RABILLER-BAUDRY d'avoir présidé le jury ainsi que d'avoir été la coordinatrice du projet ANR dans lequel s'est inscrit ma thèse.

Je remercie aussi Monsieur Stéphane MARAIS et Monsieur Anthony SZYMCZYK pour l'attention qu'ils ont accordée à la lecture de mon manuscrit et les remarques intéressantes qu'ils m'ont communiquées.

Mes remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes des différents services du LRGP sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu être effectué : plus particulièrement merci à Hakim et Franck, (Service Instrumentation, Electronique), à Thierry BOUCETTA, à Véronique STOLF ainsi qu'à l'ensemble du personnel de l'atelier Mécanique.

Je remercie également Mohamed HAMOU et Ahmed ELLAFI qui ont effectué leurs stages de fin d'étude avec moi pour leur implication et leur contribution dans certaines parties de ce travail.

Ces remerciements sont aussi pour moi l'occasion pour exprimer ma reconnaissance à Christophe Carpier et Thierry DELATOUR pour m'avoir fait découvrir les joies de l'enseignement.

Viennent ensuite tous ceux et celles sans qui cette aventure n'aurait pas été la même, les collègues qui sont devenus pour moi des amis et une seconde famille : Merci à Camel mon « compagnon » de thèse avec qui j'ai partagé les galères et les problèmes de manips mais aussi les plus beaux souvenirs au cours de cette thèse. Merci à Elodie, à Sandrine et à Fleur d'avoir été les meilleures copines et d'avoir partagé avec moi des moments importants de ma vie.

Merci à Clément, à Bouchra, à Mouna, à Jean-Pierre, à Christophe et à toutes les personnes qui ont rendu cette expérience inoubliable. Une pensée particulière à Danielle pour son soutien, sa joie de vivre et son sourire permanent qui faisait souvent apparaître le soleil dans le ciel gris de Nancy.

Je n'oublie pas aussi mes copines de toujours Manel, Imene, Meriem², Wiem et Lamia, merci de ne pas avoir laissé la distance briser les liens de notre amitié.

À mon papa et à ma maman, cette réussite est surtout la vôtre et les mots sont insuffisants pour décrire tout mon amour et ma gratitude. Merci d'avoir toujours été à mes côtés et de m'avoir toujours soutenue dans toutes mes décisions, même celle qui impliquait mon départ à des milliers de kilomètres de vous. Sans vous je ne serai jamais arrivée là où je suis, vous qui avez toujours réglé vos réveils aux horaires de mes examens et de mes périodes de révision.

Un grand merci à toute ma famille et particulièrement à ma tante Tatoufa, à mes deux frères Aymen et Omar, à mon petit neveu Noah et à mon petit chéri Ayoub.

Enfin mes remerciements s'adressent à mes deux hommes chéris.

Elyes, merci à toi mon enfant d'avoir accompagné maman dans une grande partie de cette aventure. Plus grand, tu garderas peut être un souvenir vague de moi te berçant, certes avec des articles sur la nanofiltration organique mais avec beaucoup d'amour.

Anis, merci mon amour d'avoir été pour moi le meilleur des maris et des amis et de m'avoir soutenue dans les moments de doute et de fatigue. Sans toi je ne n'aurai certainement pas pu aller jusqu'au bout de cette aventure.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	- 1 -
ÉTAT DE L'ART DE LA NANOFILTRATION ORGANIQUE.....	- 3 -
CADRE ET OBJECTIFS DE LA THÈSE.....	- 3 -
PARTIE A : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MEMBRANES ORIGINALES EN POLYURETHANES	
INTRODUCTION.....	- 12 -
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	- 14 -
I.1. Généralités sur les membranes	- 14 -
I.1.1. Classification des membranes	- 14 -
I.1.2. Méthode de synthèse des membranes	- 15 -
I.1.2.1. Synthèse des membranes denses homogènes	- 15 -
I.1.2.2. Synthèse des membranes poreuses	- 15 -
I.1.2.3. Synthèse des membranes asymétriques	- 15 -
I.2. Les membranes en nanofiltration organique.....	- 17 -
I.2.1. Les membranes céramiques.....	- 17 -
I.2.2. Les membranes polymères	- 18 -
I.3. Synthèse de membranes en polyuréthanes.....	- 20 -
I.3.1. Choix du polyuréthane comme matériau membranaire.....	- 20 -
I.3.2. Généralités sur les méthodes de synthèse des polyuréthanes	- 21 -
I.3.3. Synthèse des polyuréthanes par la polyaddition d'un diol et d'un diisocyanate	- 21 -
I.3.3.1. Choix du diisocyanate	- 21 -
I.3.3.2. Choix du diol	- 23 -
I.3.3.3. Voies de synthèse	- 23 -
I.3.3.4. Avancement de la polymérisation	- 24 -

I.4.	Caractérisation du polymère et des membranes	- 27 -
I.4.1.	Suivi de la réaction par spectroscopie Infrarouge	- 27 -
I.4.2.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	- 28 -
I.4.3.	Analyse enthalpique différentielle (DSC)	- 29 -

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES- 31 -

II.1.	Matériaux : Solvants et Réactifs	- 31 -
II.2.	Méthodes et stratégies de synthèse.....	- 33 -
II.2.1.	Protocole de synthèse	- 33 -
II.2.2.	Synthèse des membranes	- 35 -
II.2.2.1.	Préparation des membranes denses autosupportées	- 35 -
II.2.2.2.	Préparation des membranes composites	- 36 -
II.2.3.	Caractérisation des membranes.....	- 38 -
II.2.3.1.	Suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge (IR)	- 38 -
II.2.3.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	- 39 -
II.2.3.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	- 39 -
II.2.3.4.	Analyse enthalpique différentielle (DSC)	- 40 -
II.2.3.5.	Détermination des masses volumiques	- 40 -
II.2.3.6.	Mesure de gonflement	- 40 -
II.2.3.7.	Expériences de nanofiltration organique.....	- 40 -

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS- 42 -

III.1.	Synthèse des polyuréthanes	- 42 -
III.1.1.	Stratégie de synthèse adoptée	- 42 -
III.1.2.	Synthèse des polyuréthanes.....	- 42 -
III.2.	Synthèse et caractérisation des membranes denses en polyuréthane.....	- 46 -
III.2.1.	Synthèse des membranes denses autosupportées	- 46 -
III.2.2.	Etude de l'interaction des membranes polyuréthanes avec les solvants organiques.....	- 47 -
III.2.3.	Mesure de la densité	- 50 -
III.2.4.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	- 51 -
III.2.5.	Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	- 52 -
III.2.6.	Synthèse des membranes composites	- 54 -
III.2.6.1.	Choix et caractérisation du support.....	- 56 -
III.2.6.2.	Prétraitement du support et préparation de la membrane composite	- 58 -

III.3.	Application des membranes polyuréthanes en nanofiltration organique	- 61 -
III.3.1.	Nanofiltration des solvants purs.....	- 61 -
III.3.2.	Application à la récupération du catalyseur Hoveyda-Grubbs II	- 65 -

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	- 68 -
--	---------------

PARTIE B : ETUDE DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR LE GONFLEMENT DES MEMBRANES DENSES EN PDMS

INTRODUCTION.....	- 73 -
--------------------------	---------------

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	- 75 -
--	---------------

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES	- 82 -
--	---------------

II.1. Synthèse de membranes denses en PDMS	- 82 -
---	---------------

II.2. Expériences de sorption	- 83 -
--	---------------

II.2.1. Sorption à pression atmosphérique et suivi de la cinétique de sorption.....	- 83 -
---	--------

II.2.2. Sorption sous pression	- 84 -
--------------------------------------	--------

II.2.2.1. Appareil de sorption liquide sous pression uniaxiale (Appareil1).....	- 84 -
---	--------

II.2.2.2. Appareil de sorption liquide sous pression isobare contrôlée (Appareil 2)	- 86 -
---	--------

II.2.2.3. Cellule de sorption liquide isobare à fenêtre transparente (Appareil 3)	- 87 -
---	--------

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	- 90 -
--	---------------

III.1. Sorption à pression atmosphérique	- 90 -
---	---------------

III.1.1. Evaluation de la reproductibilité	- 90 -
--	--------

III.1.2. Interprétation des résultats de sorption à pression atmosphérique	- 92 -
--	--------

III.1.3. Suivi de la cinétique de sorption à pression atmosphérique.....	- 94 -
--	--------

III.2. Sorption sous pression	- 97 -
--	---------------

III.2.1. Appareil de sorption liquide sous pression uniaxiale (Appareil 1)	- 97 -
--	--------

III.2.2. Appareil de sorption liquide sous pression isobare contrôlée (Appareil 2)	- 100 -
--	---------

III.2.3. Cellule de sorption liquide isobare à fenêtre transparente (Appareil 3)	- 103 -
--	---------

III.3. Signification des résultats de gonflement dans le contexte de la nanofiltration.....	- 105 -
--	----------------

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	- 108 -
--	----------------

PARTIE C : ETUDE DU TRANSPORT SELECTIF EN NANOFILTRATION ORGANIQUE DES SOLVANTS ET DES SOLUTES A TRAVERS DES MEMBRANES DENSES EN POLYDIMETHYLSILOXANE

INTRODUCTION.....	- 114 -
--------------------------	----------------

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	- 116 -
--	----------------

I.1. Choix du PDMS comme matériau membranaire.....	- 116 -
I.2. Base théorique pour l'étude du transport en nanofiltration organique	- 116 -
I.2.1. Modèle de solution- diffusion	- 116 -
I.2.2. Modèle du transport poreux (pore-flow)	- 120 -
I.2.3. Modèle de Spiegler–Kedem–Katchalsky	- 121 -
I.3. Revue des études de transport en nanofiltration organique	- 122 -
I.3.1. Transport des solvants purs	- 122 -
I.3.2. Transport des solutés	- 127 -
I.4. Approche prédictive des interactions solvant-membrane : utilisation du paramètre de solubilité....	- 130 -

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES	- 132 -
--	----------------

II.1. Matériaux	- 132 -
II.1.1. Membrane.....	- 132 -
II.1.2. Solvants	- 132 -
II.1.3. Solutés	- 132 -
II.1.3.1. Colorants.....	- 132 -
II.1.3.2. Alcanes.....	- 134 -
II.2. Méthodes et Montages expérimentaux	- 134 -
II.2.1. Mise en place du pilote de nanofiltration organique	- 134 -
II.2.2. Nature de l'écoulement dans la cellule de nanofiltration	- 137 -
II.2.3. Procédure expérimentale.....	- 139 -
II.2.3.1. Fonctionnement du pilote	- 139 -
II.2.3.2. Mise en œuvre de l'expérience.....	- 139 -
II.2.3.2.1. Pré-conditionnement et mise en place des membranes	- 139 -
II.2.3.2.2. Déroulement de l'expérience	- 141 -
II.2.3.3. Méthodes analytiques	- 142 -

II.2.3.3.1.	Analyse quantitative des colorants par spectrophotométrie UV-Visible	- 142 -
II.2.3.3.2.	Analyse quantitative des alcanes par chromatographie en phase gazeuse	- 145 -
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS		- 148 -
III.1.	Reproductibilité des expériences de nanofiltration	- 148 -
III.2.	Caractérisation de la membrane PERVAPTM 4060.....	- 150 -
III.3.	Etude du transport des solvants purs : Interaction solvant-membrane	- 151 -
III.3.1.	Etude du gonflement du PDMS dans différents solvants organiques	- 151 -
III.3.2.	Nanofiltration des solvants purs à travers la membrane PERVAP TM 4060	- 153 -
III.3.3.	Mécanisme de transport des solvants purs.....	- 157 -
III.3.4.	Perspectives pour la compréhension du mécanisme de transport des solvants purs : Approche prédictive	- 162 -
III.4.	Etude du transport des solutés.....	- 163 -
III.4.1.	Choix des solutés	- 164 -
III.4.2.	Transport sélectif du soluté à travers la membrane : Interactions Solvant-Membrane –Soluté ..	- 166 -
III.4.2.1.	Effet du solvant sur la sélectivité	- 169 -
III.4.2.2.	Effet de la nature du soluté sur le taux de rejet	- 174 -
III.4.3.	Effet de la pression sur le taux de rejet	- 178 -
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		- 181 -
CONCLUSION GENERALE		- 190 -
ANNEXE		- 196 -

Principales notations

Liste des symboles

Symboles latins

A_i	Aire du pic d'absorption relatif à la fonction i en IR	[cm ²]
A_p	Absorbance réelle de la solution de perméat en UV	[-]
A_r	Absorbance réelle de la solution de rétentat en UV	[-]
C_p	Concentration du soluté dans le perméat	[g/l]
C_R	Concentration du soluté dans le rétentat	[g/l]
C_i	Concentration molaire du composé i	[mol/l]
C_{i0}	Concentration de l'espèce i à l'interface amont de la membrane	[mol/l]
C_{il}	Concentration de l'espèce i à l'interface aval de la membrane	[mol/l]
C_i^α	Concentration du soluté i dans le solvant	[-]
C_i^β	Concentration du soluté i dans la membrane	[-]
$\bar{c}_2$	moyenne logarithmique de la concentration du soluté à travers la membrane	[mol/m ³]
d	Diamètre des pores de la membrane	[m]
D	Coefficient de diffusion du solvant dans la membrane	[m ² /s]
D_0	Coefficient de diffusion du soluté dans le solvant pur	[m ² /s]
D_{2m}	Coefficient de diffusion multiconstituant du soluté dans la membrane	[m ² /s]
D_h	Diamètre hydraulique	[m]
e	Epaisseur de la membrane	[m]
G_m	Gonflement massique des membranes	[%]
G_v	Gonflement volumique	[%]
J	Densité de flux volumique du solvant	[m ³ /m ² s]
J_m	Densité de flux molaire du solvant normé par l'épaisseur	[mol.m/m ² s]
J_v	Densité du flux normé par l'épaisseur	[l.m/hm ²]
K	Coefficient de partage du soluté entre la membrane et la solution	[-]
L_p	Perméabilité de la membrane	[l.m /hm ² bar]
m_i	Masse initiale de l'échantillon membranaire sec	[g]
m_f	Masse de l'échantillon gonflé à l'équilibre	[g]

n_1	Flux massique du solvant	[g/m ² s]
n_2	Flux massique du soluté	[g/m ² s]
p	Taux de conversion de la réaction	[-]
Q	Débit de fonctionnement de la pompe	[l/h]
Re	Nombre de Reynold	[-]
r_m	Rayon moléculaire	[m]
s	Ecart type	[-]
S	Surface de la membrane	[m ²]
T_c	Température de cristallisation	[°C]
T_f	Température de fusion	[°C]
T_g	Température de transition vitreuse	[°C]
TR	Taux de rejet	[%]
v	vitesse de circulation de la solution	[m.s ⁻¹]
V_i	Volume molaire du soluté i	[cm ³ .mol ⁻¹]
V_p	Volume du perméat collecté	[l]
w_{10}	fraction massique du solvant dans la face amont de la membrane	[-]
w_{11}	fraction massique du solvant dans la face aval de la membrane	[-]
w_{20}	fraction massique du soluté dans la face amont de la membrane	[-]
w_{21}	fraction massique du soluté dans la face aval de la membrane	[-]
x	Paramètre d'association Wilke et Chang	[-]

Symboles grecs

ΔC_c	Gradient de concentration à travers la membrane	[mol/m ³]
ΔC_p	Chaleur spécifique	[J.g ⁻¹ K ⁻¹]
ΔP	Différence de pression transmembranaire	[bar]
Φ_α	Fraction volumique du solvant	[-]
Φ_m	Fraction volumique de la membrane	[-]
γ_i	Coefficient d'activité du composé i	[-]
δ	Paramètre de solubilité global de Hilderbrand	[MPa ^{1/2}]
δ_d	Paramètre de solubilité partiel relatif aux forces de dispersion	[MPa ^{1/2}]
δ_H	Paramètre de solubilité partiel relatif aux liaisons hydrogène	[MPa ^{1/2}]
δ_p	Paramètre de solubilité partiel relatif aux forces polaires	[MPa ^{1/2}]

δ_{α}	Paramètre de solubilité du solvant	[MPa ^{1/2}]
δ_i	Paramètre de solubilité du soluté	[MPa ^{1/2}]
δ_m	Paramètre de solubilité de la membrane sèche	[MPa ^{1/2}]
δ_{β}	Paramètre de solubilité de la membrane gonflée	[MPa ^{1/2}]
ε	Porosité de la couche active	[-]
ε_2	Coefficient de couplage frictionnel	[-]
η	Viscosité dynamique du solvant	[Pa.s]
ρ_i	Masse volumique du réactif i	[g/cm ³]
ρ_m	Masse volumique de la membrane	[g/ m ³]
ρ_s	Masse volumique du solvant	[Kg.m ⁻³]
σ	Coefficient de réflexion du soluté	[-]
τ	Facteur de tortuosité du pore	[-]

Liste des abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
DMC	Diméthylcarbonate
DMF	Diméthylmformamide
DSC	Analyse enthalpique différentielle
MDI	4,4'-diisocyanatede diphenylméthylène
MEB	Microscopie électronique à balayage
NFO	Nanofiltration organique
PAN	Polyacrylonitrile
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEG	Polyéthylène glycol
PET	Polyéthylène téréphtalate
PG3	Polyglycérol-3
p _g	Point gel
PI	Polyimide
PP	Polypropylène
PTMSP	Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]
PU	Polyuréthane
SiO ₂	Dioxyde de silicium

TDI	Toluène-2,4-diisocyanate
TiO ₂	Dioxyde de titane
TTEG	Tetraéthylène glycol
TTG	Triéthylène glycol
XDI	1,3 bis(isocyanatomethyl)benzène
ZrO ₂	Dioxyde de zirconiun

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les activités industrielles de plus en plus intensives de l'homme lui permettent certes d'accéder à un certain niveau de confort et de bénéficier d'un bien être matériel appréciable, mais elles posent en contre partie un grand problème lié aux effluents qu'elles génèrent.

Ces effluents, qu'ils soient liquides ou gazeux sont de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes et à influencer les changements climatiques. La question que l'on se pose est : ***Comment favoriser la croissance tout en préservant l'Environnement, la Santé et la Sécurité ?***

Dans ce contexte, les préoccupations environnementales sont de plus en plus présentes et la législation de plus en plus contraignante.

L'une des solutions possibles est le développement de nouvelles technologies de dépollution et de régénération « propres » et compatibles avec les principes de la chimie verte.

A cet effet, les procédés membranaires se sont imposés depuis quelques années comme une alternative efficace aux procédés conventionnels de séparation (distillation, évaporation...) représentant à eux seuls plus de 40% des besoins énergétiques liés aux méthodes de purification [1]. Moins énergivores et peu consommatrices de solvant, ces techniques ont su ainsi attirer l'intérêt des industriels et les applications se sont multipliées dans divers domaines allant de la production d'eau potable par dessalement de l'eau de mer à la purification de produits dans l'industrie pharmaceutique.

L'une des techniques de séparation membranaires les plus récentes est la nanofiltration en milieu organique (NFO), encore peu développée par rapport aux autres procédés appliqués en milieu aqueux et dont les performances ont déjà été démontrées.

La NFO se présente comme une méthode de choix à très grand potentiel industriel pour la récupération de composés thermosensibles en milieu organique et offre la possibilité de réaliser à moindre coût le fractionnement des constituants d'un mélange organique [2].

En effet, l'intérêt pour la séparation liquide-liquide de mélanges organiques par membrane n'est pas du tout récent, Sourirajan et al.[3] ayant déjà démontré depuis les années 60 la possibilité d'utiliser des membranes d'osmose inverse pour la séparation de mélanges organiques. Cependant, le développement de ce procédé a été freiné par une stabilité chimique souvent insuffisante des matériaux membranaires en milieu organique. Ce n'est que lors des deux dernières décennies que la NFO a connu un grand essor grâce à une demande industrielle croissante qui suscite de nombreuses études (Figure 1).

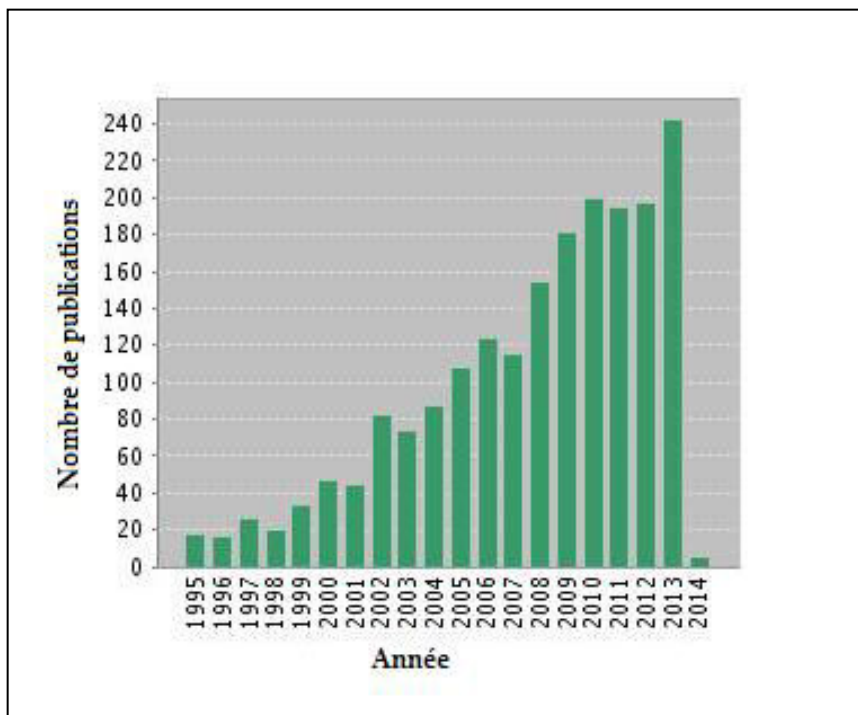


Figure 1: Evolution des publications sur la NFO en fonction des années

Plusieurs applications industrielles dans divers domaines (pétrochimique, pharmaceutique, alimentaire) ont depuis vu le jour, mais des efforts importants doivent encore être fournis tant pour l'élaboration de nouveaux matériaux membranaires que pour la compréhension du mécanisme du transfert en NFO qui est encore loin de faire l'unanimité et sur lequel un grand débat est toujours en cours. Si certains prônent la solution-diffusion comme mécanisme régissant le transport en nanofiltration organique, d'autres expliquent le transport par un mécanisme convectif en milieu poreux. Cette grande divergence trouve souvent ses origines dans la méconnaissance de la nature exacte de la couche active de la membrane au cours de la séparation : *si une membrane dense est utilisée, garde-t-elle son caractère dense initial ou devient elle un milieu pseudo-poreux une fois mise en contact d'un bon solvant ?*

Le chapitre suivant est une présentation de l'état de l'art en nanofiltration organique qui tente de faire le point sur les connaissances acquises en NFO et sur les principales interrogations qui en découlent. Partant de ce contexte, ce chapitre permet de situer les objectifs de la thèse et la méthodologie qui a été suivie pour les atteindre.

ÉTAT DE L'ART DE LA NANOFILTRATION ORGANIQUE

*Pour l'instant, vivez les questions. Peut-être, un jour lointain, entrerez vous
ainsi, peu à peu, sans l'avoir remarqué, à l'intérieur de la réponse.*

Rainer Maria Rilke

I. Les procédés de séparations membranaires

Industriellement le terme membrane est utilisé pour désigner un module constitué de trois parties distinctes :

- Un support macroporeux offrant une bonne résistance mécanique aux pressions élevées.
- Une couche intermédiaire assurant la liaison entre le support et la couche active
- Une couche finale active de faible épaisseur. Cette couche mince de matière est une barrière permsélective qui permet l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert (Figure 2).

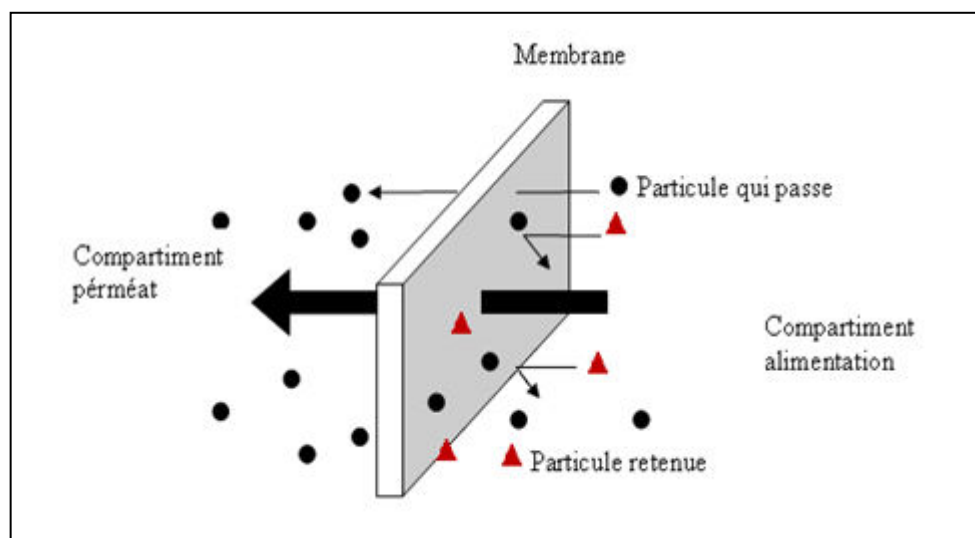


Figure 2 : Principe de la séparation membranaire

Cette couche active peut être dotée ou non de pores physiques. Dans les membranes poreuses, on peut considérer dans certains cas, que la séparation s'effectue selon un mécanisme analogue à celui de la filtration : une particule est retenue par la membrane si sa taille est supérieure au diamètre des pores d . Ces membranes sont utilisées en microfiltration ($0,1\mu\text{m} < d < 10\mu\text{m}$), en ultrafiltration ($10\text{ nm} < d < 1\mu\text{m}$) et en nanofiltration ($d \approx$ quelques nanomètres) [4].

Les membranes dont la couche active est dépourvue de pores sont appelées membranes denses. Elles sont utilisées en perméation gazeuse, en pervaporation ou encore en osmose inverse et la séparation résulte de la sorption puis la diffusion des espèces à séparer dans les volumes libres situés entre les chaînes macromoléculaires de la couche dense.

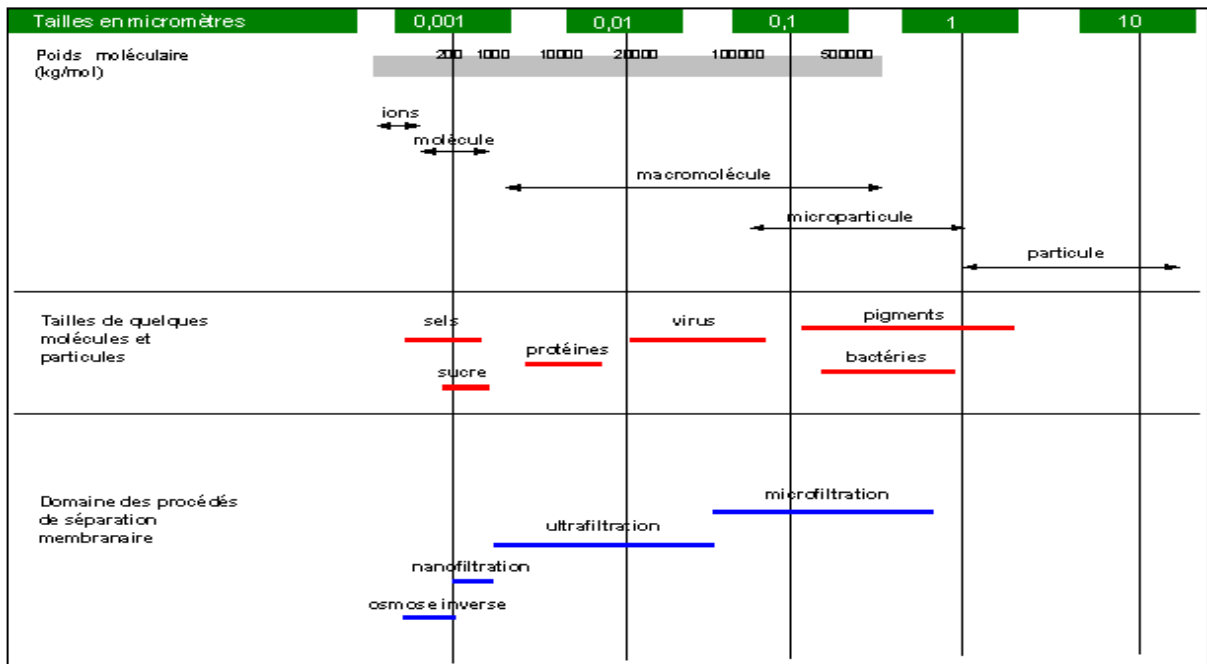


Figure 3 : Domaines de séparation des techniques membranaires à gradient de pression

La spécificité de la nanofiltration organique est que la séparation se fait en milieu organique, contrairement aux différents procédés de séparation présentés sur la Figure 3, menés tous en milieu aqueux.

Où peut-on donc positionner la nanofiltration organique dans ce spectre ? Serait-elle plus comparable à la nanofiltration en milieu aqueux ou à l'osmose inverse ?

II. La nanofiltration organique

II.1 Définition

L'idée d'utiliser des membranes pour la séparation de mélanges organiques n'est pas du tout récente. En 1964, Sourirajan avait déjà utilisé des membranes en acétate de cellulose pour la séparation de mélanges organiques binaires [3]. Dans les années 70, Paul avait aussi étudié le transport de solvants organiques et de solutés à travers des membranes en caoutchouc naturel [5],[6]. Une dizaine d'année plus tard, Adam s'était lui aussi intéressé à la séparation d'un mélange de solvants organiques via un procédé qu'il appelait alors « hyperfiltration ». Cependant, ce n'est que lors des deux dernières décennies, que la nanofiltration organique a commencé à s'imposer comme un procédé à part entière connu sous ce nom et défini comme étant une technique membranaire permettant la séparation en milieu organique de molécules de masses molaires allant de 200 à 1000 g/mol.

Pour une meilleure compréhension de la nanofiltration organique, plusieurs études comparatives ont été menées entre ce procédé et d'autres procédés membranaires plus classiques dont les mécanismes sont bien connus.

La première comparaison qui s'est imposée est celle entre la nanofiltration en milieu aqueux et celle en milieu organique. Plusieurs études ont en effet été consacrées à la comparaison des performances de séparation des membranes en milieu aqueux et en milieu organique. Il a été démontré que les performances de séparation étaient très peu prévisibles en milieu organique à cause de la multitude d'interactions devant être prises en considération : interactions solvant-membrane, solvant-soluté et soluté-membrane.

A cet effet, et dans le cadre de l'une de leurs études, Yang et al. [7] ont conclu que le seuil de coupure présenté par le fournisseur était une indication valable en milieu aqueux mais perdait son sens en milieu organique, puisque le taux de rejet d'une même molécule ou de molécules de même masse molaire variait énormément d'un solvant à un autre.

En étudiant la rétention de trois solutés ayant la même masse molaire (orange II, safranine O et Solvent Blue 35) à travers plusieurs membranes hydrophiles (UTC-20 (Toay), MPF-44(KOCH) et Desal-5 et Desal-DK (Osmonics)), les auteurs ont rapporté pour tous les solutés des taux de rejet plus importants en milieu aqueux qu'en milieu organique, et ont expliqué ce résultat par l'augmentation de la taille des solutés en milieu aqueux suite à leur solvation.

Van der Bruggen et al.[8] ont eux aussi étudié la séparation de 4 solutés différents à travers plusieurs membranes commerciales dans l'eau, l'éthanol et l'hexane et sont arrivés aux mêmes conclusions. Ils ont par contre expliqué cette différence de rétention par l'augmentation de la mobilité des chaînes polymères en milieu organique qui induirait une augmentation de la taille effective des pores.

Néanmoins d'autres études sont venues plus tard contredire cette idée commune selon laquelle la rétention d'un même soluté serait meilleure en milieu aqueux qu'en milieu organique. Ce résultat serait uniquement valable avec des membranes hydrophiles.

Geens et al.[9] ont rapporté des taux de rejet du raffinose à travers la membrane hydrophobe MPF-50 de 34% dans l'eau, 41% dans l'éthanol et 65% dans le méthanol.

Ces différents résultats montrent que la transposition des principes de séparation acquis en milieu aqueux n'est pas évidente en milieu organique ; cela impose une nouvelle démarche compréhensive pour prendre en considération les caractéristiques de la séparation en milieu organique.

Le positionnement de la nanofiltration organique dans le spectre représentatif des différentes techniques de séparation membranaires en milieu aqueux (Figure 3) ne semble pas

évident. La classification de ces techniques est en effet uniquement basée sur la taille des molécules à séparer. En nanofiltration organique les différentes interactions intervenant dans la séparation rendent la classification en fonction de la taille des solutés uniquement tout à fait inappropriée.

II.2 Applications et intérêt de la nanofiltration organique

La nanofiltration organique offre un potentiel énorme pour des applications industrielles diverses. Face aux techniques classiques de séparation (distillation, cristallisation, extraction liquide-liquide), elle se présente comme une alternative moins énergivore et plus respectueuse de l'environnement.

L'une des premières applications les plus connues est le procédé MAX-DEWAX utilisé pour le recyclage de solvants d'extraction (toluène et méthyl éthyl cétone). Ce procédé a été élaboré en 1998 par la société Exxon Mobil en collaboration avec la société W.R Grace, à la raffinerie Exxon de Beaumont (Texas, USA) [10].

Une membrane asymétrique à base de polyimide a été utilisée à une température de -10°C et sous une pression de 41 bar. L'application de ce procédé a permis une diminution de 20% de la consommation énergétique accompagnée d'une augmentation volumique de la production de 25% [11].

Grâce à l'élaboration de nouveaux matériaux membranaires résistants à une large gamme de solvants organiques, les applications de la NFO se sont multipliées au fil des années couvrant un large spectre de domaines (Tableau 1). Cependant ces développements sont liés à des études empiriques qui ne permettent pas une transposition simple à d'autres problématiques industrielles.

L'une des applications importantes de la NFO pouvant intervenir dans plusieurs domaines de la chimie est le ***recyclage des catalyseurs de métathèse***.

L'utilisation de complexes organométalliques en milieu homogène présente de nombreux intérêts en chimie de synthèse, notamment pour les réactions de métathèse des oléfines qui utilisent des catalyseurs stables de très grande activité. Ainsi un grand nombre de synthèses industrielles fait appel à des catalyseurs de très grande activité, solubles en milieu organique. On peut citer l'exemple de la production d'acide acétique par Monsanto (>1million de tonne/an), la production d'adiponitrile par Dupont ou encore la production du butanal par Celanese [15].

Dans le cadre du développement durable, la récupération de ces catalyseurs est nécessaire, autant pour des raisons économiques (coût élevé des catalyseurs) que pour celles liées aux normes sur les teneurs résiduelles en métaux dans les produits manufacturés et les rejets.

L'une des solutions est l'hétérogénéisation des catalyseurs par immobilisation dans des supports solubles (polymères, dendrimères), des supports insolubles (silice) ou des solvants non conventionnels (fluides supercritiques, liquides ioniques, eau), ce qui facilite leur récupération. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'on assiste à une diminution d'activité par rapport aux catalyseurs homogènes [16].

Pour palier à ce problème, l'intégration de la Nanofiltration Organique pour la séparation des catalyseurs du milieu réactionnel en vue de leur recyclage représente une voie innovante qui offre de multiples avantages. Cette méthode de recyclage correspond à un procédé propre, peu consommateur d'énergie et répondant à une démarche d'éco-conception [16], [17], [18].

Tableau 1 : Applications de la nanofiltration organique dans différents domaines

<i>Domaine d'application</i>	<i>Exemple d'applications</i>
Industrie alimentaire	• Production d'huile comestible : Extraction des phospholipides et des pigments, recyclage des solvants d'extraction, désacidification de l'huile [2] → Gain en énergie de 1 trillion de KJ/ an uniquement aux USA [12]. réduction de 75% de la perte d'huile, réduction de l'ajout d'additifs chimique
Industrie pharmaceutique	• Récupération cde l'intermédiaire nécessaire à la synthèse de la pénicilline : l'acide 6-aminopenicilannique [13] → récupération sans dégradation des composés thermiquement instables.
Industrie pétrochimique	• Elimination des produits résiduels de l'hydrolyse des triglycérides lors de la production du biodiesel [14] • Désulfurisation du gasoil [2]

CADRE ET OBJECTIFS DE LA THÈSE

Le commencement est beaucoup plus que la moitié de l'objectif.

Aristote

I. Cadre de la thèse

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet ANR « NanoRemCat2 » ayant pour objectif global d'intégrer la nanofiltration organique (NFO) dans le procédé industrialisable de synthèse catalytique de métathèse des oléfines en milieu homogène dans le cadre d'une réaction modèle utilisant un catalyseur stable à base de ruthénium.

Ce projet a été conduit avec la collaboration de 4 partenaires ayant des tâches différentes et complémentaires au sein du projet :

- Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Equipe Catalyse et Organométallique : Partenaire dont la tâche était la synthèse de catalyseurs de métathèse homogènes recyclable par NFO.
- Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés : Partenaire dont la tâche était le recyclage de catalyseurs de métathèse homogènes par NFO et la conception d'un réacteur de synthèse à membrane.
- *Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy, Equipe Membranes-Séparations-Procédés* : notre tâche était la recherche et la mise en place de nouvelles membranes polymères pour la nanofiltration en milieu organique
- Arkema : en tant que partenaire industriel, il était chargé d'envisager l'intégration de la nanofiltration organique pour la récupération du catalyseur organométallique à base de ruthénium dans le cas d'une réaction de métathèse s'inscrivant dans le cadre de la recherche de nouveaux procédés pour la synthèse de polyamides à partir de matières premières renouvelables.

II. Objectifs globaux de la thèse

Les travaux menés au cours de cette thèse portent sur deux aspects différents :

1. La synthèse de membranes polymères originales pour la nanofiltration en milieu organique
2. Une approche compréhensive du mécanisme de transport en NFO de solvants purs et de solutions organiques modèles.

1. Le nombre réduit de membranes commerciales résistant à une large gamme de solvants organiques et la méconnaissance de la structure des membranes disponibles sur le marché nous a conduits à la synthèse de nouvelles membranes originales de structure connue et de propriétés ajustables. Ces membranes devaient répondre à un cahier de charge imposé au sein du projet qui sera détaillé plus tard.
2. Parallèlement à la synthèse de membranes polymères, une démarche expérimentale fondamentale a été menée dans le but d'apporter des éléments de réponse aux différents questionnements concernant le mécanisme de transport à travers des membranes denses.

Le manuscrit est divisé en trois parties principales.

La **Partie A** est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de membranes originales à base de polyuréthane.

Dans la **Partie B**, l'effet de la pression sur le gonflement de membranes denses en polydiméthylsiloxane (PDMS) est étudié à l'aide de deux appareils distincts mimant chacun l'une des interfaces de la membrane en NFO, et dans 3 solvants organiques différents : l'hexane, le toluène et l'éthanol.

La Partie C, s'inscrivant dans la suite logique de la partie B, est consacrée à l'étude du transport des solvants purs et des solutions diluées en NFO. Les performances de séparation d'une membrane commerciale à base de PDMS (PERVAPTM 4060) ont été étudiées.

Le transport de deux familles de solutés a été étudié dans ces différents solvants : une famille de colorants et une famille d'alcane linéaires, avec pour objectif la caractérisation de l'influence des principaux paramètres physico-chimiques qui sont la masse molaire, la polarité et la solubilité de ces solutés.

Références Bibliographiques

- [1] E. Drioli et L. Giorno, *Membrane operations: innovative separations and transformations*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [2] P. Vandezande, L. E. M. Gevers, et I. F. J. Vankelecom, « Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n° 2, p. 365-405, 2008.
- [3] S. Sourirajan, « Separation of Hydrocarbon Liquids by Flow Under Pressure Through Porous Membranes », *Nature*, vol. 203, n° 4952, p. 1348-1349, 1964.
- [4] Brun J.P, *Procédés de séparation par membranes. Transport, techniques membranaires, applications*. Paris: Masson, 1989.
- [5] D. R. Paul et O. M. Ebra-Lima, « Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 14, n° 9, p. 2201-2224, 1970.
- [6] D. R. Paul et O. M. Ebra-Lima, « The mechanism of liquid transport through swollen polymer membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 15, n° 9, p. 2199-2210, 1971.
- [7] X. . Yang, A. . Livingston, et L. Freitas dos Santos, « Experimental observations of nanofiltration with organic solvents », *J. Membr. Sci.*, vol. 190, n° 1, p. 45-55, 2001.
- [8] B. Van der Bruggen, J. Geens, et C. Vandecasteele, « Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 13, p. 2511-2518, 2002.
- [9] J. Geens, K. Peeters, B. Van der Bruggen, et C. Vandecasteele, « Polymeric nanofiltration of binary water-alcohol mixtures: Influence of feed composition and membrane properties on permeability and rejection », *J. Membr. Sci.*, vol. 255, n° 1-2, p. 255-264, 2005.
- [10] L. S. White et A. R. Nitsch, « Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane », *J. Membr. Sci.*, vol. 179, n° 1-2, p. 267-274, 2000.
- [11] D. Bhanushali et D. Bhattacharyya, « Advances in Solvent-Resistant Nanofiltration Membranes », *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 984, n° 1, p. 159-177, 2003.
- [12] S. S. Köseoglu et D. E. Engelgau, « Membrane applications and research in the edible oil industry: An assessment », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 67, n° 4, p. 239-249, 1990.

- [13] X. Cao, X. Wu, T. Wu, K. Jin, et B. K. Hur, « Concentration of 6-aminopenicillanic acid from penicillin bioconversion solution and its mother liquor by nanofiltration membrane », *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, vol. 6, n° 3, p. 200-204, 2001.
- [14] R. Othman, A. W. Mohammad, M. Ismail, et J. Salimon, « Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production », *J. Membr. Sci.*, vol. 348, n° 1-2, p. 287-297, 2010.
- [15] G. W. Parsha et S. D. Itte, « Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 430-431, 1994.
- [16] A. Keraani, T. Renouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, et M. Rabiller-Baudry, « Recovery of Enlarged Olefin Metathesis Catalysts by Nanofiltration in an Eco-Friendly Solvent », *ChemSusChem*, vol. 1, n° 11, p. 927-933, 2008.
- [17] J. T. Scarpello, D. Nair, L. M. Freitas dos Santos, L. S. White, et A. G. Livingston, « The separation of homogeneous organometallic catalysts using solvent resistant nanofiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 203, n° 1-2, p. 71-85, 2002.
- [18] S. Aerts, A. Buekenhoudt, H. Weyten, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, et P. A. Jacobs, « The use of solvent resistant nanofiltration in the recycling of the Co-Jacobsen catalyst in the hydrolytic kinetic resolution (HKR) of epoxides », *J. Membr. Sci.*, vol. 280, n° 1-2, p. 245-252, 2006.

***Partie A : Synthèse et
caractérisation de membranes
originales en polyuréthanes***

De toutes les écoles de patience et de lucidité, la création est la plus efficace.

Albert Camus

INTRODUCTION

Les procédés de séparation membranaires ont certes prouvé leurs performances en milieu aqueux (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse) et font déjà l'objet de nombreuses applications (traitement des eaux usées, dessalement...). Cependant en milieu organique, les études restent encore peu nombreuses en raison du problème de la stabilité chimique souvent insuffisante des matériaux membranaires.

La nanofiltration en milieu organique (NFO) apparaît comme étant une méthode à très fort potentiel car elle offre la possibilité de réaliser à moindre coût un fractionnement des constituants d'un mélange organique ; par exemple, des membranes de petit seuil de coupure (200-1000 Daltons) permettent facilement de concentrer un milieu réactionnel par élimination du solvant ou de récupérer des solutés organiques de bas poids moléculaire [1]

Cependant, malgré ce potentiel prometteur et innovant de la NFO, les applications industrielles restent encore très peu répandues, car il existe actuellement très peu de membranes commerciales résistant aux milieux organiques, avec un flux de perméation satisfaisant. L'une des premières membranes commercialisées était la STARMEMTM à base de polyimide, qui a été développée pour une application spécifique dans le raffinage du pétrole. Assez performantes pour cet usage, ces membranes ont montré des performances nettement moins importantes avec des solvants plus agressifs et plus polaires utilisés dans les industries chimiques et pharmaceutiques [1].

En plus du nombre réduit de membranes disponibles, la structure de celles qui sont commercialisées n'est pas toujours connue, ce qui ne rend pas leur utilisation pour la compréhension du mécanisme du transport toujours évidente.

L'objectif de nos travaux est ainsi d'élaborer une série de matériaux polymères stables dans une large gamme de solvants organiques. La mise au point de ces membranes est réalisée sur la base d'une famille de copolymères à blocs de type polyuréthane. L'intérêt de la méthode de copolymérisation, sorte de mécano moléculaire, est de permettre le contrôle et l'ajustement de la résistance physico-chimique des matériaux en faisant évoluer la formulation des copolymères par modulation de la nature des réactifs de départ, de leurs fonctionnalités et de leurs proportions respectives dans le copolymère.

Les membranes synthétisées doivent répondre à un cahier de charge imposé au sein du projet :

Elles doivent être stables en milieu organique, notamment dans le toluène qui est le solvant classique de la métathèse ou encore dans le diméthylcarbonate (DMC) jusqu'à une température de 100°C. Le DMC est un bon solvant de substitution pour le toluène, qui présente l'avantage d'être peu toxique et biodégradable. Les performances de ce solvant en métathèse ont déjà été prouvées pour l'éthénolyse de l'oléate de méthyle [2]. Les membranes doivent aussi permettre de conserver en amont le catalyseur à base de ruthénium (Hoveyda-GrubbsII) pour permettre son recyclage et donc permettre le passage sélectif des produits de réaction ainsi que du solvant utilisé ; compte tenu du coût du catalyseur, un taux de rejet supérieur à 90% est souhaité.

Cette partie du manuscrit est composée de trois chapitres principaux.

Le *chapitre I* est consacré à une revue bibliographique générale sur les membranes. Il présente les membranes de nanofiltration organique ainsi que les méthodes de synthèse et de caractérisation de membranes polymères de type polyuréthane.

Le *chapitre II* comprend une description détaillée de la synthèse des membranes denses et composites en polyuréthane ainsi qu'une description des différentes procédures expérimentales de caractérisation de ces membranes.

Le *chapitre III* correspond à la présentation et l'interprétation des résultats de synthèse, ainsi qu'à l'étude du transport des solvants purs et du catalyseur à travers les membranes synthétisées.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les membranes

I.1.1. Classification des membranes

Les membranes utilisées pour les différents procédés de séparation membranaires peuvent être classées en plusieurs familles différentes donnant naissance à une terminologie spécifique utilisée pour la description de ces membranes [3] :

- **Membranes poreuses / Membranes denses** : Les membranes poreuses sont constituées d'une matrice solide comportant des pores dont le diamètre est compris entre 2 nm et 10µm. La séparation s'y effectue selon un principe de tamisage analogue à la filtration. Les membranes denses sont quant à elles des membranes non poreuses. La diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériau membranaire. Leur sélectivité est étroitement liée à l'affinité chimique du matériau qui les constitue vis-à-vis des espèces qui diffusent.
- **Membranes symétriques / Membranes asymétriques** : les membranes symétriques sont des membranes ayant la même structure (poreuse ou dense) sur toute leurs épaisseurs (structure isotrope) tandis que les membranes asymétriques possèdent une structure anisotrope dont les caractéristiques varient en allant de la face amont à la face aval. L'avantage des membranes asymétriques est qu'elles permettent de réduire considérablement l'épaisseur de la couche active, ce qui augmente les flux sans pour autant affecter la sélectivité.
- **Membranes homogènes / Membranes composites** : Les membranes asymétriques peuvent être soit homogènes avec le même matériau constituant les différentes couches, soit composites obtenues par la déposition d'une couche fine et homogène d'un premier matériau sur un support poreux constitué d'un deuxième matériau.
- **Membranes organiques / Membranes inorganiques** : les membranes organiques sont généralement des membranes polymères relativement peu coûteuses (dérivés de la cellulose, polyamides, polyimides, polysulfones, polyéthersulfone...). Ce type de membranes est plus commercialisé et présente l'avantage de pouvoir être produit sous différentes formes (plate, fibre creuse, spirale). Les membranes inorganiques (ex. : ZrO_2 , TiO_2 , alumine) ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux

membranes polymères, mais sont en contre partie plus coûteuses à cause de leurs méthodes de préparation assez compliquées.

I.1.2. Méthode de synthèse des membranes

I.1.2.1. Synthèse des membranes denses homogènes

Les membranes denses homogènes, dites auto-supportées, peuvent être obtenues via différentes techniques :

- Par la coulée de la solution polymère dans un moule puis l'évaporation du solvant. L'épaisseur de la membrane est contrôlée par la concentration du polymère dans la solution et la quantité coulée ainsi que par les dimensions du moule.
- Par la méthode du « Spin-coating » qui consiste à appliquer un film uniforme mince sur un support plat qui tourne à grande vitesse afin de répandre le fluide de manière homogène.
- Par extrusion : c'est un procédé qui consiste à faire passer un polymère thermoplastique à l'état fondu à travers une filière d'une forme donnée. Cette étape est suivie d'un étirage à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse du polymère extrudé, dont le but est de diminuer l'épaisseur des films.

Pour les membranes denses homogènes, une épaisseur minimale est nécessaire pour préserver la résistance mécanique. Ainsi leur utilisation ne peut être envisagée industriellement qu'avec des solvants offrant des flux très importants.

I.1.2.2. Synthèse des membranes poreuses

Les membranes poreuses peuvent être préparées selon plusieurs méthodes [4]

- Frittage d'une poudre (de céramique, de métal, d'oxydes métalliques ou de polymère)
- Etirement d'un film polymère partiellement cristallisé.
- Irradiation d'un film polymère par des particules à haute énergie puis son immersion dans un bain de décapage. La densité des pores est déterminée par l'intensité de l'irradiation et le temps de l'exposition, tandis que la taille du pore est déterminée par la durée du décapage.

I.1.2.3. Synthèse des membranes asymétriques

Les techniques de séparation membranaires ont connu un grand essor avec le développement des membranes asymétriques par Loeb et Sourirajan [5]. L'avantage majeur de ces

membranes est qu'elles permettent d'avoir des flux très élevés grâce à l'épaisseur réduite de la couche dense active, ainsi qu'une résistance mécanique élevée assurée par le support poreux, qu'il soit du même matériau que la couche dense ou d'un matériau différent [6].

** Membranes asymétriques homogènes*

La technique la plus utilisée est l'inversion de phase qui permet de préparer des membranes polymères asymétriques à partir du même matériau.

La préparation se déroule en 3 étapes consécutives [4]

1. Le polymère est dissout dans un solvant approprié de manière à obtenir une solution avec un pourcentage massique en polymère entre 10% et 30%
2. Des films d'une épaisseur allant de 100µm à 500µm sont préparés par coulée dans des moules appropriés.
3. Les films sont plongés dans un non solvant du polymère : Le contact du non solvant avec la solution de polymère provoque une séparation entre une phase riche en polymère, constituant la matrice dense continue du matériau et une phase discontinue pauvre en polymère à l'origine des pores.

** Membranes asymétriques composites*

Ces membranes sont obtenues par le dépôt d'une couche polymère fine et homogène sur une structure poreuse qui sert de support.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la synthèse de telles membranes

- Le revêtement du support poreux par une solution polymère (dip-coating) : après évaporation du solvant une couche mince de polymère est obtenue, dont l'épaisseur dépend de la concentration du polymère dans la solution utilisée. L'inconvénient majeur de cette méthode est la pénétration de la solution du polymère dans les pores du support. Une attention particulière doit aussi être portée au choix du support de manière à ce qu'il ne soit pas dissout par le solvant de synthèse.
- La polymérisation interfaciale : cette méthode développée par Cadotte et al.[7] permet la formation « in situ » de la couche active. La réaction de polymérisation se déroule à la surface de la couche poreuse, entre deux monomères dissouts dans deux solvants non miscibles.

La couche fine obtenue dépend de plusieurs paramètres comme la concentration des réactifs et leurs coefficients de partage entre les deux solvants.

- La polymérisation par plasma : il s'agit du dépôt en phase vapeur d'espèces réactives

adsorbées à la surface du support. Ces espèces adsorbées réagissent entre elles dans la phase gazeuse, donnant naissance à un film mince [8].

I.2. Les membranes en nanofiltration organique

Malgré le potentiel prometteur et innovant de la NFO, les applications industrielles restent encore restreintes en comparaison avec les autres procédés de séparation membranaire. La raison majeure est le manque d'une large gamme de membranes commerciales résistant aux solvants organiques agressifs.

Les membranes commerciales sont le plus souvent soit des membranes inorganiques en céramiques soit des membranes organiques polymères.

I.2.1. Les membranes céramiques

Par comparaison aux membranes organiques, les membranes céramiques (Tableau A. 1) présentent l'avantage d'avoir une meilleure résistance chimique et thermique, une meilleure stabilité dans le temps ainsi que la possibilité d'une régénération thermique. Cependant, la commercialisation de ce type de membranes reste encore freinée par un coût de fabrication relativement élevé.

Tableau A. 1 : Propriétés de différentes membranes céramiques commerciales de nanofiltration organique [9], [10], [11]

<i>Fournisseur</i>	<i>Nom commercial</i>	<i>MWCO (Da)</i>	<i>Nature du polymère</i>
VITO ^a	FSTi-128	420	TiO ₂
HITK ^b	HITK T1	220	TiO ₂
	HITK 275	-	TiO ₂
INOPOR ^c	1 nmTiO ₂	750	TiO ₂
	1 nmSiO ₂	650	SiO ₂
	3 nmZrO ₂	1450	ZrO ₂
Fraunhofer KTS ^d	3 nmZrO ₂ HOC	-	ZrO ₂

^a Institut flamand pour la recherche technologique, Mol, Belgique., ^b Institut de Hermsdorf pour les techniques céramiques, Hermsdorf, Allemagne., ^c INOPR., Munich, Allemagne., ^d Institut de Fraunhofer pour les technologies céramique et les systèmes IKTS, Dresden, Allemagne

I.2.2. Les membranes polymères

Les membranes organiques représentent la majorité des membranes de NFO commercialisées grâce à la facilité de la mise en œuvre des polymères à des coûts de production assez bas, ainsi qu'à un passage facile de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle.

Historiquement, les premières membranes apparues sur le marché sont les membranes SelRO® commercialisées par Membrane Products Kiryat Weizmann Ltd et repris plus tard par KOCH.

Plusieurs autres membranes ont depuis vu le jour, dont quelques unes présentées dans le Tableau A. 2.

La membrane MPF-50 à base de PDMS a été utilisée par exemple dans l'industrie pharmaceutique pour le recyclage des solvants [13], ainsi que pour la récupération des catalyseurs organométalliques [14].

Les membranes STARMEMTM à base de polyimide, ont été développées pour une application spécifique dans le raffinage du pétrole. Assez performantes pour cet usage, ces membranes ont montré des performances nettement moins intéressantes avec des solvants plus agressifs et plus polaires utilisés dans les industries chimiques et pharmaceutiques [1].

Les membranes SolSep ont quant à elles été utilisées avec succès pour la purification des produits lors du procédé de production du biodiesel [12].

Les membranes à base de PDMS et de PI restent néanmoins les membranes les plus étudiées dans la littérature.

Les inconvénients majeurs des membranes commerciales sont souvent la méconnaissance de la nature exacte de la couche active gardée secrète par les fournisseurs, ou encore l'instabilité dans certains solvants organiques contrairement aux indications qui les accompagnent. A cet effet, Van der Bruggen et al.[15] avaient étudié la stabilité de 4 membranes présentées comme étant résistantes aux solvants organiques (N30F,NF-PES-10,MPF44 et MPF 50).

Ils ont noté qu'à l'exception de la membrane MPF44, les 3 autres membranes présentaient des défauts visibles après 10 jours d'exposition aux solvants organiques.

Tableau A. 2: Propriétés des différentes membranes polymères commerciales de nanofiltration organique [12],[3]

<i>Fournisseur</i>	<i>Nom commercial</i>	<i>MWCO (Da)</i>	<i>Type du polymère</i>	<i>Tmax (°C)</i>	<i>pH</i>
<i>Osmonics^a</i>	Desal-5-DL	150-300	Polyamide	90	2-11
	Desal-5-DK	150-300		90	2-11
<i>Koch^b</i>	MPF-34	200	PDMS	40	0-14
	MPF-44	250		40	3-10
	MPF-50	700		-	-
<i>EVONIK MET^c</i>	STARMEM 120	200	Polyimide	60	f
	STARMEM 220	220		60	
	STARMEM 228	280		60	
	STARMEM 240	400		60	
	DuraMem 300	300		50	
	DuraMem 900	900		50	
<i>Solsep^d</i>	SS-030505	f	g	90	2-10,5
	SS-030306F			120	2-10,5
	SS-030705			90	g
	SS-169			150	g
<i>Nadir^e</i>	N30F	400	Polyéthersulfone	95	g
	NF-PES-010	1000		95	g

^a GE Osmonics, Vista, CA, USA., ^b Koch Membrane Systems, Wilmington, MA, USA., ^c Evonik MET Ltd., London, UK., ^d SolSep BV, Apeldoorn, The Netherlands, ^e Nadir Filtration GmbH, Wiesbaden, Germany., ^f Non spécifié ^g Confidentiel.

Outres les membranes commerciales plusieurs autres types de membranes sont synthétisées et testées à l'échelle laboratoire. Volkov et al. [16] avaient par exemple étudié les performances d'une membrane composite à base d'un polymère vitreux, le poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PTMSP) pour la séparation d'un ensemble de colorants dans l'éthanol. Ils ont rapporté des flux de perméation de l'éthanol beaucoup plus élevés qu'avec les membranes commerciales à base de PDMS, ainsi que des taux de rejet assez élevés d'un

ensemble de colorants, allant à 30 bar de 71% pour le Safranin O (MM= 350,8 g/mol) à 94.2% pour le Brilliant Blue R (MM= 624,5 g/mol).

I.3. Synthèse de membranes en polyuréthanes

I.3.1. Choix du polyuréthane comme matériau membranaire

Historiquement, la découverte de la classe des polymères actuellement appelés polyuréthanes a été faite par Otto Bayer et son équipe en Allemagne en 1937. Depuis, les recherches se sont intensifiées dans ce domaine, donnant naissance à la synthèse de ce polymère sous différentes formes (fibres, adhésives, plastique...).

Dans le domaine de séparation membranaire, les membranes à base de polyuréthane se présentent comme une alternative intéressante aux membranes classiques les plus utilisées en nanofiltration organique, à savoir les membranes en PDMS et en polyimide.

Les performances de ce type de matériau ont déjà été prouvées en milieu organique avec un autre procédé qui est la pervaporation. Roizard et al. [17] avaient synthétisé des films membranaires denses et réticulés en polyuréthane qu'ils ont utilisés pour le fractionnement de mélanges toluène/n-heptane par pervaporation. Le gonflement de la membrane dans le toluène a pu être varié de 15% à 104% et celui dans l'heptane de 0,6 à 3,5% [18]. Les auteurs ont rapporté des performances très intéressantes en termes de flux et de sélectivité pour les membranes synthétisées et ont conclu à la grande influence de la structure du matériau sur les propriétés de séparation.

Kusakabe et al.[19] ont quant à eux utilisé des membranes homogènes en polyuréthane ainsi que des membranes hybrides polyuréthane-silice pour étudier la séparation d'un mélange benzène /cyclohexane.

Cependant la question qui se pose est de savoir si ces membranes dont les performances ont été prouvées en pervaporation seraient aussi performantes en nanofiltration organique.

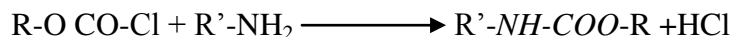
Même si les deux procédés opèrent en milieu organique, l'état de la membrane n'est pas du tout le même dans les deux cas : en nanofiltration la membrane est gonflée par la solution liquide sur toute son épaisseur, tandis qu'en pervaporation, la partie aval de la membrane se retrouve sèche. Cette différence pourrait avoir un effet important sur la résistance de la membrane ainsi que sur ses performances de perméation et de séparation.

I.3.2. Généralités sur les méthodes de synthèse des polyuréthanes

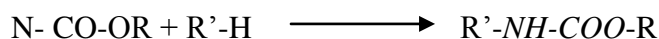
Les polyuréthanes sont des polymères dotés de jonctions chimiques de type uréthane, aussi appelés carbamate (NH-CO-O)

La fonction uréthane peut être formée à travers différentes réactions [20] :

- Réaction entre un chloroformiate et une amine primaire



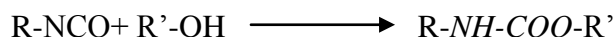
- Insertion d'un carbonylnitrène dans une liaison R-H



- Réaction entre un chlorure de cyanogène et un alcool



- Réaction entre un isocyanate et un alcool



Cette dernière réaction est de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse de la fonction uréthane grâce à la facilité de sa mise en œuvre ainsi que la disponibilité d'une large gamme de réactifs.

Dans ce cas là, le polyuréthane est obtenu suite une réaction de polyaddition entre un polyol (polyétherdiol ou polyesterdiol) et un diisocyanate.

I.3.3. Synthèse des polyuréthanes par la polyaddition d'un diol et d'un diisocyanate

I.3.3.1. Choix du diisocyanate

Les isocyanates sont des molécules très réactives qui sont les réactifs de base dans la réaction de synthèse des polyuréthanes, puisqu'ils sont à l'origine de la formation de liaisons uréthanes et de l'allongement de la chaîne macromoléculaire.

Les isocyanates sont largement disponibles commercialement et on peut distinguer deux familles : les isocyanates aliphatiques (Figure A.1) et les isocyanates aromatiques (Figure A.2).

Les diisocyanates aromatiques permettent d'obtenir des structures plus rigides que celles obtenues avec les diisocyanates aliphatiques, ce qui confère plus de résistance mécanique aux membranes synthétisées. Cette résistance mécanique peut néanmoins poser un problème lors de la mise en œuvre de films minces qui risquent d'être cassants. Quant aux

diisocyanates aliphatiques, leur avantage majeur est une réactivité plus faible que celles des aromatiques, ce qui permet un meilleur contrôle de la réaction de synthèse.

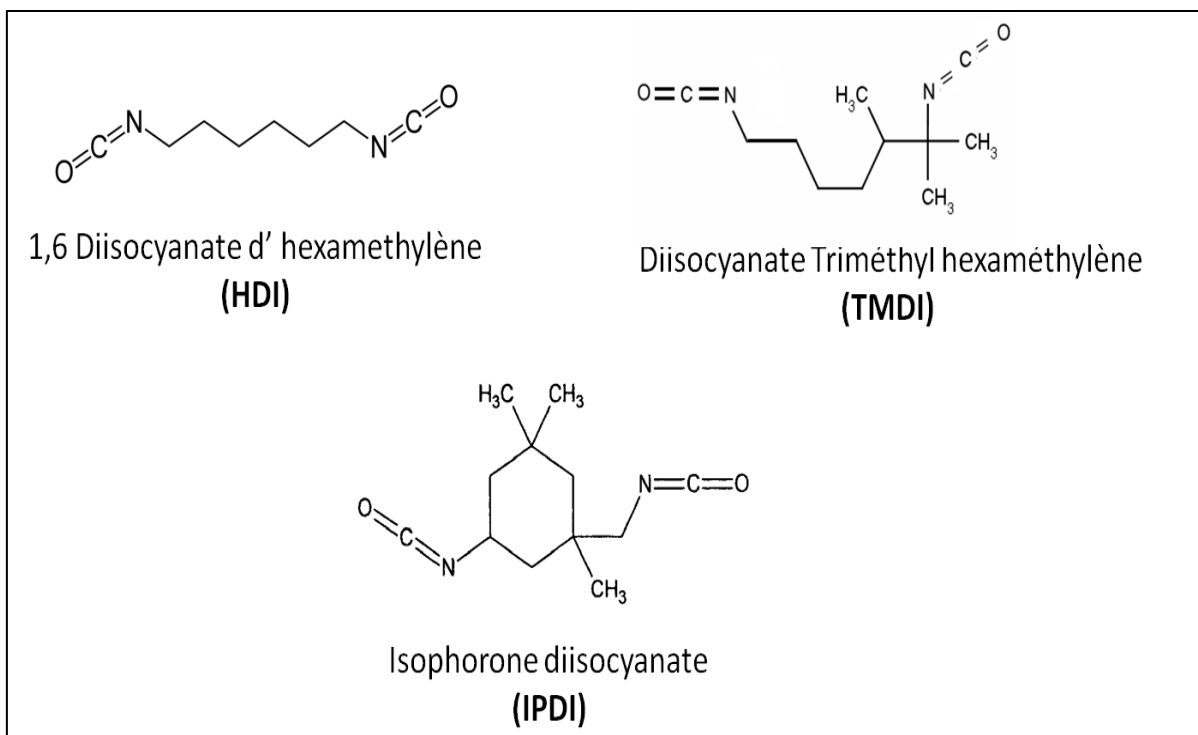


Figure A.1 : Exemples de diisocyanates aliphatiques utilisées pour la synthèse des polyuréthanes

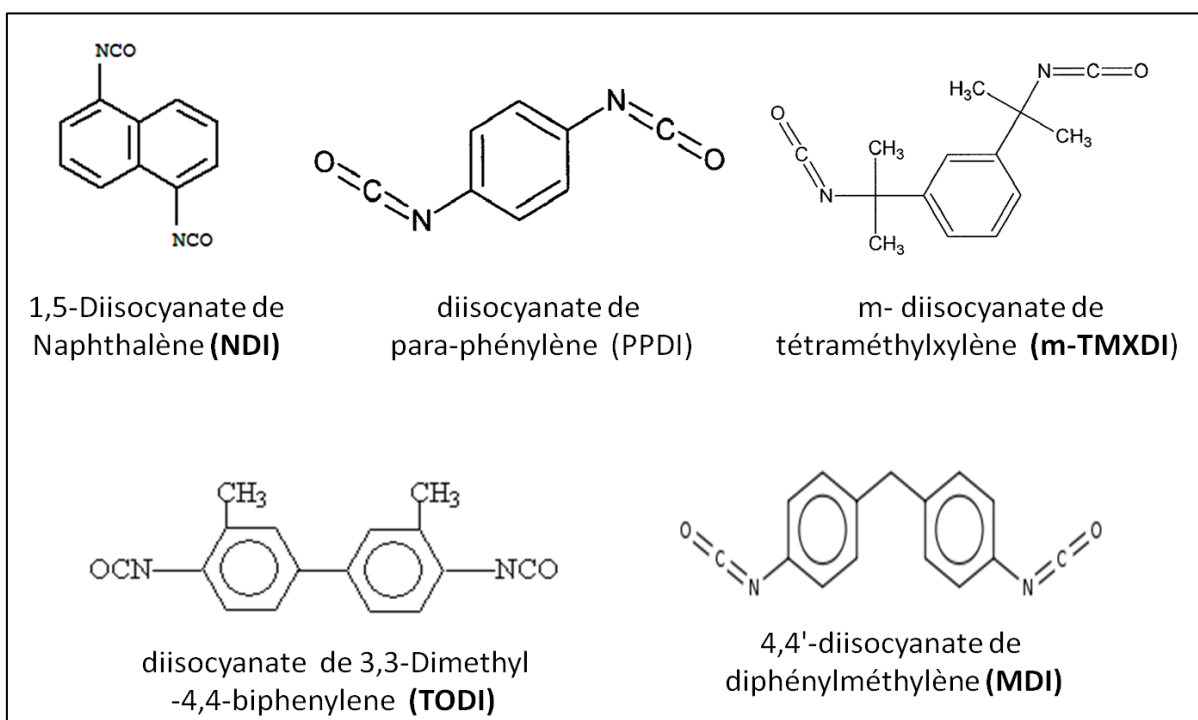


Figure A.2 : Exemples de diisocyanates aromatiques utilisées pour la synthèse des polyuréthanes

1.3.3.2. Choix du diol

Les oligomères diols utilisés pour la synthèse peuvent être :

- *Des polyétherdiols* : plusieurs familles de polyétherdiols sont commercialisées comme les polyéthylèneglycols disponibles à différentes masses molaires.
- *Des polyesterdiols* : comme les oligomères de ϵ -caprolactone (PCL)

1.3.3.3. Voies de synthèse

La synthèse d'un copolymère en polyuréthane peut se faire en suivant deux voies [21] :

- *La voie directe* (one-shot process) qui consiste à mélanger simultanément le polyol, le diisocyanate et un agent réticulant, la formation du polyuréthane se fera ainsi en une seule étape (Figure A. 3).
- *La voie indirecte* (dite la voie du pré-polymère) dans laquelle la formation du polymère final passe par 2 étapes : un pré-polymère intermédiaire est tout d'abord formé en mélangeant le polyol et le diisocyanate. Ce pré-polymère est ensuite converti en un polymère final ayant une masse molaire plus élevée par la réaction avec un diol ou une diamine (Figure A. 4)

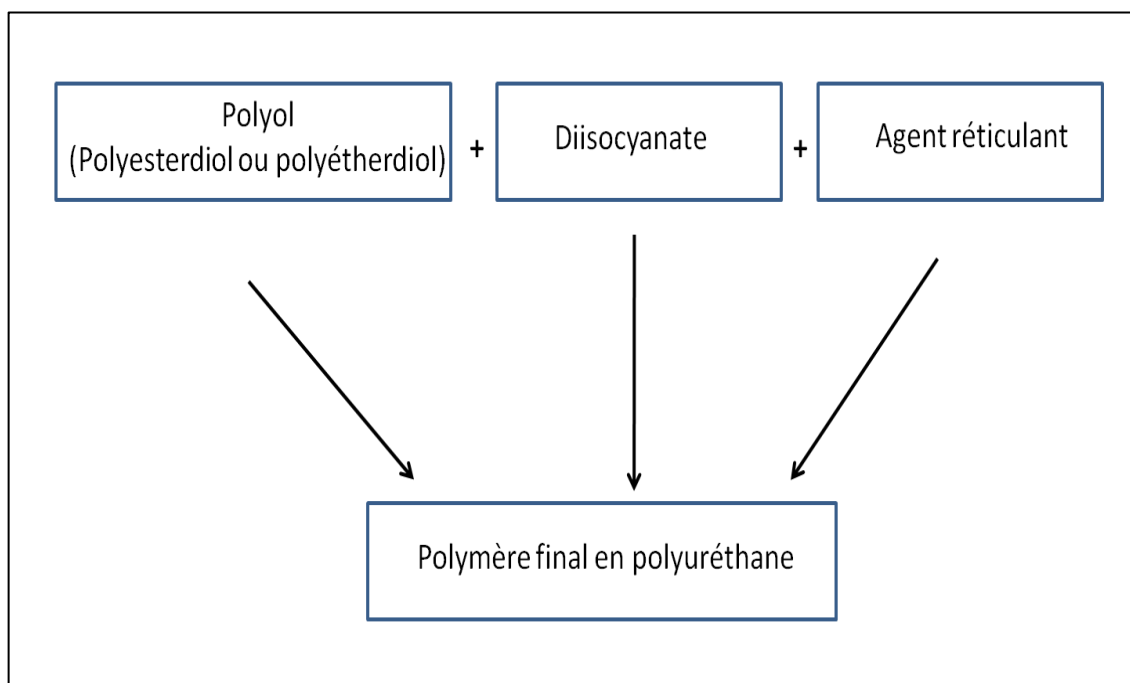


Figure A. 3 : Route directe de synthèse des polymères en polyuréthane

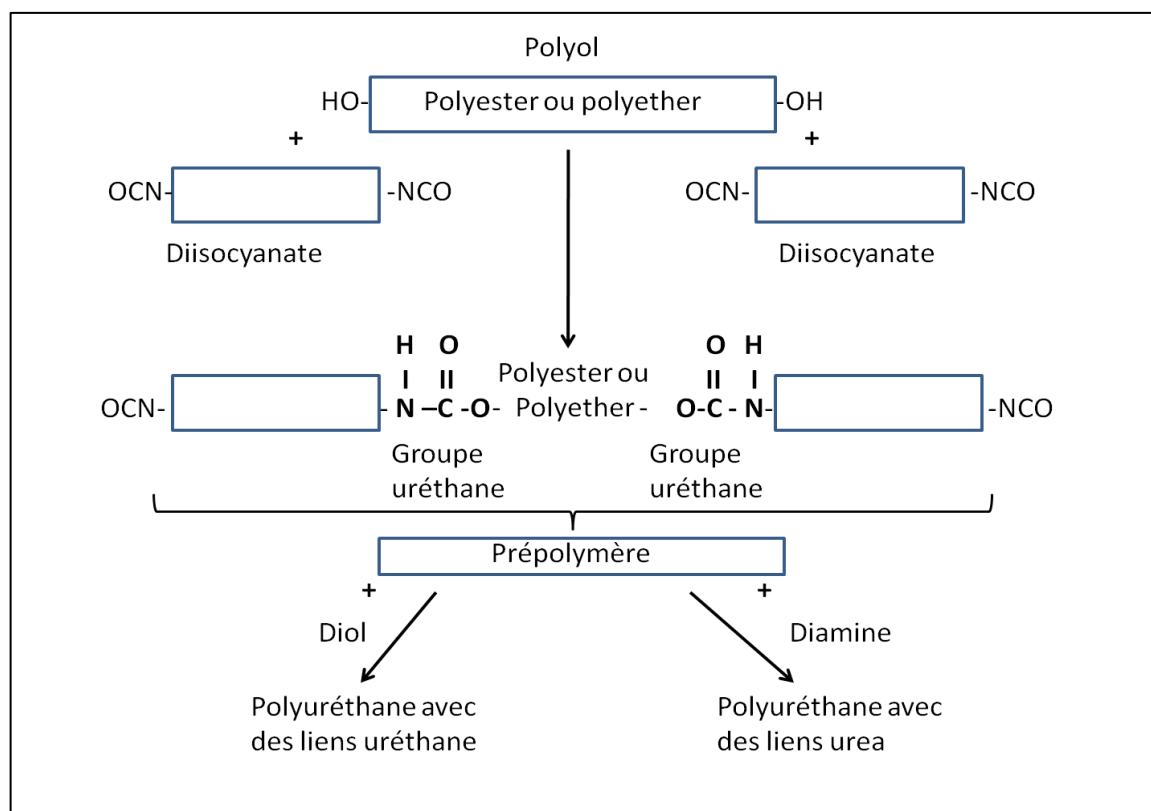


Figure A. 4 : Voie de synthèse indirecte des polymères en polyuréthane

L'avantage majeur de cette voie de synthèse qu'est la copolymérisation est de pouvoir choisir des blocs associés ayant des propriétés complémentaires : l'un, rigide par nature, aura pour fonction d'assurer la stabilité du réseau par réticulation physique ou chimique, et l'autre, de type élastomère, devra permettre la perméabilité sélective du solvant et des produits de réaction par affinités physico-chimiques et gonflement contrôlés. Cette approche doit permettre à priori de moduler les performances de perméation et de sélectivité des membranes en fonction des blocs choisis et du taux de réticulation des matériaux.

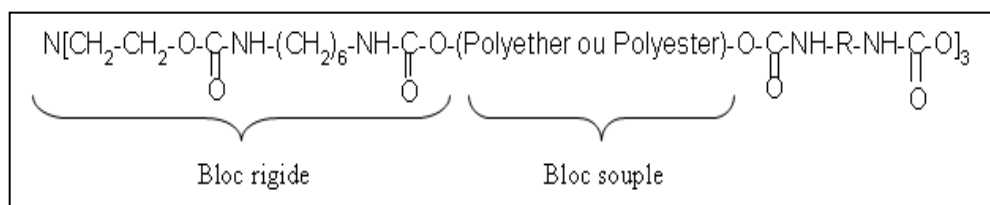


Figure A 5 : Copolymère à blocs de type polyuréthane

1.3.3.4. Avancement de la polymérisation

La dimension et la forme de la macromolécule obtenue suite à la réaction de polyaddition vont dépendre du nombre de fonctions réactives présentes dans le système.

Mathématiquement, ce nombre est défini par la fonctionnalité moyenne $\bar{f}$ du système

$$\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i} \quad (\text{A-1})$$

Avec f_i : nombre de fonctions réactives du monomère i

n_i : nombre de molécules du monomère i

- Si $\bar{f} = 2$, le polymère obtenu est linéaire constitué par un enchainement de monomère dans une même direction. Ce type de polymère est généralement assez soluble.
- Si $\bar{f} > 2$, la croissance des macromolécules peut se développer dans différentes directions mettant en réaction un plus grand nombre d'extrémités réactives par macromolécule. Les polymères obtenus dans ce cas auront des caractéristiques très différentes des polymères linéaires. Ils auront la structure d'un réseau tridimensionnel chimiquement ponté généralement insoluble et infusible.

Expérimentalement, ce type de réseau est obtenu grâce à l'ajout d'une molécule trifonctionnelle qui assure la réticulation chimique. Avec ce type de réticulation, on assiste à partir d'un certain taux d'avancement de la réaction à un phénomène de gélification, c'est le point gel. Ceci consiste en la formation d'un réseau ponté et le polymère devient insoluble. Le système perd ainsi ses propriétés de fluide visqueux sans toutefois posséder l'état solide élastique final. Visuellement l'approche du point de gélification se manifeste par une augmentation subite de la viscosité de la solution qui prend l'aspect d'un gel. (Figure A 6).

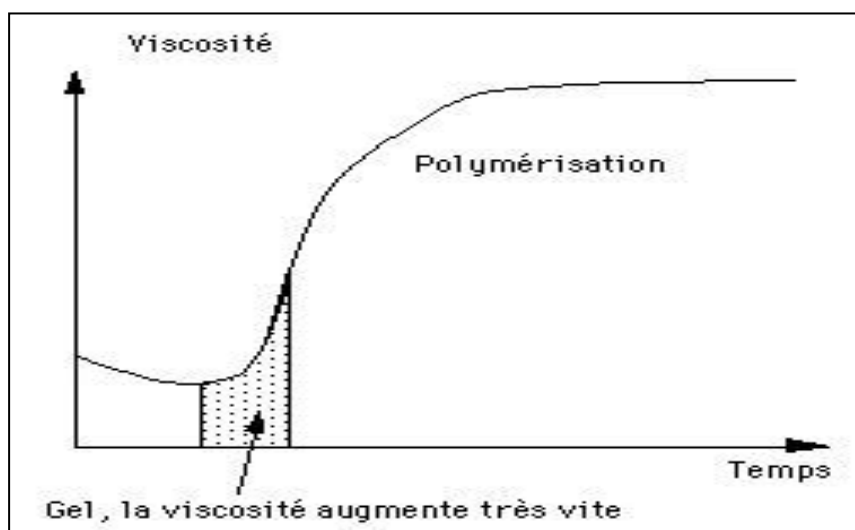


Figure A 6 : Évolution de la viscosité en fonction du temps lors de la polymérisation

Plusieurs équations permettent de prédire une valeur théorique p_g du degré d'avancement de la réaction au niveau duquel la gélification a lieu

- L'équation de Carothers :

$$p_g = \frac{2}{\bar{f}} \quad (\text{A-2})$$

Avec $\bar{f}$: la fonctionnalité moyenne du système.

- L'équation de Flory-Stockmayer :

$$p_g = \frac{1}{[1 + \rho(f - 2)]^{0,5}} \quad (\text{A-3})$$

Avec f : fonctionnalité des unités de branchement

ρ : proportion de groupements appartenant à des unités de branchement

Cependant, l'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales n'est pas toujours vérifié car les calculs ne prennent pas en compte l'effet des réactions intramoléculaires entre des groupes terminaux qui donnent naissance à ce qu'on appelle les boucles perdues « wasted loops » [22]. Cette déviation par rapport aux valeurs théoriques peut aussi être expliquée par la différence de réactivité des différents groupements fonctionnels au sein d'une même molécule [23].

Expérimentalement, la valeur du point gel (p_g) obtenue devrait être comprise entre les deux valeurs théoriques de Carothers et de Flory-Stockmayer.

$$p_g(\text{Flory-Stockmayer}) < p_g(\text{expérimental}) < p_g(\text{Carothers})$$

Pour cette raison, une attention particulière doit donc être portée au suivi de l'avancement la réaction. Le but étant de pouvoir couler la membrane avant la gélification de la solution.

Le suivi de l'avancement de la réaction peut être fait par spectroscopie infrarouge.

I.4. Caractérisation du polymère et des membranes

I.4.1. Suivi de la réaction par spectroscopie Infrarouge

La réaction de synthèse des polyuréthanes met en jeu plusieurs fonctions qui peuvent être détectées par infrarouge.

En fonction de l'évolution de leurs bandes d'absorption au cours de la réaction, ces fonctions peuvent être classées en 3 familles différentes :

- Les fonctions dont les bandes d'absorption diminuent au cours de la réaction (fonctions hydroxyles, fonctions isocyanates)
- Les fonctions dont les bandes d'absorption augmentent au cours de la réaction (groupement carbonyles uréthanes, groupement amides)
- Les fonctions dont les bandes d'absorption restent invariables au cours de la réaction (groupements aliphatiques, fonctions éther).

Le Tableau A. 3 résume les principales bandes de vibration des réactifs et des produits.

Tableau A. 3 : Nombres d'onde relatifs aux différents groupements caractéristiques des réactifs et des produits de la réaction de synthèse des polyuréthanes

Groupement		Nombre d'onde (cm^{-1})
Hydroxyle	OH	3300
Isocyanate	NCO	2270
Carbonyle uréthane	CO	1710
Ether	COC	1100
Aliphatique	CH	2900

Selon de loi de Beer Lambert $A_i = \varepsilon_i \times l \times C$

Avec A_i : Aire du pic d'absorption relatif à la fonction i

ε_i : Coefficient d'extinction molaire de la fonction i ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l : Longueur de la solution parcourue par le faisceau lumineux (cm)

C: Concentration de la solution (mol/L).

En se basant sur cette loi, et en supposant que les coefficients d'extinction molaire des réactifs et des produits de la réaction ont en première approximation des valeurs très proches, les variations des concentrations peuvent donc être assimilées aux variations des absorbances.

Afin de pouvoir déterminer le taux de consommation ou d'apparition de certains groupements, il faut normaliser l'aire des pics de ces groupements par l'aire d'un pic de référence invariable.

I.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Elle constitue une mesure globale des propriétés de l'échantillon de matière.

Expérimentalement la courbe obtenue représente la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps. Pour une meilleure exploitation des résultats, on passe par la dérivée de cette courbe en fonction du temps, dérivée qui nous permettra de mieux identifier les limites de températures au niveau desquelles se produisent les pertes de masses les plus importantes (Figure A. 5).

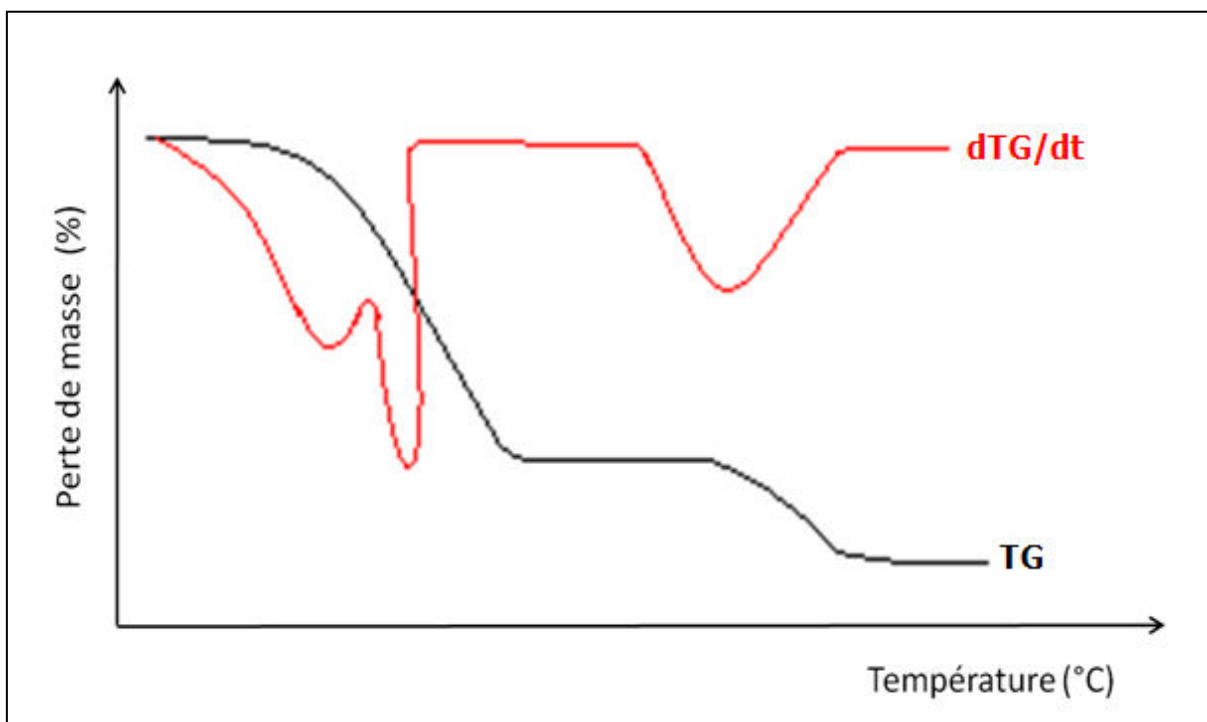


Figure A. 5 : Représentation schématique du thermogramme d'ATG et de sa dérivée en fonction du temps

I.4.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle ou calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique qui mesure la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

En effet, lorsqu'on chauffe un matériau, différentes transformations peuvent intervenir accompagnées uniquement d'un échange de chaleur sans qu'il y ait une variation de masse. Ces transformations, qui ne sont donc pas détectées par l'ATG, peuvent être analysées par la DSC qui permet de déterminer la température à laquelle elles se sont déroulées ainsi que la quantité de chaleur échangée.

Ces transformations ne sont pas les mêmes selon le type de polymère.

- Si le polymère est **amorphe** avec des chaînes ne présentant aucun arrangement ordonné, il sera caractérisé par sa température de transition vitreuse T_g . Les polymères utilisés à une température inférieure à leur T_g sont dit vitreux, tandis que ceux utilisés à une température supérieure à leur T_g sont appelés élastomères ou encore polymères caoutchoutiques.
- Si le polymère est **semi-cristallin**, composé de zones amorphes et de zone cristallines, il sera caractérisé en plus par des températures de changement de phases relatives à sa zone cristalline (fusion, cristallisation) (Figure A. 6).

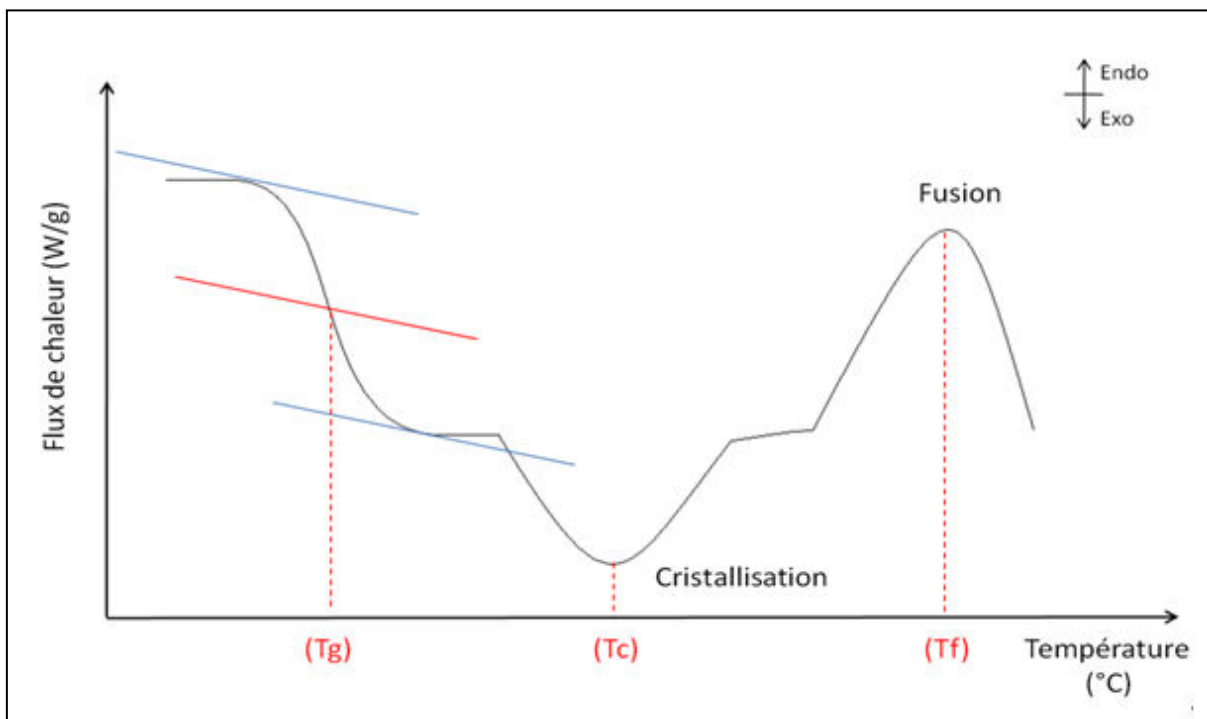


Figure A. 6 : Courbe schématique d'un thermogramme de DSC d'un polymère semi-cristallin

Comme schématisée sur la *Figure A. 6*, la cristallisation et la fusion sont repérées par des pics dirigées vers le haut ou vers le bas selon la nature exothermique ou endothermique de la transformation. La pointe du pic permet de déterminer la température à laquelle intervient la transition de phase (température de cristallisation T_c ou température de fusion T_f), tandis que l'aire du pic permet de quantifier la chaleur latente de la transformation.

Quant à la transition vitreuse, elle est caractérisée par un décalage brutal de la ligne de base, et peut être déterminée par la méthode dite « des tangentes ». Contrairement à la cristallisation et à la fusion, il s'agit dans ce cas là d'une transformation de 2^{ème} ordre qui ne fait pas intervenir d'échange de chaleur latente mais uniquement un changement de la capacité calorifique du polymère. Cette transition correspond à un changement du degré de liberté des chaînes macromoléculaires et dépend des forces d'interactions moléculaires, de la cristallinité du polymère ou encore de la longueur de la chaîne.

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES

II.1. Matériaux : Solvants et Réactifs

Tous les solvants et réactifs utilisés au cours de la synthèse ont été commandés chez Sigma-Aldrich, à l'exception du polyglycérol-3, aimablement fourni par la société SOLVAY.

Ils ont été tous conservés sous gaz inerte et sur tamis moléculaire 4Å dans des récipients hermétiquement fermés afin de les protéger de l'humidité de l'air.

Le solvant de synthèse est le N,N-diméthylformamide (DMF) et les polyétherdiols utilisés (PEG400, TTG, TTEG) ont été conservés à température ambiante.

Les 3 diisocyanates utilisés, dont les structures sont présentées dans la Figure A. 7 ont été conservés au réfrigérateur ($\approx 4^{\circ}\text{C}$). Le PEG 1000 et le polyglycérol-3 ont été maintenus fondus à 70°C .

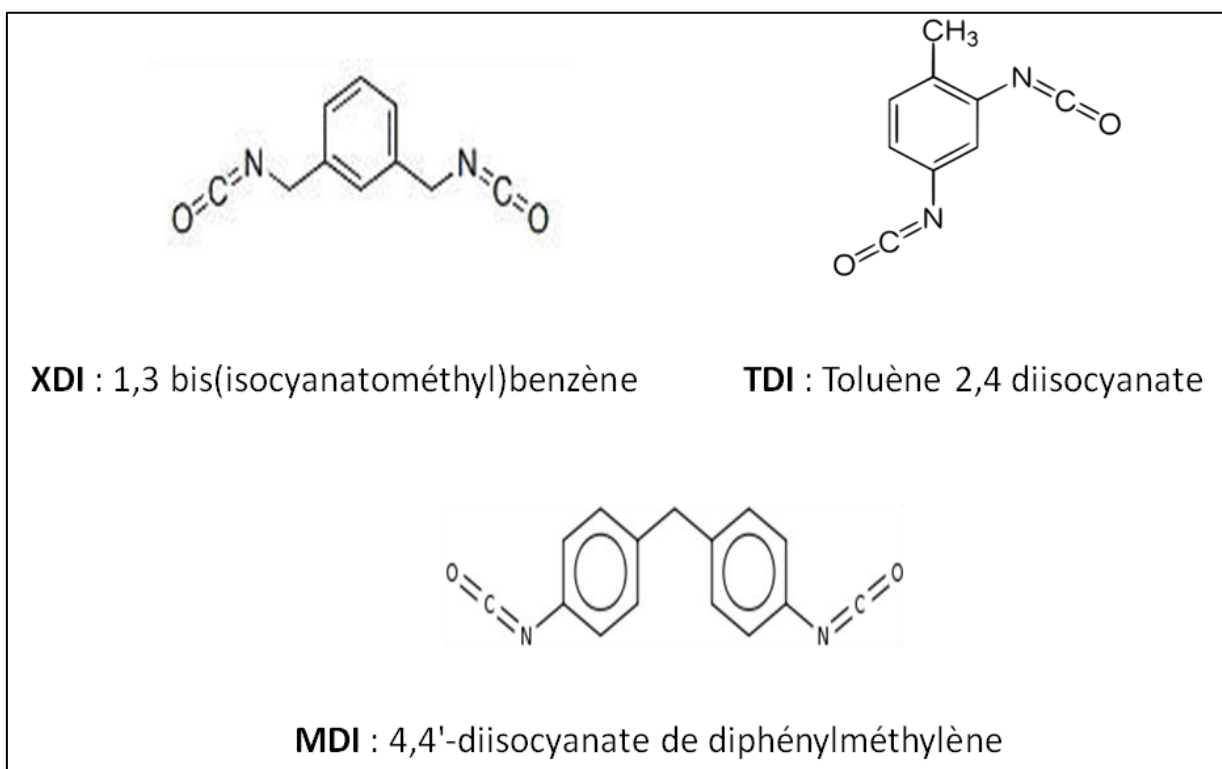


Figure A. 7 : Structures chimiques des différents diisocyanates utilisés pour la synthèse

Les caractéristiques principales des réactifs utilisés sont regroupées dans le Tableau A. 4.

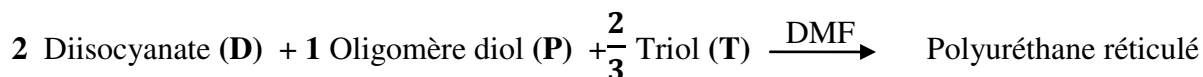
Tableau A. 4 : Principales caractéristiques des réactifs utilisés

<i>Réactif</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Forme à température ambiante</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>	<i>Température d'ébullition (°C)</i>	<i>Densité (g/cm³)</i>
Polyéthylène glycol 400 (PEG400)	≈ 400	liquide visqueux	4	250	1,1
Polyéthylène glycol 1000 (PEG1000)	≈ 1000	solide	39	> 200	1,1
Triéthylène glycol (TEG)	150,17	liquide visqueux	-7	278	1,124
Tetraéthylène glycol (TTEG)	194,23	liquide visqueux	-6	324-330	1,12
Toluène-2,4-diisocyanate (TDI)	174,15	liquide	21,8	115-120 à 13 hPa	1,214
1,3 bis(isocyanato methyl) benzène (XDI)	188,19	liquide	- 7	80-90 °C à 0,02 mm Hg	1,202
4,4'-diisocyanatode diphényl-méthylène (MDI)	250,25	solide	37	200 à 7 hPa	1,2

II.2. Méthodes et stratégies de synthèse

II.2.1. Protocole de synthèse

Rappelons ici que la méthode de synthèse est une polymérisation par étape en solution résultant de la réaction entre un diisocyanate, un oligomère diol (polyétherdiols ou polyesterdiols) et une molécule trifonctionnelle, et ce selon la stœchiométrie suivante :



La voie de synthèse adoptée est la voie indirecte dans laquelle la synthèse se fait dans 2 étapes successives :

Etape 1 : Réaction entre 2 équivalents en moles du diisocyanate et un équivalent de l'oligomère diol, à la fin de cette étape uniquement 50% des fonctions isocyanates sont consommées.

Etape 2 : Ajout de la quantité stœchiométrique de la molécule trifonctionnelle pour la consommation des fonctions isocyanates restantes, à savoir 2/3 équivalent en moles.

Pour les toutes premières synthèses, le glycérol a été choisi comme molécule trifonctionnelle assurant la réticulation chimique. Après quelques essais préliminaires, il a été remplacé par un polyglycérol qui est le polyglycérol-3 (PG3). L'utilisation du polyglycérol à la place du glycérol nous permet d'avoir un meilleur contrôle de la réaction. Les chaînes plus longues des polyglycérols rendent les fonctions OH⁻ situées aux extrémités beaucoup moins réactives que celles du glycérol. La réaction est de ce fait moins rapide donc facilement contrôlable.

La quantité stœchiométrique nécessaire en polyglycérol-3 pour la consommation de la totalité des fonctions diisocyanates restantes après réaction avec le PEG a été calculée en se basant sur les teneurs massiques en différents polyglycérols dans le polyglycérol-3 données par le fournisseur (Tableau A. 5).

Afin de déterminer les quantités stœchiométriques molaires et massiques nécessaires deux paramètres ont été calculés :

La masse molaire (M_{PG3}): définie par la formule $M_{PG3} = \sum Mi \times \% mi$

$$M_{PG3} \approx 250 \text{ g/mol}$$

Le nombre de fonctions OH disponible par mole de polyglycérol-3

$$n OH^- = \sum n_i \times n OH^-_i$$

Avec nOH^- = nombre de fonctions OH^- par mole de polyglycérol-3

n_i = nombre de mole du constituant $i = (\% mi * M_{PG3})/M_i$

nOH^-_i = nombre de fonctions OH^- par mole de constituant i

ainsi $nOH^- / \text{mole de PG3} = (0,417*4) + (0,481*5) + (0,142*6) + (0,036*7) + (0,014*8)$

$nOH^- / \text{mole de PG3} = 5,289$

La stœchiométrie correspondante sera donc

2 Diisocyanate (D) + 1 Oligomère diol (P) + 0.37PG3 → Polyuréthane

Tableau A. 5 : Composition du polyglycérol-3

Constituant i	Formule brute	Masse molaire M_i (g/mol)	% massique (% mi)	n moles/mol PG3
Diglycérol	$C_6H_{14}O_5$	166	27,7	0,417
Triglycérol	$C_9H_{20}O_7$	240	46,2	0,418
Tétraglycérol	$C_{12}H_{26}O_9$	314	17,9	0,14
Pentaglycérol	$C_{15}H_{32}O_{11}$	388	5,6	0,03
Hexaglycérol	$C_{18}H_{14}O_5$	462	2,6	0,01

- Formulations étudiées**

Choix des diisocyanates : Dans un premier temps notre choix d'oligomère diol s'est fixé sur le PEG 400. Trois diisocyanates différents ont été utilisés donnant ainsi trois formulations différentes :

PEG400₁-MDI₂-PG3_{0.37}

PEG400₁-TDI₂- PG3_{0.37}

PEG400₁-XDI₂- PG3_{0.37}

Choix des oligomères diols : Dans un second temps, le MDI a été fixé comme diisocyanate de départ. Cependant trois oligomères diols ont été cette fois utilisés donnant 3 nouvelles combinaisons de formulations :



II.2.2. Synthèse des membranes

Le travail de synthèse a été fait en deux étapes : la synthèse dans un premier temps de membranes denses autosupportées assez épaisses (de 100 μm à 300 μm) et ensuite la synthèse de membranes composites de faible épaisseur (de 1 μm à 10 μm).

II.2.2.1. Préparation des membranes denses autosupportées

La réaction est menée dans un récipient en verre inerté à l'Argon et hermétiquement fermé, sous agitation magnétique. Elle se déroule en 2 étapes successives :

- On commence tout d'abord par faire réagir l'oligomère diol (1éq) avec le diisocyanate (2éq), tous les deux étant déjà été dilués dans le solvant de synthèse (DMF). La température de synthèse varie en fonction des réactifs de départ.

Plusieurs proportions en solvant ont été testées afin de déterminer celle qui serait la plus appropriée à notre synthèse.

- Lorsque 50% des fonctions diisocyanates sont consommées, on ajoute du polyglycérol dilué dans le solvant en quantité stœchiométrique nécessaire pour la consommation de la totalité des fonctions diisocyanates restantes (0.37éq).

L'avancement de la réaction est suivi afin de pouvoir couler la membrane avant l'atteinte du « point gel ». Ce suivi est effectué par spectroscopie infrarouge.

La solution est ensuite dégazée sous vide pendant 10 minutes puis coulée dans des moules circulaires en téflon. L'épaisseur de la membrane est contrôlée en fonction du diamètre du moule et de la masse du polymère utilisé selon la formule suivante :

$$e = \frac{m \times \% s}{\rho \times \Pi \times r^2}$$

Avec e : épaisseur de la membrane (m)

m : masse de la solution de polymère à couler (g)

$\% s$: proportion massique du solvant dans la solution

ρ_m : masse volumique de la membrane (g.m^{-3})

r : rayon du moule (m)

L'évaporation du solvant commence à température ambiante sous la hotte pendant 12 heures minimum. La membrane subit ensuite un traitement thermique ; elle est chauffée à 50 °C pendant 3 heures puis à 80°C pendant 2h. Ce traitement est achevé en maintenant le film sous vide à 100°C pendant une heure.

L'élimination de toute trace de solvant est vérifiée par la stabilisation de la masse finale de la membrane.

II.2.2.2. Préparation des membranes composites

Si nécessaire, la préparation des membranes composites commence par un prétraitement du support microporeux. Le prétraitement consiste à immerger le support dans un produit d'imprégnation. Dans notre cas deux produits différents ont été utilisés, le glycérol et la cyclomécone (Tableau A. 6).

Une fois l'imprégnation terminée, la surface du support est soigneusement essuyée et la solution de polymère (préparée comme expliquée précédemment dans la section *II.2.2.1*) est coulée à l'aide d'une machine automatisée dotée d'un applicateur de film (Figure A. 8).

L'épaisseur souhaitée du film est réglée directement au niveau de l'applicateur.

La vitesse d'application peut être variée en fonction de la viscosité de la solution, ainsi que la longueur de la course en fonction des dimensions du support.

Une fois la solution coulée, la membrane est exposée à une lampe infrarouge, à 80°C pendant 15 minutes. Elle subit ensuite le même traitement thermique que les membranes denses.

Tableau A. 6 : Caractéristique des produits d'imprégnation utilisés pour le prétraitement du support

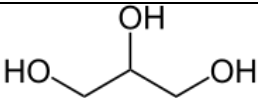
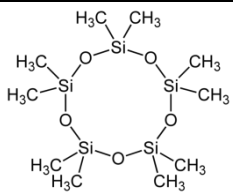
Produit d'imprégnation	Structure	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	T ébullition (°C)
Glycérol		$C_3H_8O_3$	92	290
Cyclométicone		$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	370	210



Figure A. 8: Machine automatisée d'application de film (Elcometer 4340)

II.2.3. Caractérisation des membranes

II.2.3.1. Suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR a été réalisée sur un appareil ALPHA-P (Bruker) en mode ATR (réflexion totale atténuée).

Selon de loi de Beer Lambert $A_i = \varepsilon_i \times l \times C_i$

Avec A_i : Aire du pic d'absorption relatif à la fonction i

ε_i : Coefficient d'extinction molaire de la fonction i ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l : Longueur de la solution parcourue par le faisceau lumineux (cm)

C_i : Concentration de la fonction i dans la solution (mol/L).

En se basant sur cette loi, et en supposant que les coefficients d'extinction molaire des réactifs et des produits de la réaction ont en première approximation des valeurs très proches, les variations des concentrations peuvent donc être assimilées aux variations des absorbances.

$$A_i \approx C_i$$

En plus et afin de pouvoir déterminer le taux de consommation ou d'apparition de certaines fonctions on a dû normaliser l'aire des pics en utilisant un pic de référence dont les bandes d'adsorption restent invariables au cours de la réaction. Ainsi le suivi de la réaction se fait par le suivi du rapport

$$R(t) = \frac{A(t)}{A_{\text{inv}}}$$

avec $A(t)$: aire du pic relatif aux fonctions à quantifier à l'instant t

A_{inv} : aire du pic relatif aux fonctions invariables.

Le taux de conversion de la réaction n'est autre que $p = \left(1 - \frac{R(t)}{R_0}\right) \times 100$

avec R_0 : le rapport R à l'instant t=0

Une méthode d'intégration dans laquelle on spécifie les fréquences limites pour les zones qui doivent être intégrées a été créée. Comme schématisé sur la Figure A. 9, une droite est tracée au niveau de la ligne de base reliant les deux fréquences limites définies. La zone au-dessus de cette ligne sera intégrée.

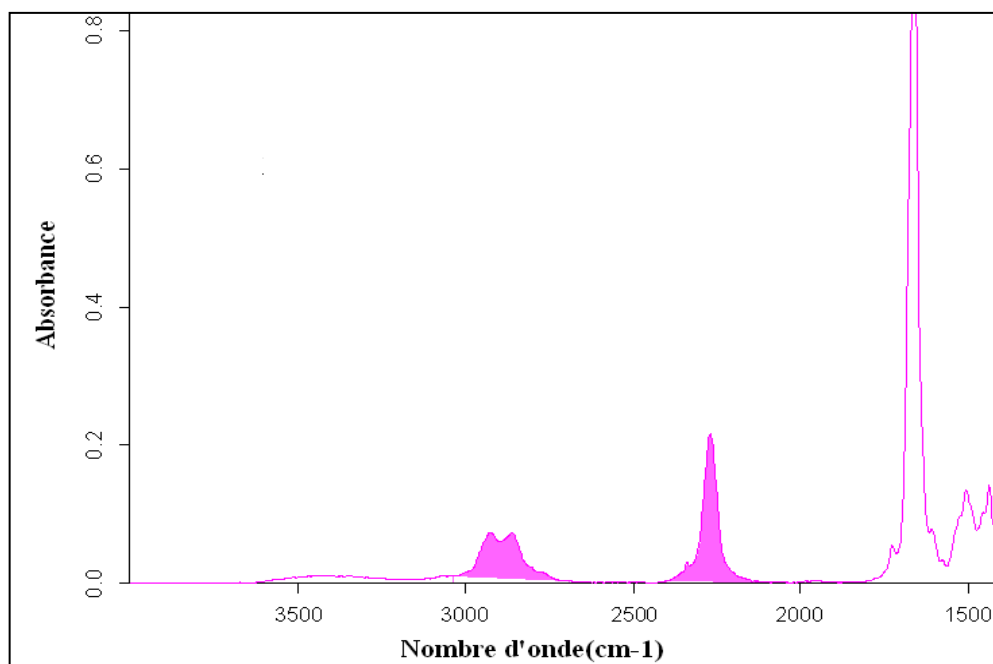


Figure A. 9 : Méthode d'intégration des pics

II.2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis la caractérisation des supports choisis ainsi que des membranes composites synthétisées.

Deux types d'observation ont été effectués :

- Des observations de la surface de la membrane : dans ce cas les échantillons sont découpés puis collés sur des supports plats.
- Des observations de la section de la membrane : le but dans ce cas est d'observer les différentes couches constituant la membrane. Les échantillons ont été donc immergés et coupés dans l'azote liquide afin d'avoir des coupes nettes sans distorsion de la morphologie. Des supports sous forme de « L » sont utilisés pour ce genre d'observation.

Les observations ont été faites avec un microscope de la société JEOL (JSM 6490LV) équipé d'un système EDS (microanalyseX) IDFix de la société SAMx.

II.2.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes ont été réalisés avec appareil de la société Mettler Toledo (TGA/DS1 SF) doté d'un système froid (Minichiller Huber).

Les analyses ont été faites dans des creusets en Aluminium de 70 μ l contenant 5 à 10 mg de produit sous un débit d'azote de 30 ml/min.

Le programme de température utilisé est constitué d'une isotherme à 25°C pendant 10 minutes, suivi d'une montée en température jusqu'à 1000°C à une vitesse de 20°C/min.

II.2.3.4. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les thermogrammes ont été réalisés avec un calorimètre différentiel à balayage de la société Mettler Toledo (DSC1/500) doté d'un système froid (Intracooler Huber TC100 MT-F).

Les analyses ont été faites dans des creusets en Aluminium de 20 µl contenant 3 à 5 mg de produit.

Les mesures ont été réalisées entre - 40°C et 150 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un débit d'azote de 100ml/min.

II.2.3.5. Détermination des masses volumiques

Les mesures des masses volumiques ont été réalisées à température ambiante l'aide d'un pycnomètre à hélium (ACCUPyc 1330) de la société MICROMERITICS sur des échantillons de films polymères d'environ 1 à 2 g.

II.2.3.6. Mesure de gonflement

Afin d'évaluer la résistance physico-chimique des copolymères synthétisés, différents échantillons épais de membranes (100µm-300µm) ont été immergés dans une large gamme de solvants organiques. Une fois l'équilibre atteint, les taux de gonflement ont été déterminés par la méthode gravimétrique dont le principe est la mesure de la prise de masse d'un échantillon donné après immersion dans le solvant par rapport à la masse de l'échantillon sec.

$$\text{Taux de gonflement} = \left(\frac{\text{masse échantillon gonflé à l'équilibre} - \text{masse échantillon sec}}{\text{masse échantillon sec}} \right) \times 100$$

II.2.3.7. Expériences de nanofiltration organique

Trois solvants différents ont été sélectionnés pour tester les membranes synthétisées : le toluène, le DMC et l'éthanol.

L'installation de nanofiltration utilisée pour ces expériences et qui a été entièrement mise en place en parallèle des travaux de synthèse des membranes, sera amplement décrite dans la partie C de ce manuscrit, totalement dédiée aux expériences de nanofiltration

On se contentera dans cette partie de décrire brièvement le fonctionnement du pilote.

Une pompe est utilisée pour ramener le liquide au niveau de la cellule de nanofiltration, dont la surface active est de 34 cm². La filtration est menée en mode tangentiel. La pesée de la

masse du liquide qui traverse la membrane (perméat) permet de calculer le flux de perméation et la perméabilité de la membrane.

$$J_v = \frac{V_p \times e}{\Delta t \times S} \quad (\text{A-4})$$

avec J_v : Densité du flux normé (l.m/hm²)

V_p : Volume du perméat collecté (l)

e : épaisseur de la membrane (m)

Δt : durée (h)

S : surface de la membrane (m²)

$$L_p = \frac{J_v}{\Delta P} \quad (\text{A-5})$$

avec ΔP : différence de pression de part et d'autre de la membrane (bar)

Quelques expériences de nanofiltration du catalyseur Grubbs-Hoveyda II dont la structure est schématisée dans la Figure A. 10 ont été réalisées à l'Université Rennes 1- UMR Sciences Chimiques de Rennes au sein de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés (partenaire du projet).

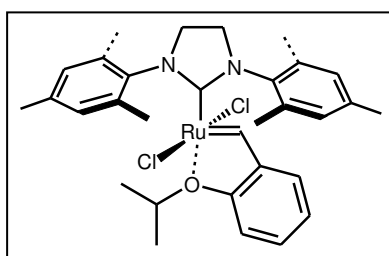


Figure A. 10 : Catalyseur Grubbs-Hoveyda II ($M = 627 \text{ g.mol}^{-1}$)

Une solution du catalyseur dans le toluène à une concentration de 0,50 mM est préparée.

Le taux de rejet est calculé selon la formule suivante :

$$TR (\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_R}\right) \times 100 \quad (\text{A-6})$$

avec C_P et C_R respectivement les concentrations du catalyseur dans le perméat et dans le rétentat.

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1. Sythèse des polyuréthanes

III.1.1. Startégie de synthèse adoptée

Dans l'une des ses études au début des années 70, Paul avait prévu que la sélectivité des membranes fortement gonflées en milieu organique ne devrait pas être assez importante [24].

Cette idée reste soutenue même par des études très récentes comme l'étude de Schmidt et al. menée en 2013 [25] dans laquelle les auteurs justifiaient les faibles taux de rejet d'un ensemble de solutés dans le 2-propanol et le n-butanol à travers une membrane à base de polyimide (Starmem122), par les taux de gonflement élevés de la membrane dans les solvants cités.

Van Berlo et al.[26] ont quant à eux rapporté que l'incorporation de silice dans des membranes PDMS réduisait de manière significative le gonflement et améliorait ainsi la rétention d'un ensemble de colorants dissous dans le propanol.

C'est donc sur cette idée que s'est basée notre philosophie de synthèse des membranes à base de polyuréthane. Partant du principe qu'une membrane gonflée aura forcément une sélectivité médiocre, nous nous sommes fixé comme objectif de mettre en œuvre des membranes rigides, ayant de faibles taux de gonflement dans les solvants organiques en particulier dans le toluène, solvant principal de notre étude. Les polyuréthanes synthétisés étaient des copolymères à bloc dont les caractéristiques peuvent être facilement modulées en faisant varier les réactifs de départ.

III.1.2. Synthèse des polyuréthanes

Dans un premier temps, plusieurs formulations de polyuréthanes ont été testées, le but étant de voir l'effet de la variation des blocs souples et des blocs rigides sur les caractéristiques du polymère obtenu.

Pour la modulation du bloc rigide, on a fait réagir trois diisocyanates différents avec le même polyetherdiol qui est le PEG400. La réticulation chimique a été assurée par le polyglycérol-3.

Trois polymères de formulations différentes ont ainsi été obtenus : (PEG400₁-MDI₂-PG3_{0.37}), (PEG400₁-TDI₂-PG3_{0.37}) et (PEG400₁-XDI₂-PG3_{0.37}).

Ensuite et afin d'étudier l'effet de la variation du bloc souple, on a fait réagir le MDI qui a été fixé comme diisocyanate de départ, avec trois polyétherdiols, donnant naissance à trois autres formulations (TEG₁-MDI₂-PG3_{0.37}), (TTEG₁-MDI₂-PG3_{0.37}) et (PEG1000₁-MDI₂-PG3_{0.37}).

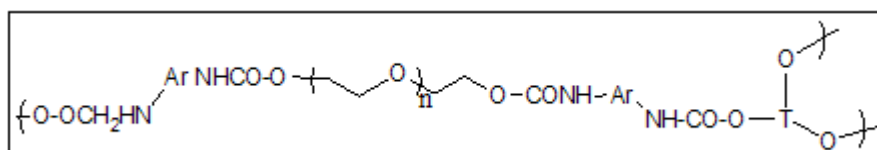


Figure A. 11: Exemple du copolymère à base de polyétheruréthane chimiquement réticulé

Pour les différentes synthèses, l'avancement de la réaction a été suivi par spectroscopie infrarouge.

Comme le montre la Figure A. 12, on assiste au cours de la réaction de polymérisation à une diminution de la bande d'absorption relative aux fonctions isocyanates et à une augmentation de la bande relative aux fonctions uréthanes. Pour le suivi de l'avancement de la réaction, notre choix s'est porté sur la bande isocyanate étroite et sans épaulement située à 2270 cm⁻¹, plutôt que sur la bande hydroxyle peu caractéristique et large, située entre 3200 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹.

Afin de pouvoir déterminer le taux de consommation des isocyanates une normalisation a été effectuée en utilisant un pic de référence invariable qui est celui des groupements aliphatiques, situé à 2900 cm⁻¹.

Ainsi le suivi de la réaction se fait par le suivi du rapport

$$R(t) = \frac{A(t)}{A_{inv}}$$

avec $A(t)$: aire du pic relatif aux fonctions diisocyanates

A_{inv} : aire du pic relatif aux fonctions aliphatiques.

Le taux de conversion de la réaction n'est autre que $p = \left(1 - \frac{R(t)}{R_0}\right) \times 100$

avec R_0 : le rapport R à l'instant $t=0$

Le suivi de l'avancement de la réaction est d'une extrême importance. Il nous permet de vérifier le bon déroulement de la réaction (apparition et augmentation des bandes relatives au produit et diminution de celles relatives aux réactifs) et nous permet aussi de détecter le temps

au bout duquel il y a consommation de la moitié des fonctions diisocyanates afin de procéder à l'ajout du polyglycérol.

Outre ces deux aspects, ce suivi nous permet surtout de détecter la zone de gélification du copolymère. Rappelons ici que le point gel est le taux d'avancement au niveau duquel on assiste à la formation d'un réseau ponté, le polymère devient insoluble et perd ses propriétés de fluide visqueux pour se transformer en un gel. La membrane doit donc être impérativement coulée avant l'atteinte de ce point.

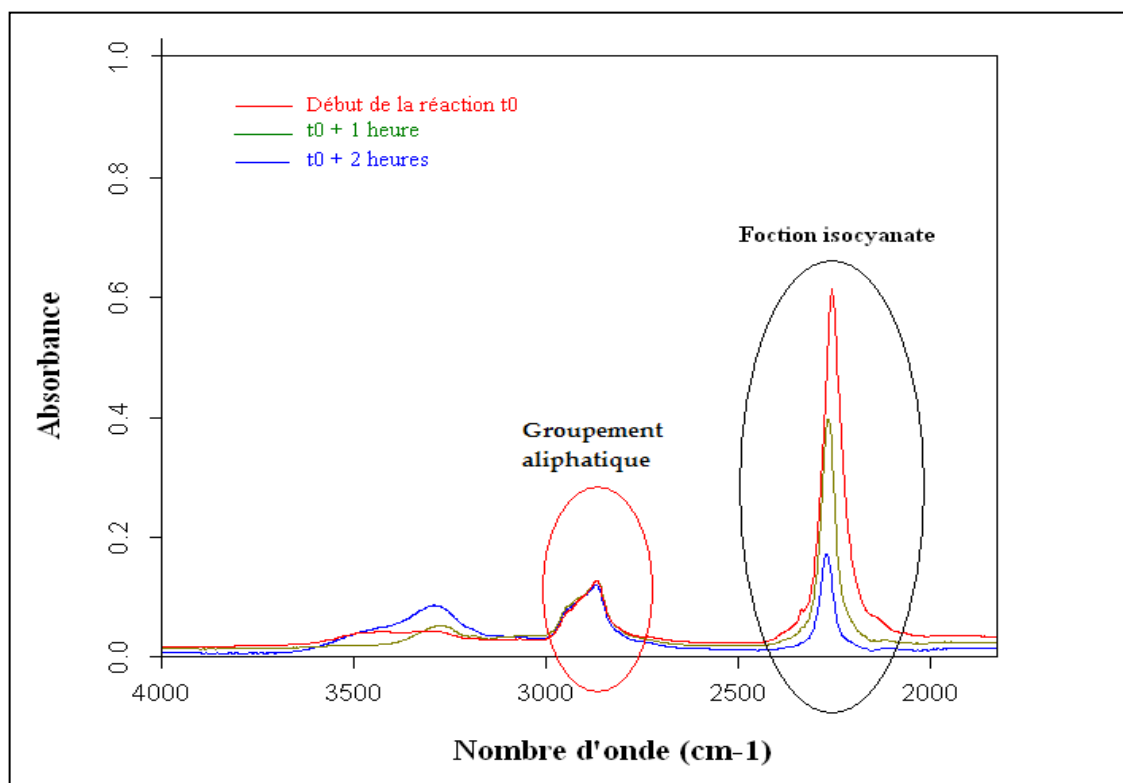


Figure A. 12 : Spectre ATR-FTIR pour le suivi de la réaction de synthèse des polyuréthanes

La théorie prévoit que la valeur expérimentale du point gel devrait être comprise entre les deux valeurs théoriques de Carothers et de Flory-Stockmayer.

$$p_c (\text{Flory-Stockmayer}) < p_c (\text{expérimental}) < p_c (\text{Carothers})$$

Dans notre cas

$$77.46\% < p_c(\text{expérimental}) < 91.6\%$$

Dans un premier temps, des expériences préliminaires ont été conduites et les réactions ont été menées volontairement au-delà du point gel afin de pouvoir délimiter la zone de gélification. Pour toutes les synthèses, les valeurs déterminées étaient légèrement inférieures à

la valeur de Flory-Stockmayer. Ce décalage par rapport à la théorie peut être expliqué par le fait que cette méthode de suivi est plutôt qualitative et ne peut pas constituer une méthode quantitative très précise.

En effet la première mesure n'est pas réellement faite à t_0 étant donné que quelques minutes sont nécessaires pour l'homogénéisation du mélange initial. En plus, la conversion de l'absorbance en concentration a été faite en supposant que les coefficients d'extinction molaires des réactifs et des produits de la réaction ont des valeurs très proches.

Au début, toutes les réactions ont été menées à température ambiante, les conditions ont été ensuite ajustées en fonction de la réactivité des différents réactifs à la suite de plusieurs expériences préliminaires. Par exemple pour le MDI dont la réactivité est élevée, une grande partie de la réaction est menée à 0°C.

Les conditions optimisées des différentes réactions de synthèse sont résumées dans le Tableau A. 7

Tableau A. 7 : Conditions de synthèse des polyuréthanes

Polyuréthane	T (°C) et durée avant l'ajout du PG3	T (°C) et durée après l'ajout du PG3	Taux de conversion auquel la membrane est coulée
PEG400 ₁ -MDI ₂ -PG3 _{0.37}	1h à T.amb 1h à 0°C	1h à 0°C	67%
PEG400 ₁ -TDI ₂ - PG3 _{0.37}	2h à T ambiante	1h30 à 40°C	70%
PEG400 ₁ -XDI ₂ - PG3 _{0.37}	3h à 40°C	2h à 60°C	73%
TEG ₁ -MDI ₂ - PG3 _{0.37}	40 à T.amb 1h à 0°C	45 min à 0°C	65%
TTEG ₁ -MDI ₂ - PG3 _{0.37}	40 à T.amb 1h à 0°C	45 min à 0°C	68%
PEG1000-MDI ₂ - PG3 _{0.37}	1h30 à T.amb 1h 30 à 0°C	1h à 0°C	75%

III.2. Synthèse et caractérisation des membranes denses en polyuréthane

III.2.1. Synthèse des membranes denses autosupportées

La première étape dans la synthèse des membranes polyuréthanes a été la synthèse de membranes denses auto-supportées assez épaisses (de 100 μm à 300 μm) qui vont permettre une caractérisation intrinsèque du matériau. Cette caractérisation a pour but la sélection du matériau approprié pour passer ensuite à la synthèse de membranes composites.

Lors des premières synthèses, la solution de polymère préparée comme décrit précédemment était coulée directement dans des moules en téflon. L'évaporation du solvant, qui constituait 40% de la masse totale, commençait dans l'étuve à 40 °C pendant 2h avant d'être augmentée à 60°C pendant la nuit.

Cependant un problème a été rencontré : les membranes obtenues contenaient des bulles sur presque la totalité de leurs surfaces. Ces bulles qui présentent des zones potentielles de défaut et qui peuvent nettement réduire la résistance des membranes devaient alors impérativement être éliminées.

Une explication possible à l'apparition de ces bulles est la viscosité élevée de la solution du polymère au moment de la coulée. L'évaporation rapide du solvant à la surface de la membrane induit la solidification de celle-ci, et les molécules de solvant plus en profondeur restent coincées au moment de l'évaporation donnant naissance à des bulles. Ce phénomène était accentué dans notre cas par le chauffage de la membrane directement à 40°C.

La solution à laquelle nous avons donc pensé était de diminuer la viscosité de la solution en lui rajoutant du solvant juste avant de la couler et de commencer l'évaporation à température ambiante pendant toute la nuit.

Ainsi la proportion totale massique du solvant a été graduellement augmentée de 40% à 70%, proportion à laquelle la quasi-totalité des bulles avait disparu.

Afin d'éliminer les quelques bulles qui persistaient, une étape de dégazage sous vide de la solution pendant 10 minutes avant de la couler a été rajoutée au protocole.

Cette méthode ainsi améliorée a permis, comme le montre l'exemple de Figure A. 13, la synthèse de membranes denses homogènes sur toute la surface.



Figure A. 13 : Membrane dense en polyuréthane

Les films obtenus sont transparents et assez souples en fonction de la taille des réactifs de départ.

Dans la série de membranes à base de MDI par exemple, la membrane synthétisée avec le PEG1000 présentait le plus de souplesse et d'élasticité, par rapport à celles à base de PEG400 ou de TEG.

III.2.2. Etude de l'interaction des membranes polyuréthanes avec les solvants organiques

Afin d'évaluer la résistance physico-chimique aux solvants organiques des copolymères synthétisés, dans un premier temps différentes membranes correspondant à une série témoin ($\text{PEG400}_1\text{-MDI}_2\text{-PG3}_{0.37}$) ont été immergées dans des solvants de référence pour évaluer leur résistance.

Pour toute la gamme de solvants testée, la membrane a montré une résistance chimique à température ambiante et à 100°C pendant une durée d'exposition de 48 heures.

Pour déterminer le taux de gonflement la méthode gravimétrique a été utilisée en mesurant la prise de masse d'un échantillon donné après immersion dans le solvant pendant 24 heures par rapport à la masse de l'échantillon sec.

Comme schématisée sur la Figure A. 14, la membrane montre des taux de gonflement assez faibles dans les solvants peu polaires comme le toluène ou l'heptane. Pour les solvants plus polaires, les taux de gonflement sont plus importants mais restent néanmoins relativement faibles, attestant du caractère rigide de cette membrane.

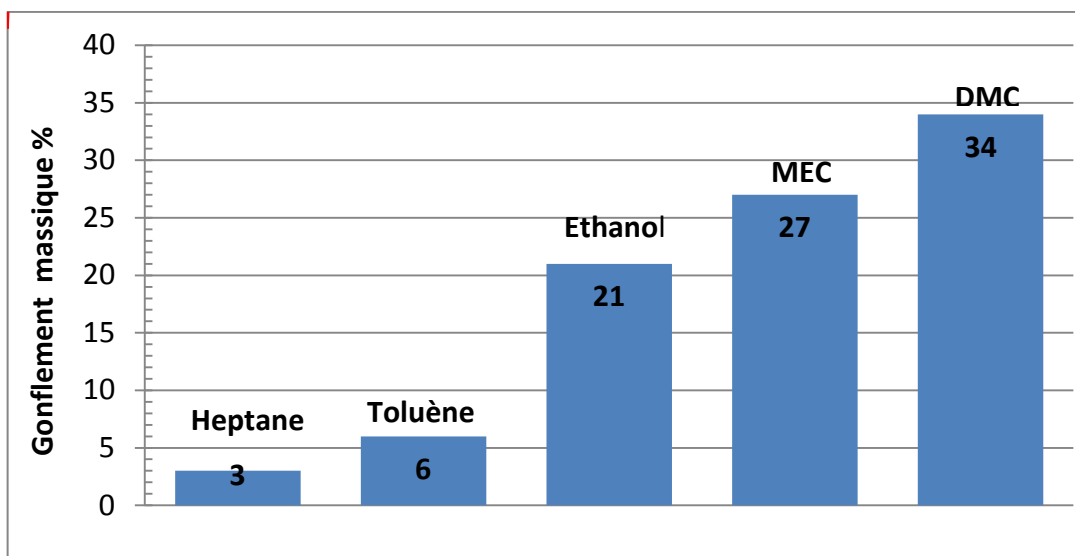


Figure A. 14 : Taux de gonflement massique d'une membrane PEG400-MDI-PG3 dans différents solvants organiques à température ambiante

Il est aussi intéressant de noter avec ce résultat que les taux de gonflement sont assez différents dans les deux solvants possibles de la métathèse, à savoir le toluène ($G_m=6\%$) et le diméthylcarbonate ($G_m=34\%$). Cette différence peut offrir la possibilité d'avoir des performances de séparation variable d'un solvant à un autre.

Ensuite, et afin d'étudier l'effet de la variation des réactifs de départ sur les caractéristiques du polymère final, le comportement d'une série de membranes à base de PEG400 avec 3 isocyanates aromatiques différents a été dans un premier temps examiné.

Les résultats résumés dans le Tableau A.8, montrent une diminution du gonflement avec l'augmentation du pourcentage massique du bloc rigide. Ainsi le taux de gonflement le plus élevé a été obtenu avec le XDI, le diisocyanate qui permet d'avoir la structure la moins rigide de la série.

La membrane à base de MDI étant celle qui avait les taux de gonflement les plus bas, nous avons décidé de choisir ce diisocyanate pour la seconde série de membranes et de faire varier le polyétherdiol qui constitue le bloc souple du copolymère.

Les résultats obtenus étaient en parfait accord avec ceux obtenus avec la première série de membrane. Ainsi, dans les différents solvants testés, une augmentation du gonflement avec le pourcentage du chaînon souple a été notée (Tableau A. 9). En passant du TEG au PEG1000, le taux de gonflement dans le toluène par exemple augmente de presque 10 fois.

Tableau A. 8 : Taux de gonflement massique d'une série de membranes à base de PEG400 dans le toluène, le DMC et l'éthanol

Membrane	% massique du bloc rigide	Gonflement massique dans le toluène (%)	Gonflement massique dans le DMC (%)	Gonflement massique dans l'éthanol (%)
<i>PEG400₁-MDI₂-PG3_{0.37}</i>	50	6	34	23
<i>PEG400₁-TDI₂-PG3_{0.37}</i>	46,5	7,5	40	30
<i>PEG400₁-XDI₂-PG3_{0.37}</i>	43,3	11	45	36

Tableau A. 9 : Taux de gonflement massique d'une série de membranes à base deMDI dans le toluène, le DMC et l'éthanol

Membrane	% massique du bloc rigide	Gonflement massique dans le toluène (%)	Gonflement massique dans le DMC (%)	Gonflement massique dans l'éthanol (%)
<i>TEG₁-MDI₂-PG3_{0.37}</i>	67	2,7	8	-
<i>TTEG₁-MDI₂-PG3_{0.37}</i>	63,5	4,8	14	-
<i>PEG400₁-MDI₂-PG3_{0.37}</i>	50	6	34	23
<i>PEG1000₁-MDI₂-PG3_{0.37}</i>	31,4	26	59	42

→ Ces différents résultats obtenus avec les 2 séries de membranes montrent expérimentalement le grand intérêt de la méthode de copolymérisation et nous conforte dans notre choix de méthode de synthèse : en fonction de l'application souhaitée, les caractéristiques des membranes peuvent être modulées en faisant varier soit le diisocyanate de départ, soit le polyol de départ.

III.2.3. Mesure de la densité

Les mesures des masses volumiques ont été réalisées à température ambiante l'aide d'un pycnomètre à hélium sur trois types de membranes différentes. Deux séries de 15 mesures ont été effectuées sur chaque échantillon.

Des valeurs théoriques ont été aussi calculées en supposant que la densité suit une loi linéaire d'addition.

$$\rho_{th} = \frac{\sum n_i \rho_i}{\sum n_i} \quad (A-7)$$

avec ρ_{th} : masse volumique théorique (g/cm³)

ρ_i : masse volumique du réactif i (g/cm³)

n_i : nombre de moles du réactif i

Tableau A. 10 : Masses volumiques des membranes polyuréthanes

Membrane	$\rho_{théorique}$ (g/cm ³)	$\rho_{expérimentale}$ (g/cm ³)	% massique du bloc souple
PEG400 ₁ -MDI ₂ -PG3 _{0.37}	1,183	1,249	50
TTEG-MDI ₂ -PG3 _{0.37}	1,184	1.254	36,5
TEG-MDI ₂ -PG3 _{0.37}	1,189	1,26	33

Les résultats résumés dans le Tableau A. 10 montrent pour les trois membranes des valeurs expérimentales des masses volumiques supérieures aux valeurs théoriques. Cette différence vient du fait que la simple loi linéaire d'addition utilisée pour le calcul des valeurs théoriques ne prend pas en considération l'effet de la réticulation qui augmente la densité du matériau.

En comparant ensuite les différentes membranes entre elles, on note une diminution de la densité avec l'augmentation du pourcentage massique des segments souples, probablement due à une densité de réticulation moins élevée avec les polyols les plus longs ayant des plus grandes masses molaires.

III.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette analyse a pour but d'évaluer la résistance thermique des membranes synthétisées.

Pour les différentes membranes analysées, aucune dégradation thermique notable n'a été observée avant 120°C, ce qui répond aux exigences de fonctionnement de la membrane à haute température (100°C).

La Figure A. 15 illustre un exemple d'un thermogramme ATG correspondant à la membrane (PEG400₁-MDI₂-PG3_{0.37}). A 81°C par exemple, une diminution négligeable de la masse initiale de l'échantillon ne dépassant pas $3 \cdot 10^{-2} \%$ a été observée. Ce n'est qu'à partir de 240°C qu'une dégradation importante a été observée pour atteindre 64% à plus de 350°C.

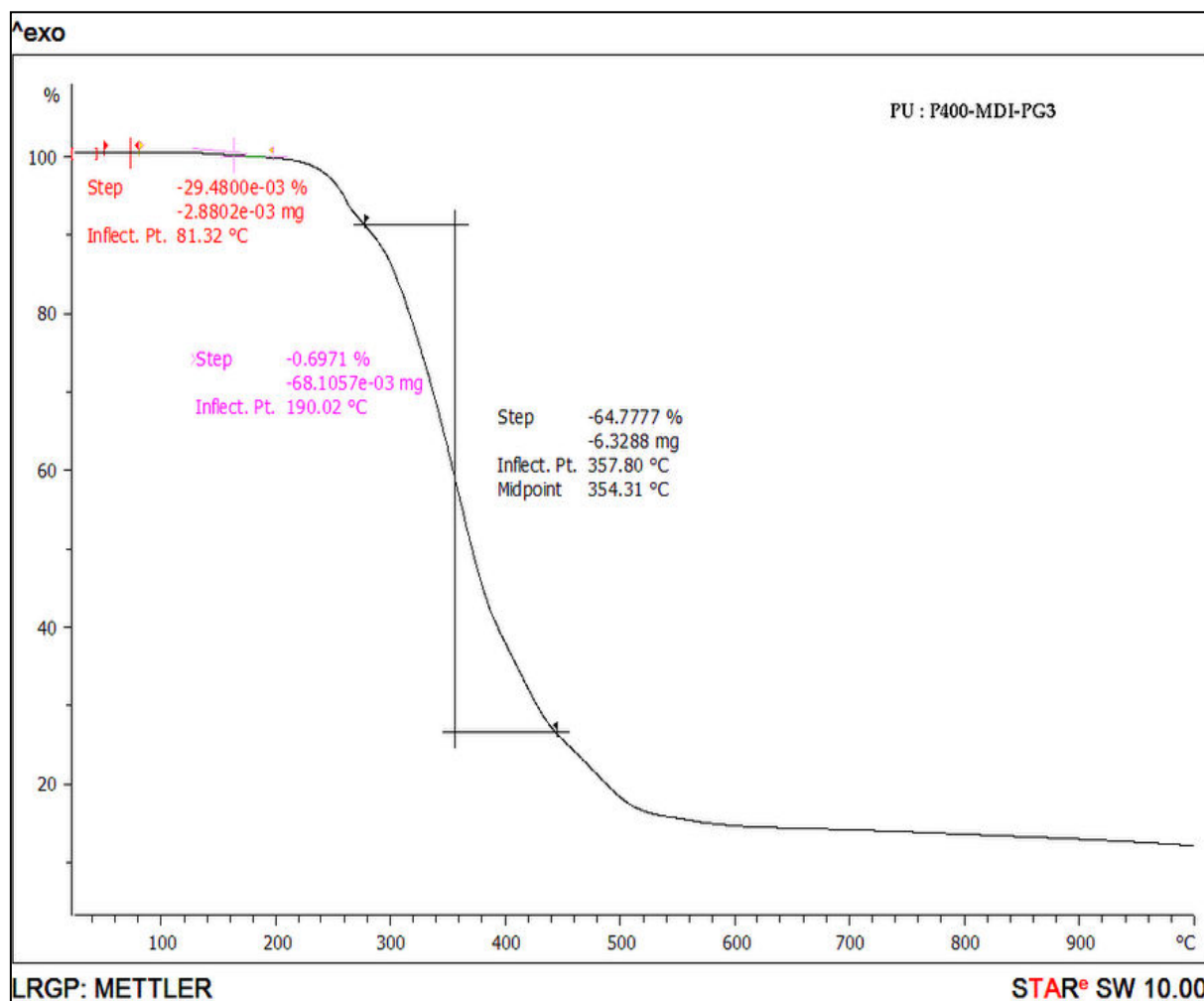


Figure A. 15: Thermogramme ATG d'une membrane polyuréthane (P400-MDI-PG3)

III.2.5. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle a été utilisée pour déterminer les températures caractéristiques de changement d'état du polymère ainsi que les chaleurs associées à ces changements.

Pour toutes les membranes analysées (PEG400₁-MDI₂-PG3_{0.37}), (TEG₁-MDI₂-PG3_{0.37}) et (TTEG₁-MDI₂-PG3_{0.37}), aucun pic de fusion ni de cristallisation n'a été observé dans la plage de température balayée (entre -40°C et 150 °C), ce qui atteste du caractère amorphe des polymères mis en œuvre.

Les thermogrammes obtenus ont néanmoins permis de calculer les températures de transition vitreuse (T_v) et les chaleurs spécifiques (ΔC_p) pour les trois membranes (Tableau A.11).

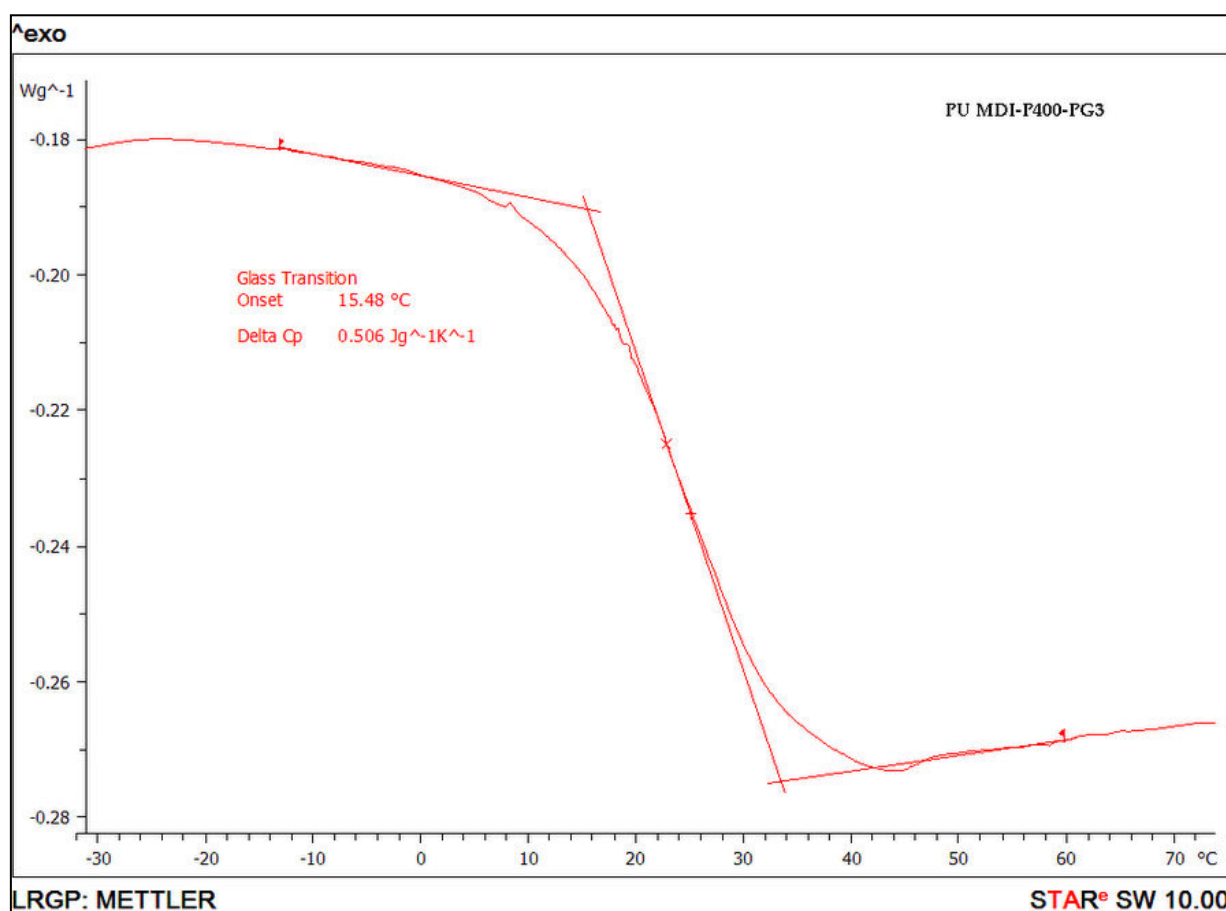


Figure A. 16 : Thermogramme DSC d'une membrane polyuréthane (P400-MDI-PG3)

Tableau A. 11 : Température de transition vitreuses des membranes polyuréthanes et chaleurs spécifiques associées

Membrane	% massique du bloc souple	T _v (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)
PEG400 ₁ -MDI ₂ -PG3 _{0.37}	50	15,4	0,506
TTEG ₁ -MDI ₂ -PG3 _{0.37}	36,5	21,9	0,423
TEG ₁ -MDI ₂ - PG3 _{0.37}	33	22,15	0,418

En comparant les résultats obtenus pour les différentes membranes, on note une diminution de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la longueur du bloc souple.

En effet dans les polymères préparés avec le diol de plus faible masse molaire, le nombre des bouts de chaînes immobilisées par les segments rigides est plus important, ce qui donne un matériau avec une densité de réticulation plus grande et par conséquent une température de transition vitreuse plus grande. Ce résultat concorde avec celui rapporté par Yu et al.[27] qui avaient observé le même phénomène dans une famille de polyuréthane en faisant varier la longueur du chaînon souple, ou encore celui de Roizard et al.[17] sur une série de copolyuréthanes synthétisés à partir de diols de différentes masses molaires.

D'un autre côté les chaleurs spécifiques (ΔC_p) associées aux transitions vitreuses devraient rendre compte du caractère plus ou moins amorphe des matériaux : plus le caractère amorphe du polymère est prononcé, plus ΔC_p est importante.

Dans des études menées ultérieurement au sein de l'équipe sur une autre série de polyuréthanes, Nilly et al.[18] avaient rapporté des valeurs de chaleur spécifique assez faibles pour les polymères dont le caractère cristallin a été prouvé par la présence d'intenses pics de fusion et de cristallisation (ΔC_p de 0,13 Jg⁻¹K⁻¹ à 0,14 Jg⁻¹K⁻¹).

Dans notre cas, des valeurs plus importantes ont été déterminées pour les différentes membranes analysées, confirmant le caractère amorphe des matériaux synthétisés.

L'analyse par DSC, nous a permis aussi de mettre en évidence l'importance du traitement thermique que subit la membrane pour chasser toute trace de solvant.

Une comparaison des thermogrammes de deux échantillons de membranes ayant subi des traitements thermiques différents montre l'apparition dans le cas d'un échantillon dont le traitement thermique est inachevé (Figure A. 17 (b)) d'un pic endothermique.

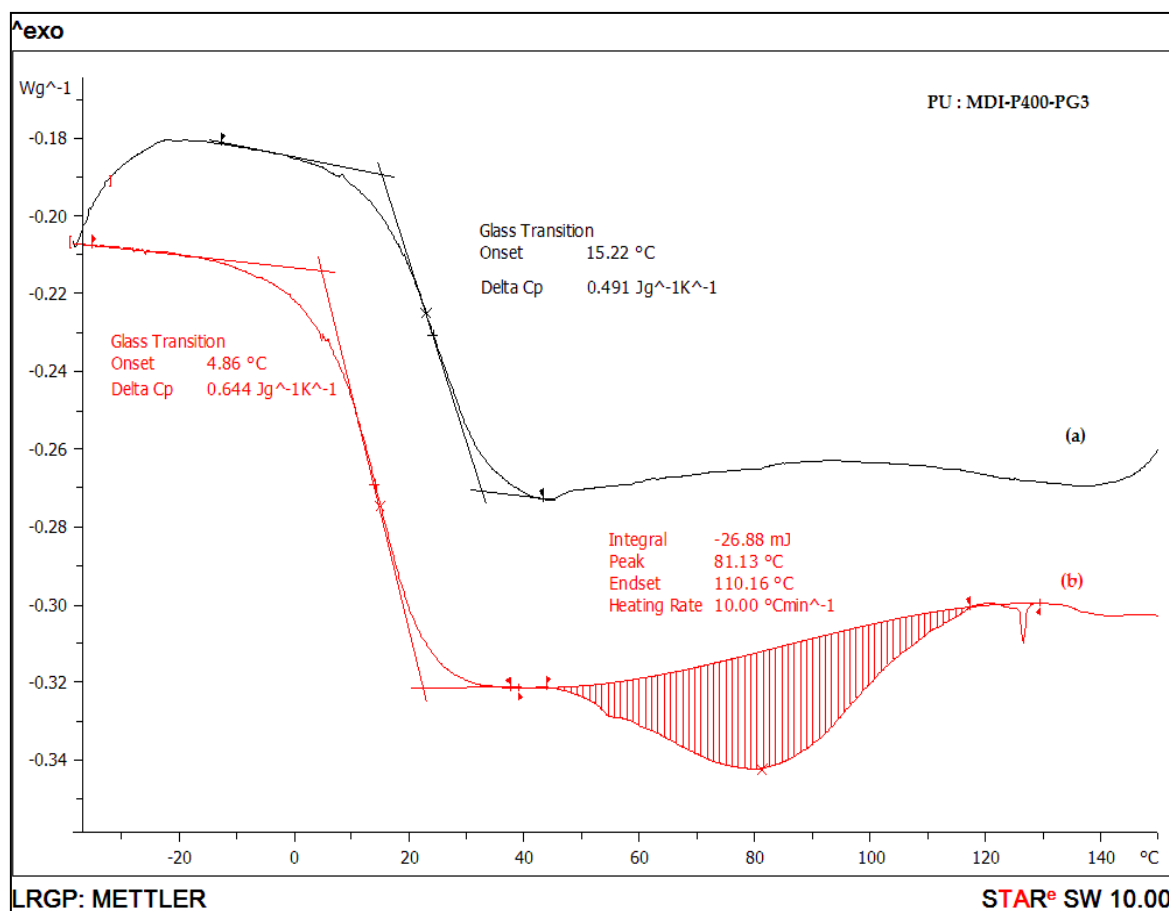


Figure A. 17 : Thermogramme DSC d'une membrane polyuréthane (a) dont le traitement thermique est achevé (b) dont le traitement thermique est inachevé

Ce pic endothermique correspond à l'évaporation du solvant résiduel encore contenu dans le polymère. La présence du solvant a conduit comme on peut le constater à une diminution de la température de transition vitreuse et donc à un changement des caractéristiques de la membrane. Cette diminution peut être expliquée par un phénomène de plastification des zones amorphes du polymère.

Une attention particulière doit donc être portée au traitement thermique de membranes pour qu'il soit mené jusqu'au bout pour toutes les synthèses.

III.2.6. Synthèse des membranes composites

A ce stade de l'étude, le protocole de synthèse des différents polymères a été mis en place et les matériaux ont pu être caractérisés grâce à la synthèse de films denses assez épais (de 100 μm à 300 μm).

Le passage à la synthèse de membranes composites peut donc être envisagé. Deux formulations de polyuréthane à base de MDI ont été sélectionnées : une formulation rigide (PEG400₁-MDI₂-PG3_{0.37}) et une autre plus souple (PEG1000₁-MDI₂-PG3_{0.37}).

Les membranes composites sont composées d'une fine couche dense du polymère synthétisé coulée sur un support microporeux. Cette nouvelle structure des membranes permet à la fois d'augmenter les flux de perméation grâce à la réduction de l'épaisseur de la couche active à l'ordre du micron et d'améliorer la résistance mécanique de la membrane grâce à l'introduction d'un support microporeux assez robuste.

Cependant la synthèse des membranes composites est loin d'être une tâche facile et le fait d'avoir réussi à mettre en place des films denses, qui se sont avérés être chimiquement et physiquement résistants, n'est pas en soi une garantie de la réussite du passage à la structure composite.

Les défis à remporter pour réussir à avoir des membranes composites sont de différentes natures :

- Le choix du support adéquat qui doit être chimiquement résistant au solvant de synthèse ainsi qu'aux solvants qui seront étudiés en nanofiltration organique.
- La bonne adhérence de la couche dense au support et la résistance mécanique de l'ensemble une fois soumis à des hautes pressions.
- Le maintien de la résistance mécanique et de l'absence de défaut de la couche dense une fois son épaisseur réduite à l'ordre du micron

La satisfaction de ces différentes exigences peut s'avérer difficile. Une membrane commerciale de nanofiltration (Duramem 900) a été par exemple testée au début des travaux pour valider le fonctionnement du pilote de nanofiltration mis en place. La membrane est présentée par le fournisseur (EVONIK) comme une membrane de nanofiltration organique résistant à une large gamme de solvants organiques (acétone, éthanol, méthanol, tétrahydrofurane, diméthylformamide...), stable jusqu'à une température de 50°C et pouvant opérer à une pression allant de 20 à 60 bar.

Nos expériences ont été menées avec l'éthanol à 30°C sous une pression de 40 bar.

Après 24 heures de fonctionnement et suite à une augmentation suspecte des flux de perméation, nous avons découvert la membrane avec la couche supérieure complètement décollée de son support, comme on peut le voir sur la Figure A. 18. Nous n'avons pas pu vérifier si cette partie décollée correspondait uniquement à la couche active ou à la couche active avec une partie du support.

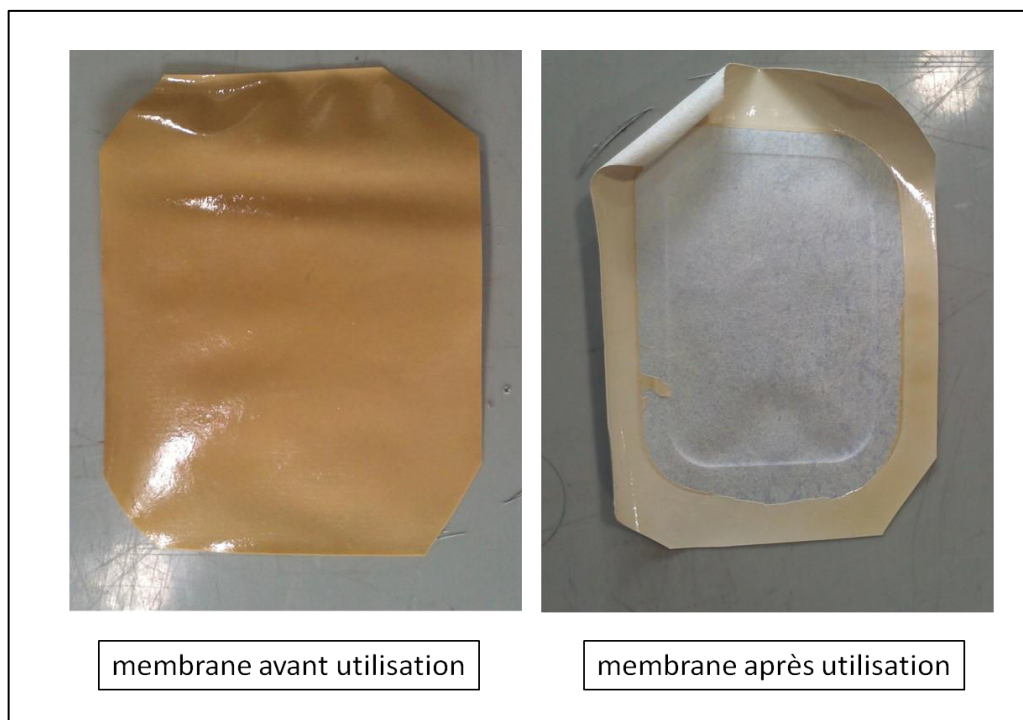


Figure A. 18 : Photographies de la membrane Duramem900 à l'état initial et après la perméation de l'éthanol à 30°C sous 40 bar pendant 24 heures

III.2.6.1. Choix et caractérisation du support

Une attention particulière a donc été accordée au choix du support et à sa caractérisation avant de procéder à la synthèse des membranes composites.

Le support doit avoir une bonne résistance chimique aux solvants organiques ainsi qu'une bonne résistance mécanique pour supporter des pressions pouvant aller jusqu'à 50 bar.

Il doit aussi avoir une perméabilité très élevée de manière à ce que la perméabilité de la membrane composite soit imposée par celle de la couche active dense.

L'un des points importants lors de la préparation de la couche active est de vérifier qu'il n'y a pas de pénétration du polymère dans les pores du support, un tel phénomène risque d'induire une erreur quant à l'épaisseur effective de la couche dense et de limiter fortement le transfert de matière.

Plusieurs supports ont été testés afin de choisir le support le plus approprié.

Les supports comme le nylon ou le polypropylène dans lesquels une pénétration du polymère dans les pores a été notée ont été éliminés.

Les observations en MEB par exemple de la surface vierge d'un support en polypropylène d'un côté et de la même surface recouverte par une couche de polyuréthane confirment bien le caractère dense de la couche supérieure (Figure A. 19).

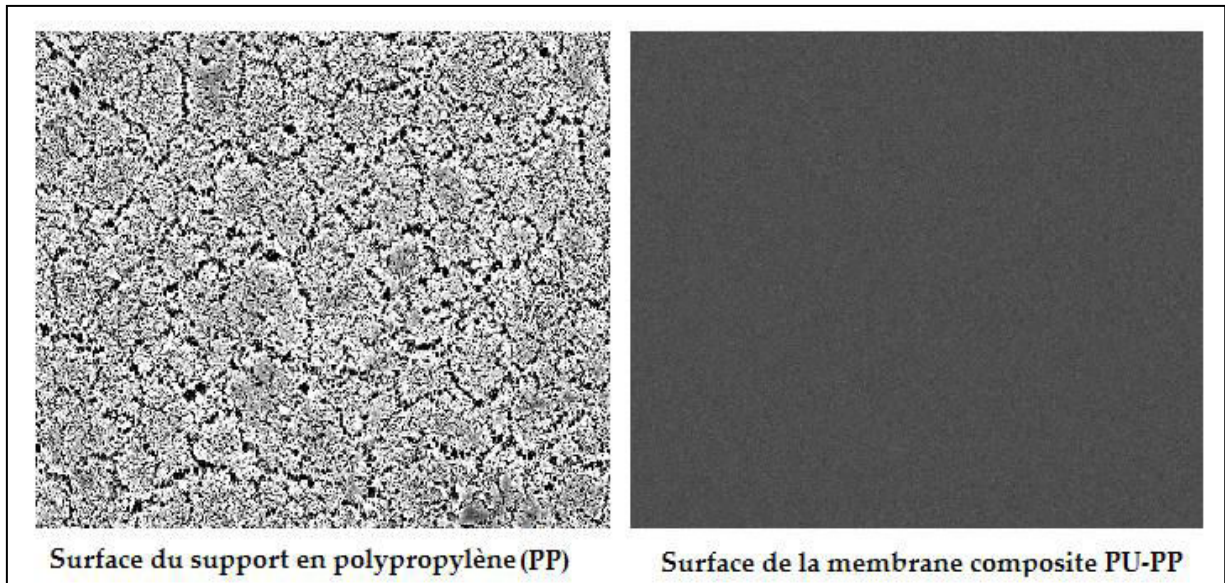


Figure A. 19 : Photographies MEB de la surface du support en propylène et de la membrane composite Polypropylène-Polyuréthane

Cependant, en effectuant des observations sur la section des deux membranes (Figure A. 20), on remarque la pénétration nette du polymère dans les pores du support.

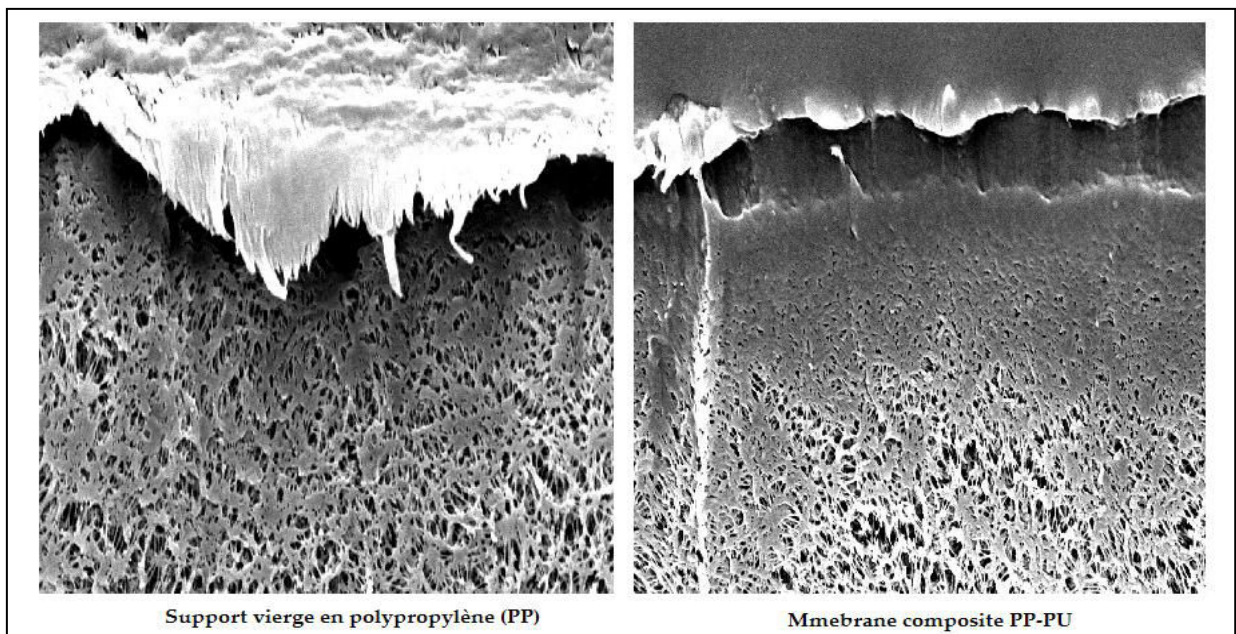


Figure A. 20 : Photographies MEB de la section du support en propylène et de la membrane composite Polypropylène-Polyuréthane

Le support qui a été sélectionné est un support microporeux composé comme le montre la Figure A. 21 de deux couches distinctes : une couche en polyéthylène téréphtalate (PET) sous forme de fibres non tissées couverte par une couche en polyacrylonitrile (PAN) structurée en doigts de gants sur laquelle sera déposée la couche active.

La résistance chimique du support à plusieurs solvants organiques (éthanol, toluène, DMC) a été vérifiée: aucun changement apparent ni déformation n'ont été notés après l'immersion 48 heures dans chacun des solvants à température ambiante puis à 100°C.

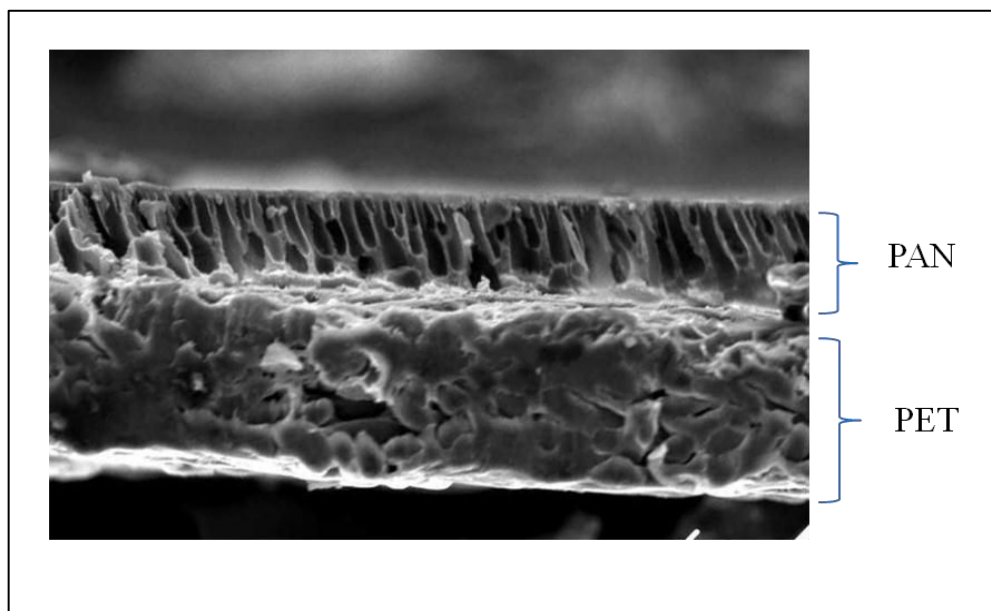


Figure A. 21 : Photographie par MEB du support PAN-PET

III.2.6.2. Prétraitement du support et préparation de la membrane composite

Le prétraitement consiste à immerger le support dans un produit d'imprégnation. Le but de cette opération est d'éviter la pénétration de la solution polymère dans les pores du support qui seront dans ce cas là préalablement remplis par les molécules du produit d'imprégnation.

La surface du support est ensuite soigneusement essuyée et la solution de polymère déposée sur le support choisi à l'aide d'un applicateur de film. La membrane est ensuite exposée à une lampe infrarouge à 80°C pendant 15 minutes avant de subir le traitement thermique déjà détaillé pour les membranes denses.

Dans un premier temps, le support a été prétraité avec le glycérol. Les observations MEB d'une membrane composite (**PEG400**₁-MDI₂-PG3_{0.37}) préparée sur ce support ont révélé une allure assez particulière de la couche dense qui se présentait sous formes de « boules » (Figure A.22).

Cette allure peut être expliquée par un phénomène de séparation de phase dû à une migration rapide du solvant de synthèse qui est le DMF vers les pores remplis de glycérol.

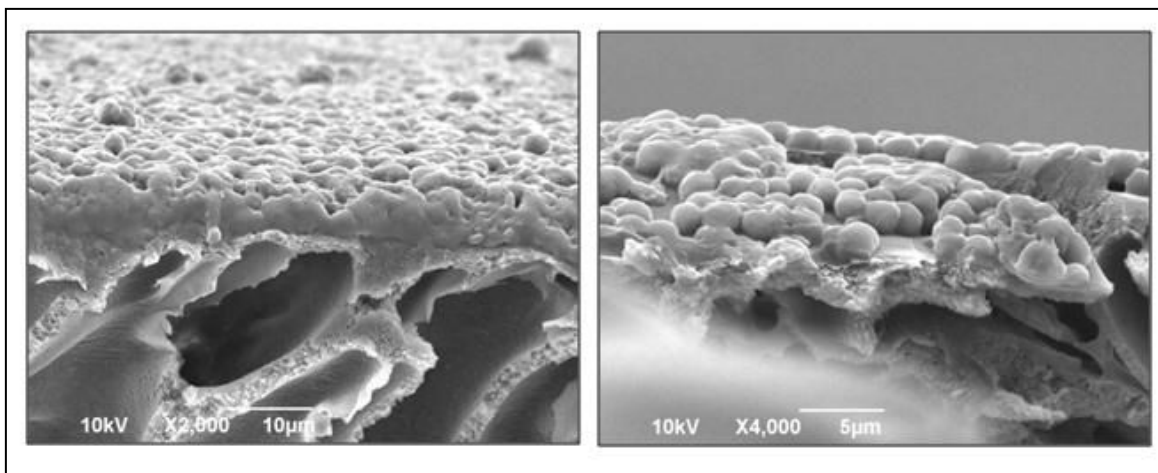


Figure A. 22 : Photographies MEB d'une membrane composite MDI-P400-PG3 synthétisée sur un support prétraité dans le glycérol

Ce solvant a été donc écarté et remplacé par une autre molécule, cette fois hydrophobe, qui est la cyclométicone. Lors du dépôt de la couche de polymère, deux approches ont été adoptées : soit le dépôt en une seule fois de la totalité de la solution polymère, soit l'application en deux temps de deux couches successives avec un chauffage intermédiaire de 5 min sous la lampe IR. Le but de la deuxième approche était de remédier aux défauts éventuels de la première couche déposée.

Si la première approche a permis d'avoir une couche dense adhérente bien homogène, le résultat obtenu par l'application de deux couches successives n'était pas celui visé. En effet, comme le montre la Figure A. 23, l'application de la deuxième couche a engendré un décollement partiel de la couche dense à certains endroits de la membrane

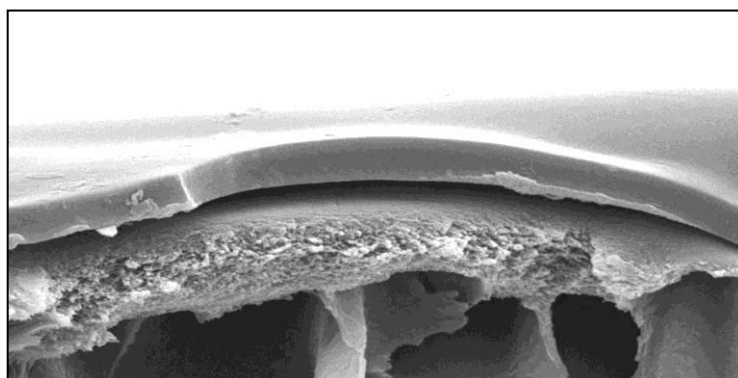


Figure A. 23 : Membrane composite obtenue par le dépôt de deux couches successives de la solution polymère

Pour la synthèse des membranes composites les conditions suivantes ont donc été retenues :

- Prétraitement du support PET-PAN sélectionné dans la cyclométicone.
- Une seule application de la solution polymère à l'aide d'un applicateur de film.

- Exposition de la membrane à une lampe infrarouge, à 80°C pendant 15 minutes.
- Traitement thermique nécessaire pour l'évaporation du solvant de synthèse : les membranes sont mises sous la hotte à température ambiante pendant 12 heures minimum. La membrane subit ensuite un traitement thermique ; elle est chauffée à 50 °C pendant 3 heures puis à 80°C pendant 2h. Ce traitement est achevé en maintenant le film sous vide à 100°C pendant une heure.

Ce protocole optimisé a permis la synthèse de membranes composites avec une couche active homogène sur toute la surface, ayant une bonne adhérence au support et sans pénétration dans les pores de celui-ci. Des épaisseurs assez faibles de l'ordre du micron ont pu être obtenues. La Figure A. 24 montre quelques exemples de ces membranes.

La résistance chimique des membranes composites aux solvants de perméation a été évaluée par immersion dans ces solvants pendant une durée de 48 h à température ambiante puis à 100°C. Aucune déformation ou détérioration de la couche active n'ont été observées.

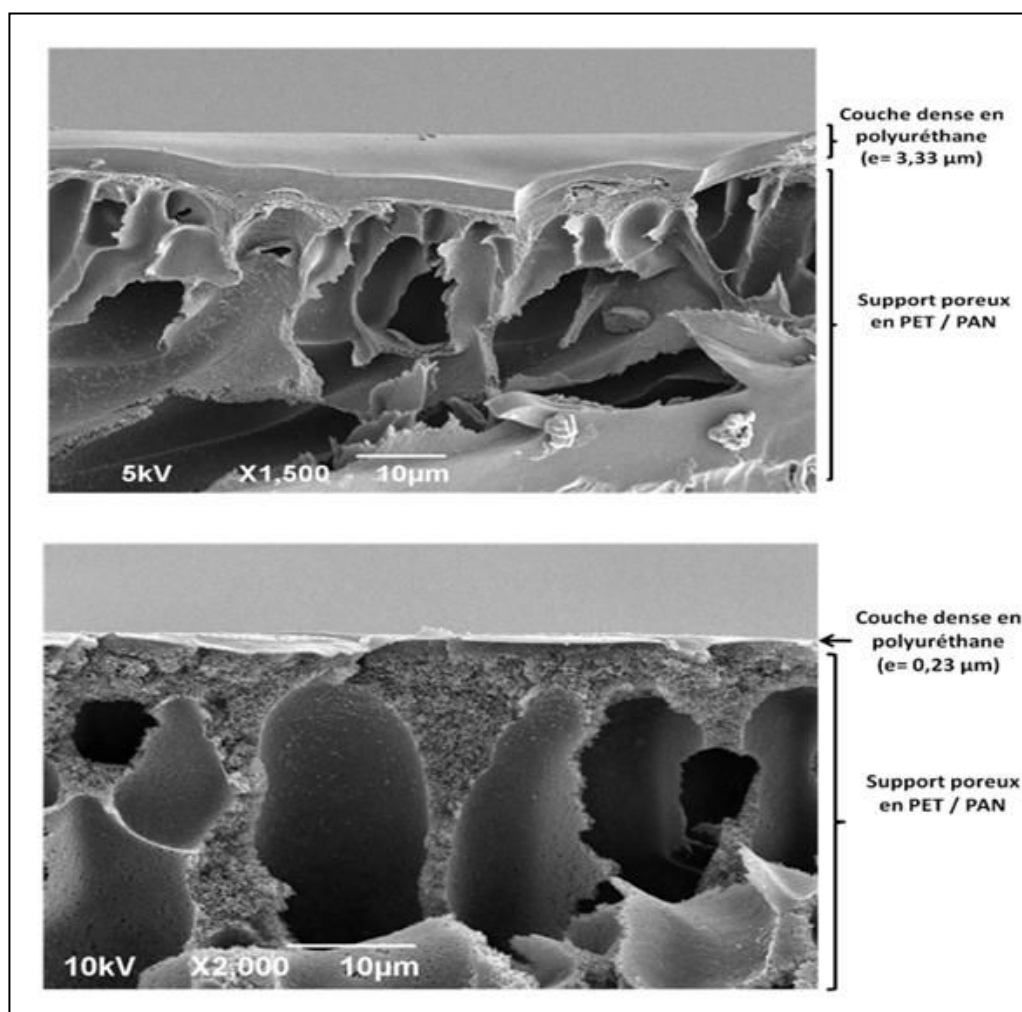


Figure A. 24 : Photographies MEB de membranes composites en polyuréthane

III.3. Application des membranes polyuréthanes en nanofiltration organique

III.3.1. Nanofiltration des solvants purs

Les deux types de membranes composites synthétisées (*MDI-PEG400-PGL3* et *MDI-PEG1000-PGL3*) ont été testés avec 3 solvants organiques qui sont le toluène, le DMC et l'éthanol.

Avant de commencer les expériences, toute nouvelle membrane était conditionnée sur 2 étapes :

Conditionnement dans le solvant : immersion de la membrane dans le solvant de perméation pendant une durée de 24 heures.

Conditionnement dans la cellule de nanofiltration : la membrane est progressivement mise sous une pression de 40 bar (5bar/30 min) puis elle est maintenue pendant une heure à cette pression. Cette opération vise à minimiser les variations de flux qui peuvent être causées par un compactage irréversible de la membrane composite.

Pour tous les solvants les expériences ont été menées dans le sens croissant puis dans le sens décroissant de la pression. Le but de cette démarche est de vérifier s'il existe un phénomène de compactage irréversible qui affecterait les flux de perméation. Comme montré par l'exemple de la Figure A. 25, aucun effet d'hystérésis n'a été observé.

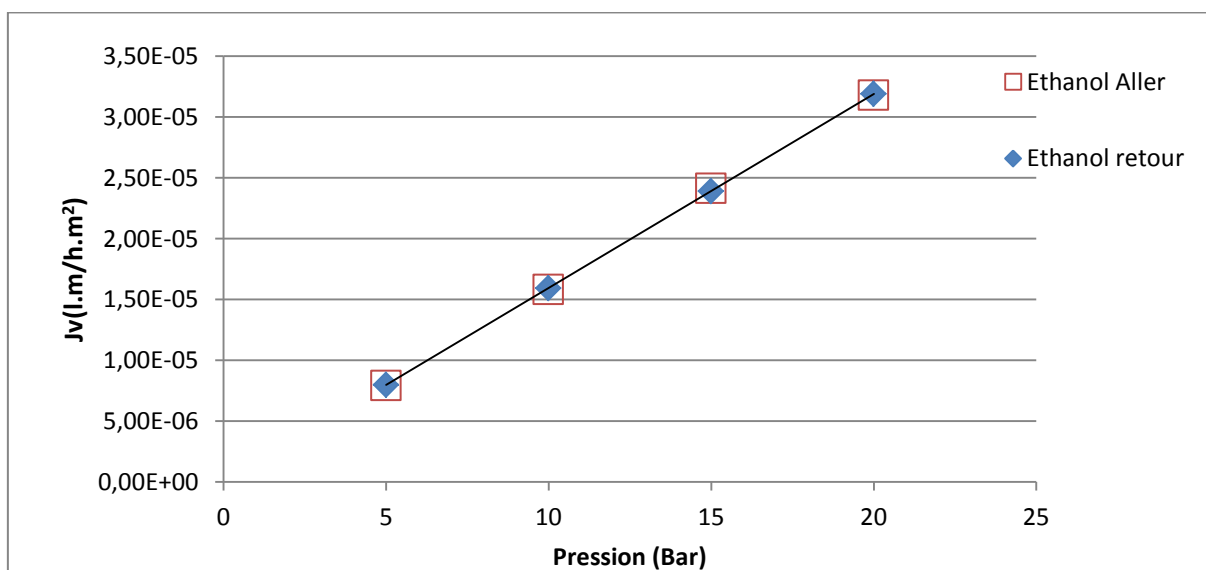


Figure A. 25 : Flux* de l'éthanol en fonction de la pression à travers une membrane composite PU-(PET-PAN) à 30°C

** Ce qui est appelé flux dans le titre de la figure A.25 est la densité du flux normé qui prend en considération l'épaisseur de la membrane et sa surface active. Par abus de langage, le terme « flux » sera utilisé pour désigner la densité du flux normé dans tout le manuscrit*

Une fois le conditionnement achevé, les expériences de nanofiltration sont lancées. Les mesures ne sont prises que lorsque le régime stationnaire est atteint et que les flux de perméation deviennent stables dans le temps.

Les expériences sont répétées au minimum 3 fois à chaque pression afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Chaque résultat présenté est donc une moyenne de tous les résultats obtenus à une même pression.

Les résultats de perméation montrent une augmentation linéaire des flux avec la pression pour les deux membranes testées (Figure A. 26 et Figure A. 27). Toutes les courbes $J_v = f(P)$ obtenues sont des droites. La pente de chacune de ces droites nous donne directement accès à la perméabilité de la membrane vis-à-vis du solvant considéré.

La perméabilité de la membrane (MDI-PEG400-PGL3) varie par exemple de $2,54 \cdot 10^{-7}$ lm/hm²bar pour le toluène à $1,59 \cdot 10^{-6}$ lm/hm²bar pour l'éthanol et $2,41 \cdot 10^{-6}$ lm/hm²bar pour le DMC. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les résultats rapportés par la seule étude qui à notre connaissance a utilisé des membranes de type polyuréthane en NFO. Pour une membrane composite réticulé en polyuréthane (obtenue par la réaction entre le Voranol CP 1055, le Voranate M600 et la glycérine), Florian et al.[28] avait rapporté pour l'éthanol une perméabilité de $7 \cdot 10^{-7}$ lm/hm²bar pour un gonflement correspondant de la couche dense de 29,2%.

Les perméabilités obtenues au toluène sont relativement faibles en comparaison avec les autres membranes commerciales couramment utilisées en NFO, ce qui correspond aux objectifs de synthèse fixés visant à avoir des membranes avec des faibles flux de perméation. Pour une membrane composite à base de PDMS, Vankelekom et al.[29] avait par exemple rapporté une perméabilité au toluène de $1,21 \cdot 10^{-6}$ l.m /hm²bar. Silva et al.[30] ont quant à eux rapporté une perméabilité de $9,83 \cdot 10^{-7}$ l.m /hm²bar du même solvant à travers une membrane à base de polyimide (STARMEMTM 122). Notons ici que nous avons supposé une épaisseur de l'ordre du micron pour les 2 membranes. Les épaisseurs exactes étant souvent inconnues,

la majeure partie des résultats de la littérature est présentée en terme de perméance (ne prenant pas en compte l'épaisseur), ce qui rend la comparaison difficile.

Une explication approfondie de la différence entre ces deux grandeurs (perméance et perméabilité) sera présentée plus tard dans ce manuscrit.

Les Figures A. 26 et A. 27 montrent aussi une nette augmentation des flux avec le taux de gonflement des membranes. Les flux les plus élevés sont observés avec les solvants qui gonflent le plus la membrane. Ainsi une connaissance des taux de gonflement dans divers solvants, peut permettre une prédiction qualitative des flux de perméation à travers une membrane donnée.

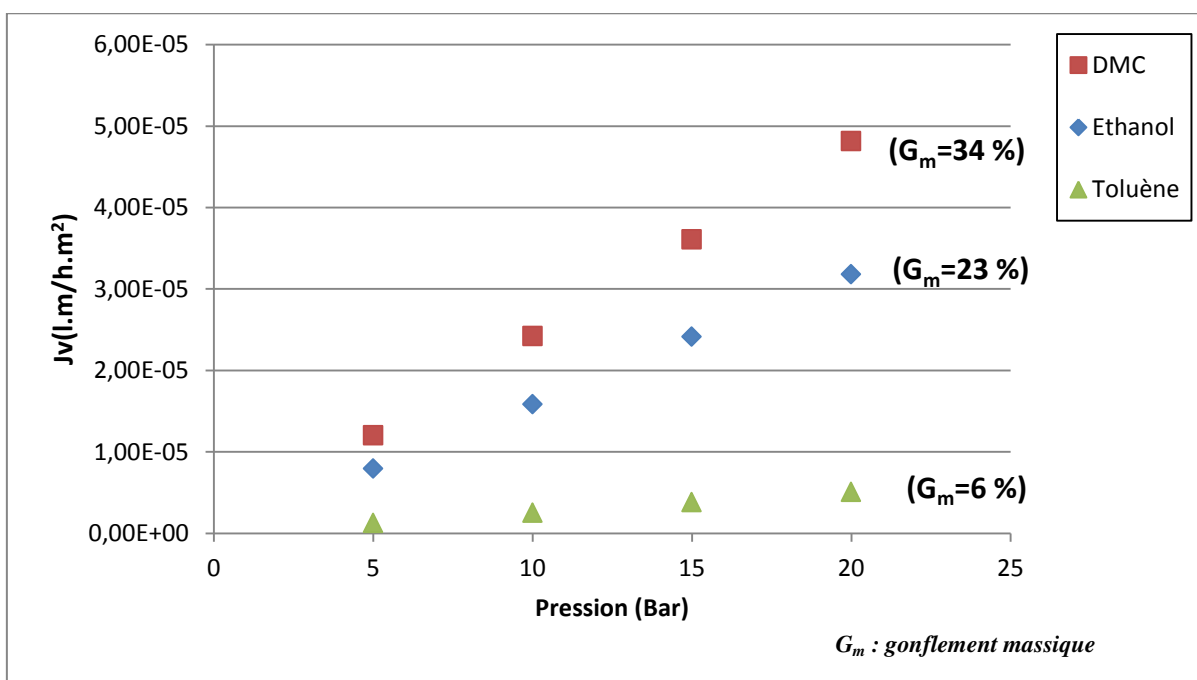


Figure A. 26 : Variation du flux du toluène, de l'éthanol et du DMC en fonction de la pression à 30°C à travers une membrane composite PU-(PET-PAN) (PU= MDI-PEG400-PGL3)

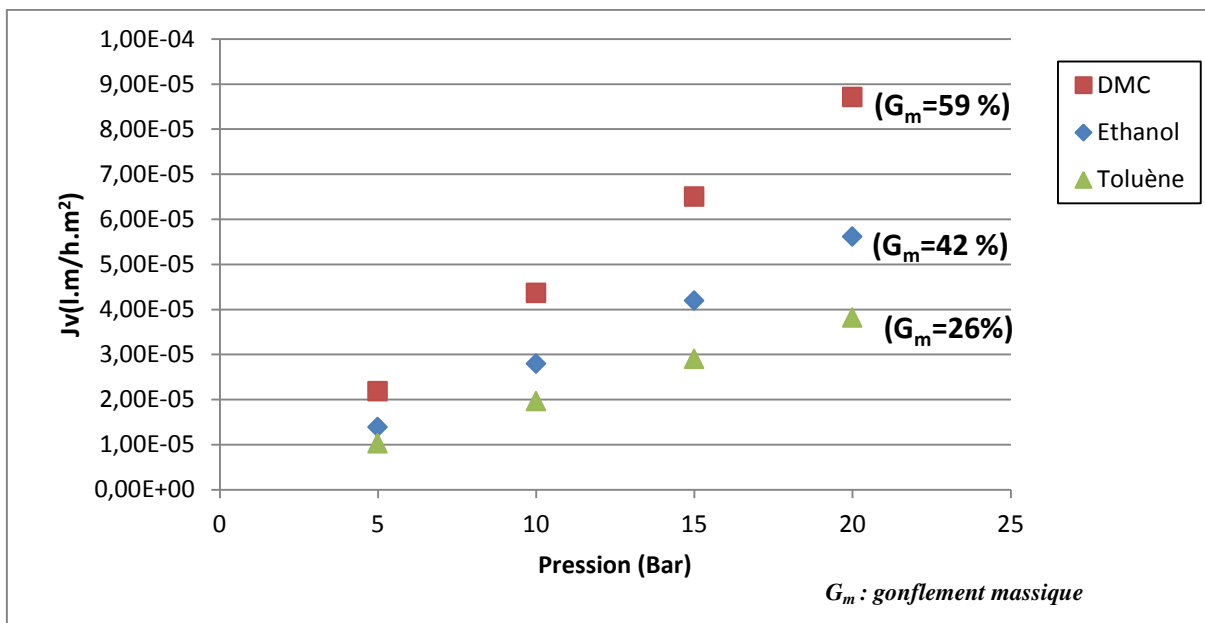


Figure A. 27 : Variation du flux du toluène, de l'éthanol et du DMC en fonction de la pression à 30°C à travers une membrane composite PU-(PET-PAN) (PU= MDI-PEG1000-PGL)

En comparant maintenant les flux de chacun des solvants dans les deux membranes, on note une nette augmentation des flux de tous les solvants en passant de la membrane à base de PEG400 à celle à base de PEG 1000 (Figure A. 28). Cette augmentation est due à l'augmentation de la longueur du chaînon souple qui induit une augmentation de la souplesse de la membrane et par conséquent de sa perméabilité.

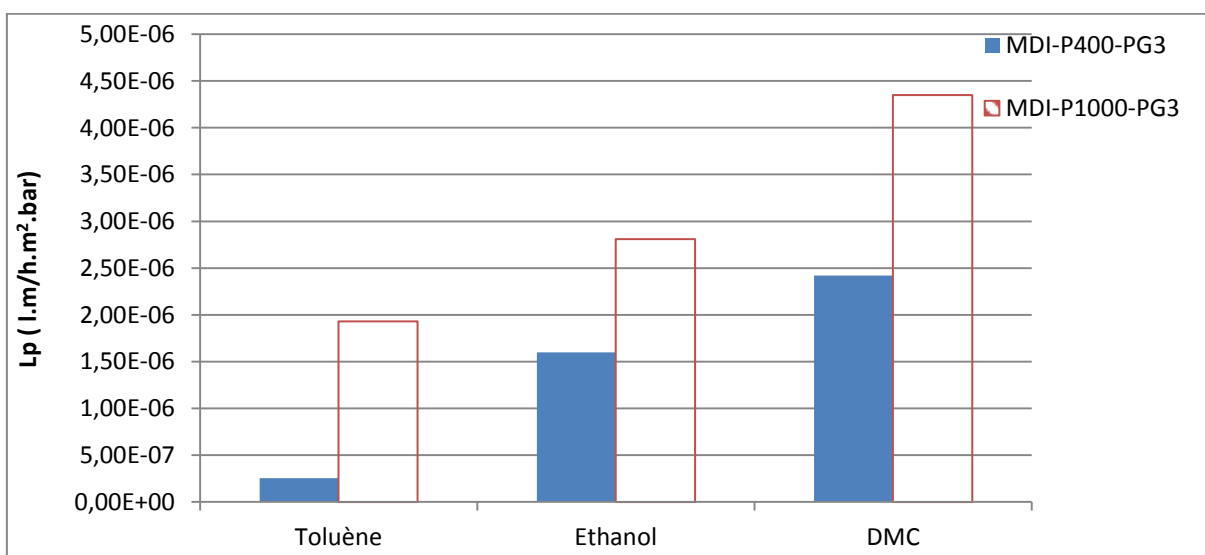


Figure A. 28 : Comparaison des perméabilités des solvants organiques à travers deux membranes polyuréthane composites (MDI-P400-PG3 et MDI-P1000-PG3)

Ce résultat nous conforte dans notre choix de la méthode de copolymérisation. Une modulation de l'un des blocs du polymère, permet clairement de changer les propriétés de la membrane en terme de gonflement et par conséquent en terme de flux.

III.3.2. Application à la récupération du catalyseur Hoveyda-Grubbs II

A ce niveau de l'étude, nous avons réussi à mettre en œuvre un protocole adéquat pour la synthèse de copolymères à bloc à base de polyuréthane. Les membranes denses autosupportées ont permis la caractérisation physico-chimique des matériaux et des membranes composites ont pu ainsi être élaborées.

L'étude du transport des solvants purs a montré l'effet important de l'interaction membrane-solvant sur les flux de perméation : plus le gonflement de la membrane dans un solvant donné est grand plus les flux de perméation sont importants.

Mais qu'en est-il de l'effet de cette interaction sur le transport des solutés en nanofiltration organique ?

L'hypothèse de départ de notre stratégie de synthèse était basée sur les conclusions de plusieurs études dans la littérature et supposait qu'une membrane peu gonflée aurait forcément une meilleure rétention qu'une membrane fortement gonflée dont les performances de séparation attendues sont médiocres.

Pour cette raison notre choix s'est porté sur la membrane la plus rigide des deux membranes composites synthétisées à savoir la membrane (MDI-PEG400-PGL3) pour étudier le transport du catalyseur Hoveyda- Grubb II dans le toluène.

Les expériences ont été réalisées à l'Université Rennes 1- UMR Sciences Chimiques de Rennes au sein de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés (partenaire du projet ANR).

A notre grande surprise, les résultats obtenus ne correspondaient pas à nos attentes. En dépit des faibles taux de gonflement de la membrane dans le toluène et des flux de perméation relativement faibles, le taux de rejet du catalyseur n'a pas dépassé les 48% (Tableau A. 12). Ce taux de rejet n'est certes pas négligeable mais reste néanmoins assez éloigné des taux visés, soit au moins 90%.

La membrane obtenue via l'application de deux couches successives du polymère a été testée à titre comparatif afin de pouvoir écarter définitivement cette voie de synthèse. Le taux de rejet obtenu était inférieur à celui obtenu avec les membranes synthétisées selon le protocole

validé, ce qui confirme les défauts ponctuels détectés par MEB, et pouvant apparaître suite à un décollement de la couche active.

Tableau A. 12 : Perméance au toluène et taux de rejet du Catalyseur Hoveyda-Grubbs II des membranes composites en polyuréthanes et de quelques membranes commerciales

Membrane	MDI-PEG400-PGL3 (Deux applications) ^(a)	MDI-PEG400-PGL3 (Une application) ^(a)	Duramem 300 (MWCO 300 g/mol) ^(b)	Starmem 228 [31] (MWCO 280 g/mol) ^(c)	Starmem 122 [32] (MWCO 220 g/mol) ^(d)
Flux du toluène (l/hm²bar)	0,23	0,07	0,3	0,32	2,8
TR (%)	35	48 ± 2	46 %	65%	98.40%

(a) Polyuréthane $T = 26^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $[\text{Catalyseur}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

(b) Duramem 300 $T = 18^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $[\text{Catalyseur}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

(c) Starmem 228 $T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 25\text{bar}$, $[\text{Catalyseur}] = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

(d) Starmem 122 $T = 26^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{bar}$, $[\text{Catalyseur}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

Les résultats obtenus avec la membrane polyuréthane ont été comparées à ceux obtenus avec trois membranes commerciales toutes à base de polyimide, testées par l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés de Rennes au sein de ce projet ou de projets précédents.

Les performances de la membrane PU semblent comparables à celles de la membrane Duramem300 en terme de rétention. Pour les autres membranes, et malgré des flux de perméation plus grands, les taux de rejet sont meilleurs.

Même si la comparaison des flux entre différentes membranes n'est pas toujours judicieuse étant donné que les épaisseurs effectives des couches ne sont pas prises en considération, elle nous permet d'avoir une idée sur l'ordre de grandeur des flux, sachant que les couches denses ont généralement des épaisseurs de l'ordre de 0,1 à 1 μm .

En supposant que les couches actives des deux membranes Starmem 228 et Starmem 220, commercialisées par le même fournisseur, sont très proches, on remarque que le taux de rejet le plus élevé (98.40%) correspond à la membrane ayant la plus grande perméabilité.

Cependant, il n'est pas facile de se baser uniquement sur les résultats obtenus avec les membranes STARMEM pour mieux comprendre nos propres résultats. En effet si le caractère

dense de la couche active des membranes polyuréthanes a été expérimentalement prouvé, il n'en est pas de même pour les membranes STARMEM car le fournisseur ne fournit pas de donnée quant à la nature de la couche active. Si dans la plupart des études on n'évoque même pas la nature de cette couche, certains la définissent pourtant comme une membrane poreuse.

Scarpello et al.[14] par exemple présentent clairement plusieurs membranes de la gamme STARMEMTM(120 , 122 et 240) comme des membranes composites dotées d'une couche active poreuse à base de polyimide avec des diamètres de pores inférieurs à 5nm.

L'une de ces membranes (STARMEMTM 240) a pourtant été utilisée par Hesse et al.[33] pour étudier le transport d'un ensemble solutions organiques. La membrane a été définie par les auteurs comme une membrane composite à peau dense et le transport a pu être modélisé par l'approche de solution-diffusion

Ces différents résultats vont à l'encontre de notre hypothèse de départ privilégiant la synthèse de copolymères relativement rigides, choix réalisé pour favoriser des taux de rejets assez importants. Ceci nous permet de remettre en question une idée largement soutenue dans la littérature qui stipule qu'un fort gonflement est souvent synonyme de mauvaise sélectivité, et que des faibles taux de gonflement seront par conséquent nécessairement liés à des taux de rejet importants.

Mais ces observations avec les membranes polyuréthanes sont –elles suffisantes pour écarter complètement cette hypothèse ?

Si l'interaction solvant-membrane ne semble pas être à l'origine de la sélectivité de la membrane, quelle autre interaction faut-il prioritairement prendre en considération ?

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Afin de disposer d'une famille de polymère aux caractéristiques ajustables et modulables, nous avons choisi la méthode de copolymérisation à bloc qui permet l'accès à une large gamme de produits en faisant varier l'un ou l'autre des réactifs de départ.

Nous avons tout d'abord choisi deux familles de polymères déjà étudiées au sein de notre équipe et dont les performances ont été prouvées pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation : les polyimides et les polyuréthanes.

Notre choix s'est finalement fixé sur la famille des polyuréthanes, polymère original en nanofiltration organique, contrairement aux polyimides qui constituent avec le PDMS les matériaux les plus commercialisés et les plus étudiés en NFO.

Les polyuréthanes ont été préparés selon une méthode indirecte en 2 étapes, faisant d'abord réagir un diisocyanate et un poly2therdiol avant de rajouter par la suite un réticulant chimique qui est le polyglycérol-3.

Plusieurs diisocyanates et poly2therdiols de masses et de longueurs variables ont été utilisés.

Dans un premier temps la préparation de membranes denses autosupportées assez épaisses (100 à 300 μm) a permis la caractérisation des différents matériaux. Les différentes membranes ont montré une bonne résistance chimique aux différents solvants étudiés ainsi qu'une bonne résistance thermique.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) a montré le caractère totalement amorphe des différents polyuréthanes.

La caractérisation des films denses a permis la sélection de deux formulations pour la synthèse de membranes composites (*MDI-PEG400-PGL3* et *MDI-PEG1000-PGL3*).

Une membrane microporeuse PET-PAN prétraitée dans la cyclomélicone a été choisie comme support, et des membranes composites avec une couche dense ayant une épaisseur de l'ordre du micron ont été synthétisées avec succès. Une bonne adhésion de la couche polymère sur le support sans intrusion dans les pores, nous a permis de valider le protocole expérimental de cette synthèse.

L'étude du transport des solvants purs à travers les membranes composites a montré l'augmentation des flux de perméation en fonction de la pression, du taux de gonflement de la couche dense ainsi que de la proportion du bloc souple dans le polymère.

Ainsi l'ajustement contrôlé de la structure du polymère nous a permis comme souhaité de moduler les propriétés de perméation des membranes.

La membrane *MDI-PEG400-PGL3* présentant le plus faible taux de gonflement dans le toluène (6%) a été utilisée pour la récupération du catalyseur Hoveyda-Grubbs II dissout dans le toluène. En partant de l'hypothèse que la rétention diminuait avec le gonflement de la membrane, un bon rejet du catalyseur était attendu.

Des valeurs de rétention non négligeable de 48 % ont été obtenues mais ces résultats restent encore insuffisants comparés à ceux rapportés avec des membranes commerciales (STARMEM).

Dans l'absence d'un cadre d'interprétation rigoureux, une meilleure compréhension de l'approche mécanistique s'impose pour mieux orienter la stratégie de synthèse.

L'affinité solvant-membrane qui semble déterminante pour le transport des solvants purs est –elle vraiment sans influence sur le transport des solutés ?

Quels sont les bons guides physico-chimiques à prendre en considération pour le choix d'une membrane destinée à une application donnée ?

Quels sont réellement les paramètres déterminants dans le mécanisme de séparation en nanofiltration organique à travers des membranes denses ?

Références Bibliographiques

- [1] M. Nasso et A. Livingston, « Solvent nanofiltration in organic processes: A rapid and scalable purification technology », *Chim. Oggi*, vol. 26, n° 5, p. 62-66, 2008.
- [2] X. Miao et C. Fischmeister, « Dimethyl Carbonate: An Eco-Friendly Solvent in Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Transformations », *ChemSusChem*, vol. 1, n° 10, p. 813-816, 2008.
- [3] E. Drioli et L. Giorno, *Membrane operations: innovative separations and transformations*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [4] H. Strathmann, « Membrane separation processes », *J. Membr. Sci.*, vol. 9, n° 1-2, p. 121-189, 1981.
- [5] S. Loeb et S. Sourirajan, « Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane », in *Saline Water Conversion—II*, vol. 38, p. 117-132, 1963.
- [6] S. P. Nunes et K. V. Peinemann, *Membrane technology in the chemical industry*. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 2001.
- [7] J. E. Cadotte, R. S. King, R. J. Majerle, et R. J. Petersen, « Interfacial Synthesis in the Preparation of Reverse Osmosis Membranes », *J. Macromol. Sci. Part - Chem.*, vol. 15, n° 5, p. 727-755, 1981.
- [8] K. L. Choy, « Chemical vapour deposition of coatings », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 2, p. 57-170, 2003.
- [9] J. Geens, K. Boussu, C. Vandecasteele, et B. Van der Bruggen, « Modelling of solute transport in non-aqueous nanofiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 281, n° 1-2, p. 139-148, 2006.
- [10] S. Rezaei Hosseinabadi, K. Wyns, V. Meynen, R. Carleer, P. Adriaenssens, A. Buekenhoudt, et B. Van der Bruggen, « Organic solvent nanofiltration with Grignard functionalised ceramic nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 454, p. 496-504, 2014.
- [11] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, et K. Verhulst, « Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 439, p. 36-47, 2013.

- [12] R. Othman, A. W. Mohammad, M. Ismail, et J. Salimon, « Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production », *J. Membr. Sci.*, vol. 348, n° 1-2, p. 287-297, 2010.
- [13] J. P. Sheth, Y. Qin, K. K. Sirkar, et B. C. Baltzis, « Nanofiltration-based diafiltration process for solvent exchange in pharmaceutical manufacturing », *J. Membr. Sci.*, vol. 211, n° 2, p. 251-261, 2003.
- [14] J. T. Scarpello, D. Nair, L. M. Freitas dos Santos, L. S. White, et A. G. Livingston, « The separation of homogeneous organometallic catalysts using solvent resistant nanofiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 203, n° 1-2, p. 71-85, 2002.
- [15] B. Van der Bruggen, J. Geens, et C. Vandecasteele, « Influence of organic solvents on the performance of polymeric nanofiltration membranes », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 4, p. 783-797, 2002.
- [16] A. V. Volkov, D. F. Stamatialis, V. S. Khotimsky, V. V. Volkov, M. Wessling, et N. A. Platé, « Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] as a solvent resistance nanofiltration membrane material », *J. Membr. Sci.*, vol. 281, n° 1-2, p. 351-357, 2006.
- [17] D. Roizard, A. Nilly, et P. Lochon, « Preparation and study of crosslinked polyurethane films to fractionate toluene-n-heptane mixtures by pervaporation », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 22-23, p. 45-52, 2001.
- [18] A. Nilly et D. Roizard, « Etude de la perméation du toluène et du n-heptane dans des réseaux polaires originaux de type polyuréthane. Application à leur séparation par pervaporation », Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [19] K. Kusakabe, S. Yoneshige, et S. Morooka, « Separation of benzene/cyclohexane mixtures using polyurethane-silica hybrid membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 149, n° 1, p. 29-37, 1998.
- [20] M. B. Smith et J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. John Wiley & Sons, 2007.
- [21] C. HEPBURN, *Polyurethane elastomers*, 2nd Edition. London: Elsevier Applied Science, 1993.
- [22] R. J. Young, *Introduction to Polymers*, Second Edition. Taylor & Francis, 1991.
- [23] M. P. Stevens, *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press, 1999.
- [24] D. R. Paul et O. M. Ebra-Lima, « Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 14, n° 9, p. 2201-2224, 1970.

- [25] P. Schmidt, T. Köse, et P. Lutze, « Characterisation of organic solvent nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Membrane rejection maps and membrane selectivity maps for conceptual process design », *J. Membr. Sci.*, vol. 429, p. 103-120, 2013.
- [26] A. Dobrak-Van Berlo, I. F. J. Vankelecom, et B. Van der Bruggen, « Parameters determining transport mechanisms through unfilled and silicalite filled PDMS-based membranes and dense PI membranes in solvent resistant nanofiltration: Comparison with pervaporation », *J. Membr. Sci.*, vol. 374, n° 1-2, p. 138-149, 2011.
- [27] X. Yu, B. P. Grady, R. S. Reiner, et S. L. Cooper, « Mechanical and thermal properties of UV-curable polyurethane and polyurea acrylates », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 49, n° 11, p. 1943-1955, 1993.
- [28] E. Florian, M. Modesti, et M. Ulbricht, « Preparation and Characterization of Novel Solvent-Resistant Nanofiltration Composite Membranes Based on Crosslinked Polyurethanes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 14, p. 4891-4899, 2007.
- [29] I. F. J. Vankelecom, K. De Smet, L. E. M. Gevers, A. Livingston, D. Nair, S. Aerts, S. Kuypers, et P. A. Jacobs, « Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solvents through dense silicone membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 231, n° 1-2, p. 99-108, 2004.
- [30] P. Silva, S. Han, et A. G. Livingston, « Solvent transport in organic solvent nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 262, n° 1-2, p. 49-59, 2005.
- [31] A. Keraani, T. Renouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, et M. Rabiller-Baudry, « Recovery of Enlarged Olefin Metathesis Catalysts by Nanofiltration in an Eco-Friendly Solvent », *ChemSusChem*, vol. 1, n° 11, p. 927-933, 2008.
- [32] M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, T. Renouard, D. Delaunay, et M. Camus, « Comparison of two nanofiltration membrane reactors for a model reaction of olefin metathesis achieved in toluene », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 116, p. 46-60, 2013.
- [33] L. Hesse, J. Mićović, P. Schmidt, A. Górak, et G. Sadowski, « Modelling of organic-solvent flux through a polyimide membrane », *J. Membr. Sci.*, vol. 428, p. 554-561, 2013.

Partie B : Etude de l'effet de la pression sur le gonflement des membranes denses en PDMS

*Le chemin de la vérité est celui du paradoxe : pour l'éprouver il faut la contempler sur
la corde raide. Quand la vérité devient acrobate nous pouvons la juger.*

Oscar Wilde

INTRODUCTION

L'application de la nanofiltration en milieu organique (NFO) est relativement récente comparée à d'autres procédés de séparation membranaires plus traditionnels (en milieu gazeux ou en milieu aqueux...). Malgré de nombreuses études et un fort potentiel industriel, le développement de la NFO se fait de manière relativement lente par rapport à ces procédés.

Les mécanismes de transfert pour ce procédé restent encore peu compris. Plusieurs théories ont été proposées dans lesquelles le mécanisme de transport peut passer de la solution-diffusion à l'écoulement visqueux.

L'origine de cette confusion apparente réside dans la multitude de fortes interactions à prendre en compte dès lors que la perméation de liquides organiques à travers une membrane est considérée et dont l'effet sur le transport et la sélectivité est encore mal compris : l'interaction membrane-solvant, l'interaction membrane-soluté, l'interaction soluté-solvant.

Dans cette deuxième partie de la thèse, nous nous sommes intéressés à l'une de ces trois interactions à savoir l'interaction solvant-membrane, afin d'apporter des éléments de réponse qui peuvent nous aider à élucider le mécanisme de transfert, en étudiant un système binaire membrane-solvant.

Expérimentalement cette interaction est traduite par le gonflement du matériau membranaire dans un solvant donné. Plusieurs recherches ont déjà été consacrées à l'étude du gonflement et de son influence directe en nanofiltration organique. Néanmoins rares sont les études qui se sont intéressées à l'effet de la pression sur ce paramètre. Pourtant la NFO étant un procédé à gradient de pression, cette grandeur est d'une extrême importance et a un effet sur les performances du procédé.

Après une analyse de la littérature, nous avons constaté que plusieurs questions liées aux effets de la pression sur le gonflement restaient en suspens et que les réponses étaient parfois en contradiction avec certains constats expérimentaux.

Comment varie le gonflement avec la pression appliquée?

Est-ce que la pression induit le compactage de la membrane ?

Est-ce qu'une membrane dense fortement gonflée peut être considérée comme un milieu poreux?

Ainsi, nous avons voulu réexaminer ces questions à travers des expériences dédiées. Pour s'approcher le plus possible des conditions de la nanofiltration, deux montages différents ont été mis en place, permettant d'enregistrer l'effet de la pression dans différentes situations relatives à une expérience de nanofiltration.

Concernant la membrane, notre choix s'est fixé sur une structure dense et élastomère très connue : le polydiméthylsiloxane (PDMS). L'avantage d'un tel polymère, outre la facilité de sa mise en œuvre, réside dans le fait que son gonflement peut être largement modulé selon le choix du solvant. De plus la sorption de divers solvants dans ce polymère a déjà été largement étudiée dans la littérature [1], [2], [3], [4], [5], ce qui en fait une bonne référence.

Pour cette étude, trois solvants distincts ayant des affinités très différentes avec la membrane ont été privilégiés : l'heptane, qui est un solvant apolaire aliphatique, le toluène qui est un solvant aromatique peu polaire et l'éthanol qui est l'un des solvants organiques les plus polaires.

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Malgré les nombreuses études qui ont été menées en nanofiltration organique lors de la dernière décennie, le mécanisme de transport fait encore l'objet de nombreuses discussions. Si pour certains le mécanisme de solution diffusion est adopté comme mécanisme de transfert [6], [7], [8], d'autres penchent plutôt vers un modèle de transport visqueux en supposant qu'une membrane dense fortement gonflée pourrait acquérir une structure pseudo-poreuse [9], [10]. Certaines autres études ont même tendance à expliquer le transfert en NFO par un modèle hybride qui se place dans une zone de transition entre le modèle de solution-diffusion et le modèle visqueux [11], [12].

Afin de mieux comprendre les fondements de ce processus et d'élucider le mécanisme de transport, chacun des paramètres importants qui peuvent rentrer en jeu doit être étudié séparément afin d'évaluer sa contribution dans le mécanisme global.

L'un des paramètres les plus influents est incontestablement l'affinité qui existe entre le solvant et le matériau membranaire [8], [13], [14]. Cette affinité peut être expérimentalement déterminée par la quantité de solvant absorbée par la membrane. Plusieurs études se sont déjà intéressées à la quantification de la sorption des solvants dans les membranes polymères moyennant différentes techniques. Florian et al. [15] ainsi que Basu et al. [16] ont par exemple eu recours à la méthode gravimétrique. Tandis que Pereira et al ont utilisé la spectroscopie IR pour la quantification de la sorption d'une solution eau-éthanol dans des membranes à base d'acétate de cellulose [17]. Tarleton et al. ont quant à eux utilisé une technique originale qui permet d'avoir une mesure directe de l'expansion latérale de la membrane à l'aide d'une sonde inductive [3].

Néanmoins, même si le gonflement en tant que paramètre déterminant a été largement étudié, rares sont les études qui se sont intéressées à l'effet de la pression appliquée sur ce paramètre. La NFO étant à la base un procédé à gradient de pression, il semble important de regarder de plus près la variation du taux de gonflement en fonction de la pression de travail appliquée en amont de la membrane, ce qui pourrait être d'une grande utilité pour la compréhension du mécanisme de transfert.

L'une des études les plus récentes est celle menée par Tarleton et al. où il a été question d'étudier le gonflement de la couche dense PDMS d'une membrane commerciale

composite PDMS/PAN dans différents solvants organiques, et ce à différentes pressions [3], [18].

Comme schématisé sur la Figure B. 1, l'expérience consistait à placer un échantillon sec de la membrane composite dans un récipient rond à fond plat. Différentes masses ajoutées à la barre cantilever permettent d'augmenter la pression jusqu'à 20bar. La sonde d'investigation est ensuite baissée pour toucher la barre. Ensuite 5 à 10 ml de solvant sont rapidement ajouté de manière à immerger tout l'échantillon. L'équilibre est atteint en 16 secondes et la sonde permet de mesurer l'expansion unidimensionnelle (sens hauteur) de l'échantillon.

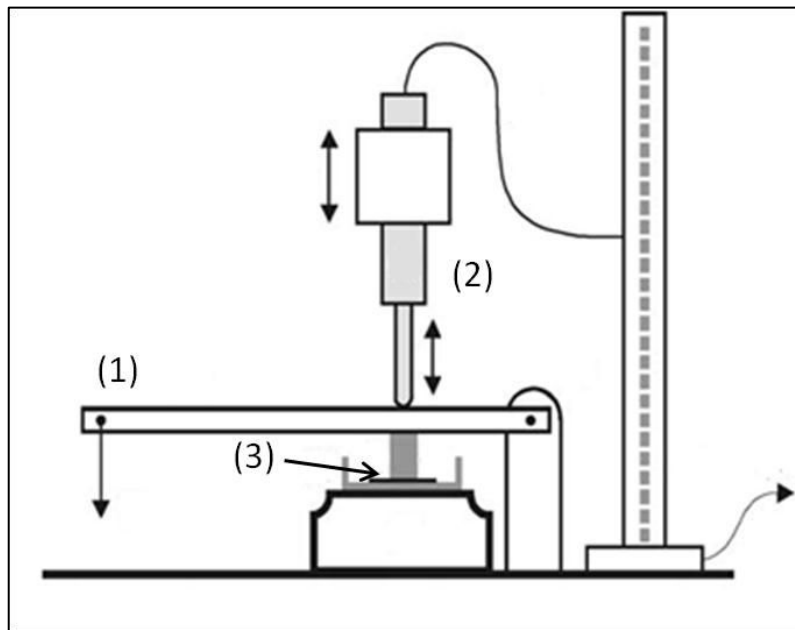


Figure B. 1 : Schéma de l'appareil consacré à la mesure du gonflement des membranes

(1) barre cantilever, (2) sonde inductive, (3) membrane (Tarleton et al.2005)

L'avantage majeur de ce montage est la possibilité de mesurer le gonflement de membranes composites assez minces, ce qui est impossible avec d'autres méthodes plus classiques, notamment par la méthode gravimétrique. Selon l'auteur, il offre aussi la possibilité de faire des mesures en régime transitoire. Cependant les valeurs de gonflement rapportées correspondent à l'expansion de la membrane dans le sens de l'épaisseur uniquement et non pas à son gonflement total, l'expansion au niveau de la largeur et de la longueur n'étant donc pas prise en considération.

Ainsi avec une membrane ayant une couche active en PDMS d'environ 1 μm d'épaisseur, et en testant une large gamme de solvant polaires (alcools) ou encore peu polaires (n-heptane, xylène) les auteurs ont constaté pour tous les solvants une diminution exponentielle du

gonflement lorsque la pression augmente (Figure B. 2). A une pression de 20 bar par exemple, une diminution de l'expansion latérale de la membrane de 73% a été observée dans l'heptane. Cette diminution était de 83% dans le xylène.

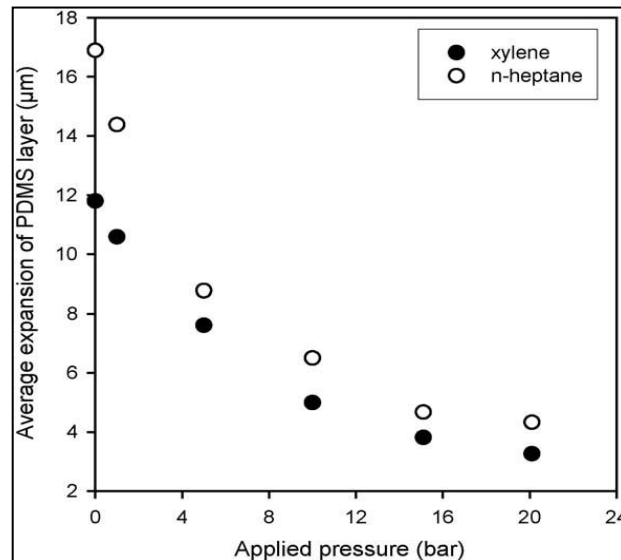


Figure B. 2 : Gonflement de la couche active d'une membrane composite PDMS/PAN en fonction de la pression (Tarleton et al. 2005)

Néanmoins, ils ont conclu à l'existence d'un paradoxe lorsqu'ils ont essayé de corrélérer ces résultats de sorption avec les résultats de nanofiltration en termes de flux et de taux de rejet. Plusieurs études ont déjà montré qu'en augmentant la pression, on assistait à une augmentation du flux [19], [20], [21], [22] accompagnée d'une augmentation du taux de rejet [23], [24], [25], [26].

Comment une augmentation de la pression peut elle simultanément diminuer le gonflement de la membrane et accroître le flux transmembranaire et le taux de rejet?

Confronté à un tel paradoxe, les auteurs ont avancé plusieurs hypothèses et ils ont tenté d'expliquer cette situation par le fait que durant le gonflement, les chaînes de polymères s'éloignaient les unes des autres offrant un volume libre plus important et favorisant ainsi un flux convectif. Lorsque la pression augmente, les chaînes de polymères se rapprochent favorisant cette fois une séparation des solutés selon la taille, ce qui conduit à des taux de rejets plus élevés. Mais pour que ceci se produise sans affecter la linéarité de la relation flux-pression, les chemins de volume libre doivent rester assez larges pour ne pas affecter le flux. Les auteurs finissent néanmoins par conclure qu'ils n'arrivaient pas à résoudre cette contradiction et qu'il y aurait besoin d'une coïncidence significative pour que tous les facteurs

agissent simultanément et induisent, dans ces conditions, une augmentation du flux du solvant avec la pression.

Aucun autre commentaire n'est apparu depuis dans la littérature concernant ce paradoxe. Plus récemment, Grekhov et al. [27] ont mis en place une « nouvelle technique dynamique » permettant de fournir aussi des indications sur l'effet de la pression sur les flux de solvants en NFO. En utilisant des films épais de poly(triméthylsilylpropyne) (PTMSP), un polymère vitreux de grand volume libre, les auteurs ont noté une diminution du flux initial avec l'augmentation de la pression d'alimentation de 0 à 100 bar, ce qu'ils expliquent par la compaction réversible des chaînes polymères de la matrice vitreuse nanoporeuse. Néanmoins, aucune corrélation avec le gonflement n'a été étudiée, ni aucun lien fait avec la contradiction précédente.

En voyant une telle confusion régner autour de l'effet de la pression sur le gonflement des membranes polymères, on pourrait croire que le questionnement sur ce sujet est assez récent.

Cependant il est loin de l'être, puisqu'en 1962 déjà, Ham et al.[28] ont étudié l'effet de la pression sur l'interaction de plusieurs systèmes polymère-solvant en fonction de l'ampleur de cette interaction.

Pour les systèmes présentant de faibles taux de gonflement, l'effet de la pression sur la température de précipitation d'une solution polymère dans le solvant a été étudié avec pour exemple la précipitation du polystyrène dans le cyclohexane.

Quant aux systèmes présentant une meilleure affinité polymère-solvant, c'est l'effet de la pression sur le gonflement qui a été étudié. Dans ce cas, le néoprène et le caoutchouc naturel ont été testés comme matériaux membranaires avec divers solvants organiques (toluène, chlorobenzène...). Les expériences ont été menées dans une cellule à haute pression qui permettait d'appliquer la pression sur le solvant dans lequel l'échantillon de membrane est déjà immergé. Ce dispositif permettait d'atteindre des pressions très élevées dépassant les 2000 bar. N'ayant noté aucune anisotropie dans le gonflement à pression atmosphérique, les variations de l'épaisseur de la membrane ont été directement converties en variation de volume.

Selon la procédure expérimentale suivie, différents résultats ont été rapportés. En appliquant la pression, les auteurs ont choisi soit de mesurer la variation du volume de l'échantillon instantanément, soit d'attendre que le système atteigne l'équilibre. En considérant le système caoutchouc naturel / toluène, quelle que soit la méthode appliquée, une faible diminution du volume relatif de l'échantillon gonflé a été constatée. Cette diminution était un peu plus

marquée lorsque les mesures ont été faites instantanément (à 1500 bar -8% avec la mesure instantanée contre -6% pour les mesures faites à l'équilibre). Cette faible différence est expliquée par le fait qu'en laissant le système atteindre l'équilibre, le polymère a le temps de réabsorber du solvant (Figure B. 3).

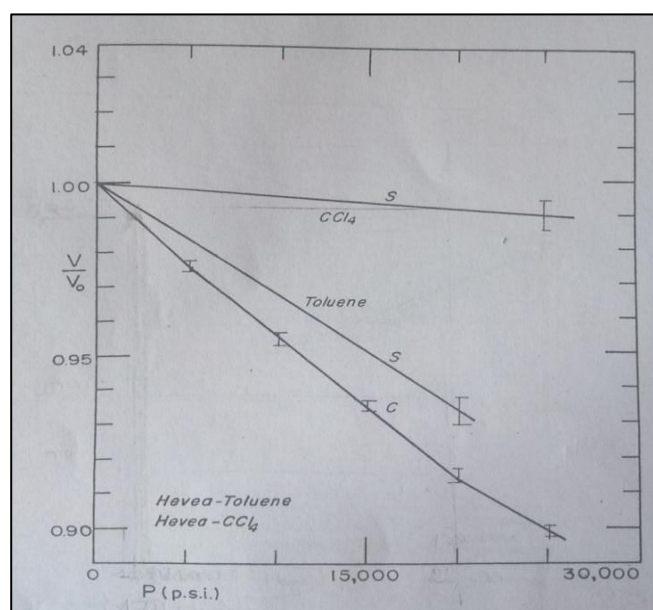


Figure B. 3 Evolution du volume relatif d'un échantillon de caoutchouc naturel dans le toluène et le tétrachlorométhane en fonction de la température (Ham et al.1962)

(C) mesures faites directement après l'application de la pression, (S) mesures faites en laissant le système atteindre l'équilibre

Par contre lorsque le système néoprène-toluène fut considéré, l'effet de la pression n'était pas le même en changeant de méthode (Figure B. 4). A une pression de 1500 bar, Ham et al. ont noté une diminution instantanée de 7,5 % du volume du polymère, alors qu'à l'équilibre, son volume a augmenté de 3 % par rapport à son état gonflé à pression atmosphérique.

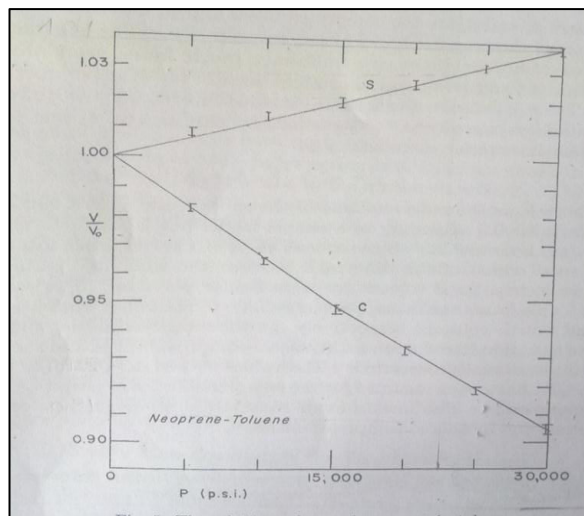


Figure B. 4 Evolution du volume relatif d'un échantillon en néoprène dans le toluène (Ham et al.1962)

Quelques années plus tard, c'est Gehman, qui s'est intéressé à cette thématique, en étudiant l'effet de la pression sur le gonflement de membranes en polyisoprène (Nastyn) dans le toluène [29]. Son appareillage était différent de celui de Ham et s'approchait plus de celui de Tarleton et al. dans la mesure où la pression était appliquée de manière uniaxiale directement sur le polymère. L'auteur a noté une diminution du gonflement en fonction de la pression beaucoup plus importante que celle rapportée par Ham (Figure B. 5). En appliquant par exemple une pression de 10 bar seulement, une diminution relative de 25% dans la fraction volumique du solvant a été mesurée.

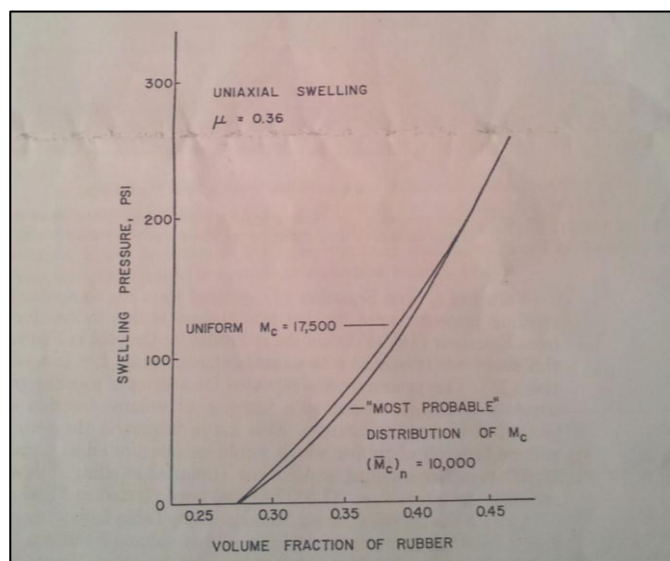


Figure B. 5 : Variation de la fraction volumique du polyisoprène gonflé dans le toluène en fonction de la pression (Gehamn, 1967) * μ : paramètre d'interaction

En se basant partiellement sur les travaux de Ham et de Geham, D.R Paul s'est aussi intéressé de plus près au gonflement des membranes polymères en milieu organique, [14], [30], [31]. Dans ces différentes études, il a étudié le transport d'une large gamme de liquides organiques à travers un élastomère en pur gomme (polyisoprène) fortement gonflé.

Après cette revue de la bibliographie, il nous paraît clairement que ce n'est pas le caractère récent de la thématique qui est à l'origine de ce paradoxe non résolu. L'effet de la pression sur le gonflement a déjà été étudié depuis longtemps, et son effet sur le flux semble aussi être bien compris. C'est la conciliation des deux résultats (effet de la pression sur le gonflement et effet de la pression sur le flux) qui semble poser problème.

Et si le problème venait du fait que les conditions de pression utilisées pour l'étude du gonflement ne correspondaient pas complètement aux conditions de pression lors d'une expérience de nanofiltration ?

Et si on était justement en train d'essayer de corrélérer des résultats de gonflement enregistrés sous certaines conditions de pression à des résultats de flux obtenus dans des conditions différentes ?

En effet, les expériences du gonflement précédemment décrites ont été menées selon deux approches différentes, soit la pression est appliquée au solvant dans lequel l'échantillon de membrane est plongé et dans ce cas là la totalité du système solvant-membrane est soumis à la même pression, soit la pression est appliquée directement à l'échantillon et dans ce cas là seule la membrane est soumise à la pression appliquée tandis que le solvant reste à pression atmosphérique.

Lors d'une expérience de nanofiltration, nous pensons que les conditions de pression ne peuvent pas être décrites uniquement par l'une ou l'autre de ces situations mais bien par la combinaison des deux.

C'est pour cette raison, que nous nous proposons dans cette partie d'étudier l'effet de la pression sur le gonflement à l'aide de deux appareils distincts, entièrement conçus et mis en place au cours de ce travail, et qui offrent différentes conditions d'application de la pression sur le solvant et sur le polymère.

Le but de cette démarche originale est de pouvoir combiner les différents résultats de gonflement sous pression obtenus dans différentes conditions sur une série homogène d'un même matériau membranaire. L'objectif global étant de pouvoir corrélérer ces résultats de gonflement aux résultats de perméation pour une démarche compréhensive du mécanisme du transport.

CHAPITRE II: MATERIAUX ET METHODES

II.1. Synthèse de membranes denses en PDMS

Les films de polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisés dans les différentes expériences de sorption ont été préparés par la méthode de réticulation par hydrosilylation, à partir de deux réactifs de départ :

- 1 partie en poids d'une huile de polysilane (Rhodorsil RTV 141 TM B)
- 10 parties en poids d'une huile polyvinylsiloxane contenant un catalyseur au platine (Rhodorsil RTV 141 TM A).

Les deux réactifs ont été mélangés dans de l'hexane (20% en masse) pendant 2 heures puis dégazés sous vide pendant 30 minutes afin d'éviter la formation de bulles sur la surface des membranes.

Selon l'épaisseur désirée et tout en tenant compte de la teneur en solvant (20%), une certaine masse du mélange est coulée dans des moules en téflon. Les moules étant de forme circulaire, cette masse est calculée selon la formule suivante :

$$m = \frac{\rho \times \Pi \times r^2 \times e}{80\%} \quad (\text{B-1})$$

Avec ρ : masse volumique de la membrane (Kg.m^{-3})

r : rayon du moule (m)

e : épaisseur de la membrane (m)

Après évaporation du solvant à la température ambiante, les films sont séchés à 30 ° C sous vide pendant 24 heures. Pour terminer la réticulation, les films sont chauffés à 70 ° C pendant 1 heure puis à 120 ° C pendant 1heure.L'évaporation complète du solvant est vérifiée par la stabilisation de la masse finale de la membrane.

II.2. Expériences de sorption

Toutes les expériences ont été menées avec des membranes PDMS denses et homogènes dont le protocole de synthèse a été détaillé ci-dessus.

Trois solvants ayant différentes affinités vis-à-vis de la membrane ont été utilisés, à savoir le toluène, l'heptane et l'éthanol. Les solvants sélectionnés ont, comme le montre le Tableau B. 1, des caractéristiques très distinctes. L'éthanol est un solvant très polaire tandis que le toluène et l'heptane présentent des polarités beaucoup plus faibles. Ces deux derniers solvants diffèrent quant à eux par la structure, l'un étant aliphatique et l'autre aromatique.

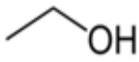
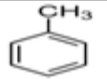
Solvant	Formule brute	Structure	Masse molaire (g/mol)	Volume Molaire (cm ³ /mol)	Viscosité (10 ⁻³ Pa s)	Paramètre de solubilité δ (Mpa ^{1/2})
Ethanol	C ₂ H ₅ O		46,1	58,7	1,17	26,52
n-Heptane	C ₇ H ₁₆		100,2	144,8	0,39	15,3
Toluène	C ₇ H ₈		92,1	105,7	0,55	18,2

Tableau B. 1 : Caractéristiques des solvants organiques utilisés pour l'étude de sorption

II.2.1. Sorption à pression atmosphérique et suivi de la cinétique de sorption

Les mesures de sorption à pression atmosphérique ont été effectuées avec l'éthanol ; le toluène et le l'heptane. La quantité de solvant absorbée à l'équilibre est déterminée par la méthode gravimétrique en procédant à la pesée de l'échantillon à l'état gonflé.

Cette pesée est effectuée de manière à minimiser les pertes de solvant par évaporation.

Une fois sorti de l'enceinte contenant le solvant, l'échantillon est essuyé rapidement et soigneusement avant d'être pesé dans un récipient hermétiquement fermé. Pour chaque solvant cette opération est répétée au minimum 7 fois afin de minimiser l'erreur expérimentale. Les valeurs présentées correspondent donc à la moyenne des différentes mesures effectuées.

Le gonflement massique est calculé suivant la formule suivante :

$$G_m(\%) = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (\text{B-2})$$

avec m_i : masse initiale de l'échantillon sec

m_f : masse de l'échantillon gonflé à l'équilibre

Les expériences de suivi de la cinétique de sorption du solvant dans le PDMS ont été menées dans l'heptane à pression atmosphérique et à une température de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. L'évaluation de la sorption a été aussi effectuée par la méthode gravimétrique, c'est-à-dire par la mesure de l'évolution de la masse d'échantillons de PDMS immergés dans le solvant.

Plusieurs échantillons de masse initiale identique d'environ 1,5 g ont été immergés au même moment dans des récipients hermétiquement fermés contenant le solvant.

Le suivi du gonflement a été effectué sur une durée de 8 heures. Cette durée a été fixée suite à une expérience préliminaire qui a montré que l'équilibre de sorption était bien atteint au bout de 8 heures. Les pesées ont été effectuées dans des flacons hermétiquement fermés pour minimiser l'effet de la désorption. La perte de masse a été estimée à 20 mg, cette masse a donc été rajoutée à la masse relevée lors de la pesée afin d'ajuster les valeurs expérimentales.

La durée de chaque pesée a été aussi mesurée puis prise en considération pour compenser le décalage de temps et remonter à la durée réelle de sorption pour chaque échantillon.

Au début de l'expérience, le suivi est effectué toutes les minutes, à chaque fois sur un échantillon différent. L'utilisation de plusieurs échantillons permet ainsi d'éviter de perturber le système pour obtenir des mesures plus précises.

Au bout de 20 minutes, l'intervalle de temps entre deux mesures est augmenté à 2 minutes. Il est ensuite augmenté à 5 minutes au bout de 1h30 de mesure.

Simultanément au gonflement, l'évolution de l'épaisseur des échantillons a été également déterminée avec une jauge de précision juste après chaque mesure de la prise de masse.

II.2.2. Sorption sous pression

L'objectif de cette partie étant d'étudier l'effet de la pression sur le gonflement des membranes, deux montages différents ont été conçus puis entièrement élaborés au sein du l'atelier mécanique de notre laboratoire afin de s'approcher le plus des conditions de la nanofiltration.

II.2.2.1. Appareil de sorption liquide sous pression uniaxiale (Appareil 1)

Cet appareil permet d'exercer une pression sur un échantillon de polymère immergé dans le solvant à l'aide de blocs d'acier de différentes masses. Seule la membrane est donc sous pression alors que le solvant est à pression atmosphérique (Figure B. 6 et Figure B. 7).

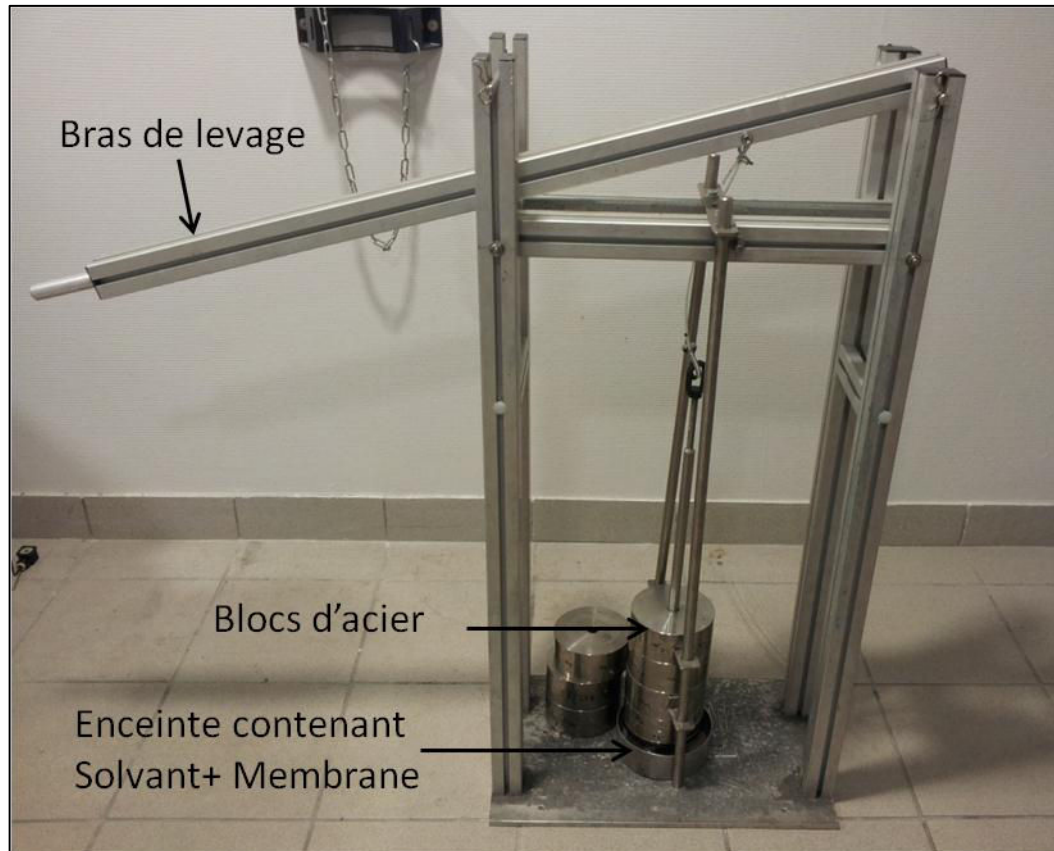


Figure B. 6 : Photographie de l'appareil de sorption liquide sous pression uniaxiale

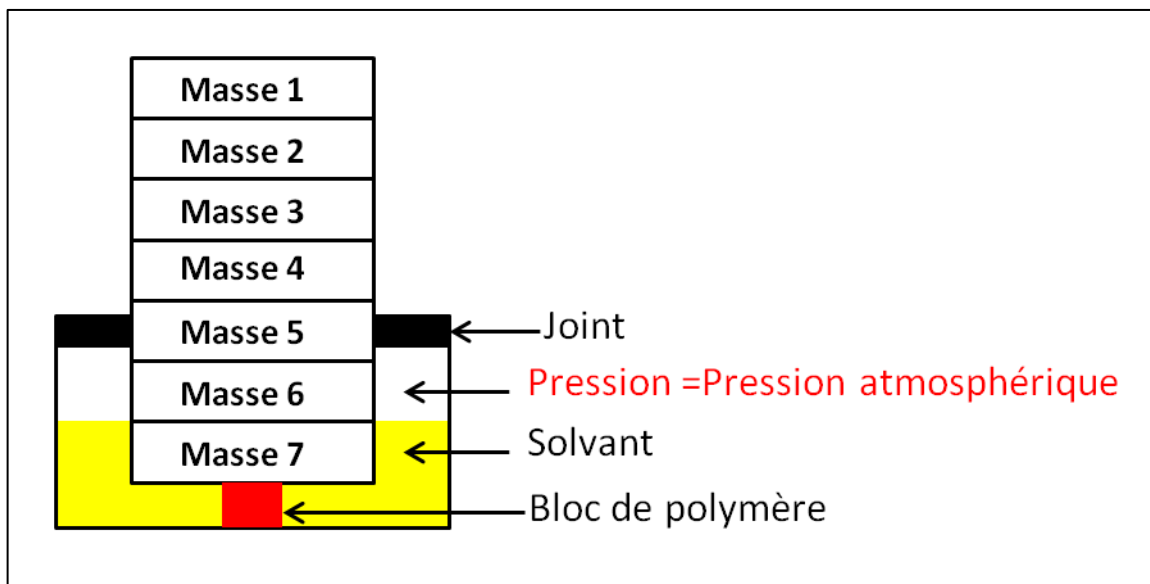


Figure B. 7 : Schéma explicatif de l'appareil de sorption liquide sous pression uniaxiale

Les blocs de polymères utilisés dans ces expériences sont des blocs carrés ayant un côté de 1.5 cm et une masse d'environ 2g.

La pression appliquée a été calculée en fonction de la surface de la membrane et de la masse appliquée selon la relation suivante :

$$F = m \times g = P \times S \quad (\text{B-3})$$

d'où

$$P = \frac{m \times g}{S} \quad (\text{B-4})$$

avec F: force appliquée sur la membrane (N)

m: masse ajoutée sur la membrane (Kg)

g : constante de pesanteur (m.s^{-2})

S : surface de la membrane (m^2)

P : pression appliquée sur la membrane (Pa)

La quantité de solvant absorbé à l'équilibre pour une pression appliquée à l'échantillon est déterminée par la méthode gravimétrique en procédant à la pesée de l'échantillon à l'état gonflé.

Cette pesée est effectuée de manière à minimiser les pertes de solvant par évaporation.

Une fois sorti de l'enceinte contenant le solvant, l'échantillon est essuyé rapidement et soigneusement avant d'être pesé dans un récipient hermétiquement fermé. Pour chaque pression cette opération est répétée au minimum 3 fois afin de minimiser l'erreur expérimentale.

Le gonflement correspondant à chaque pression est calculé suivant la formule de l'équation (B-2).

II.2.2.2. Appareil de sorption liquide sous pression isobare contrôlée (Appareil 2)

Dans cet appareil, la pression est appliquée de manière isotrope sur l'ensemble solvant et membrane à l'aide d'un piston. La pression est affichée sur un manomètre (0-100 bar) relié à l'enceinte contenant le solvant et l'échantillon de membrane (Figure B. 8 et Figure B. 9).

Les expériences ont été réalisées avec plusieurs échantillons de PDMS ayant des masses différentes allant de 2 g à 20 g, pour minimiser les erreurs expérimentales et contrôler la reproductibilité. La procédure utilisée pour la pesée ainsi que pour l'évaluation du gonflement est la même que celle utilisée pour le 1^{er} appareil.

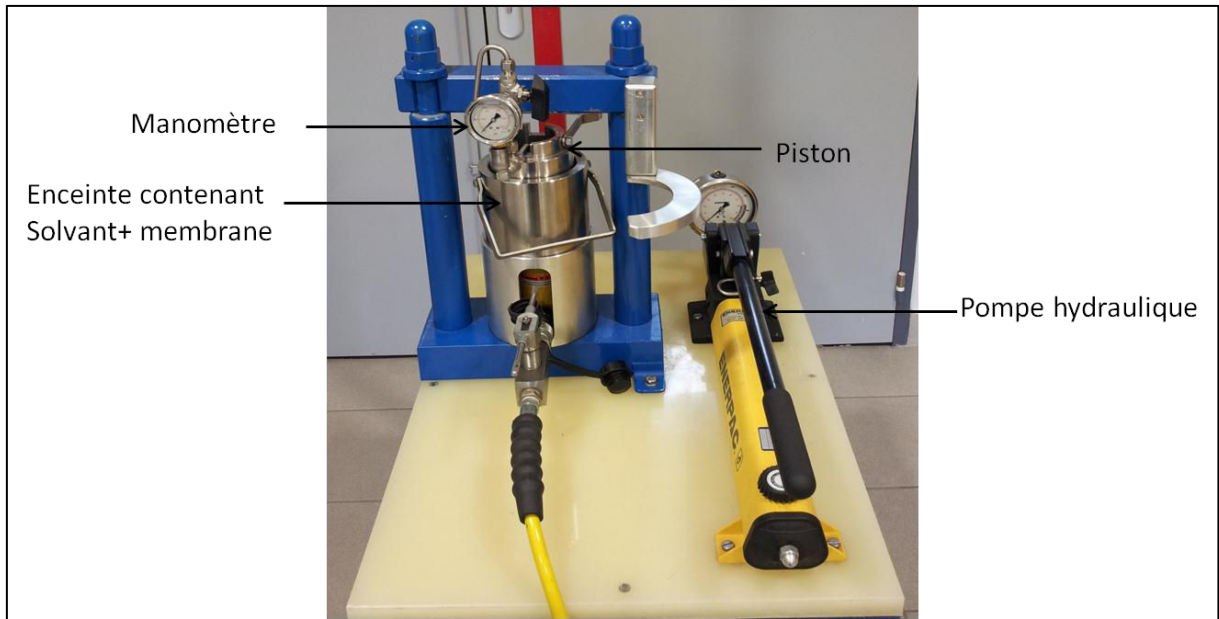


Figure B. 8 : Photographie de l'appareil de sorption liquide sous pression isobare contrôlée

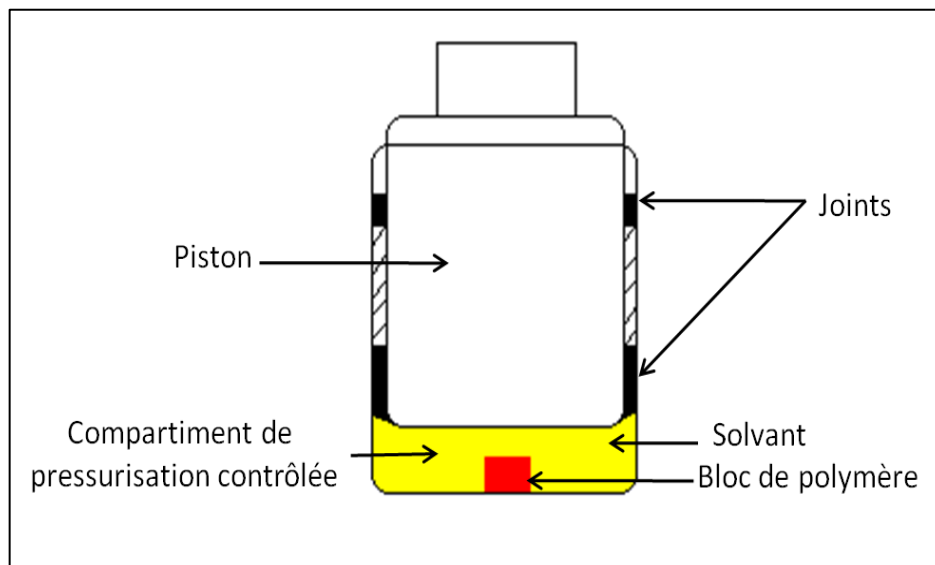


Figure B. 9 : Schéma explicatif de l'appareil de sorption liquide sous pression isobare contrôlée

II.2.2.3. Cellule de sorption liquide isobare à fenêtre transparente (Appareil 3)

Un 3^{ème} dispositif dont les conditions d'application de pression sont analogues au 2^{ème} appareil a aussi été utilisé pour visualiser directement la sorption. Il s'agit d'une cellule disposant en plus d'une fenêtre transparente qui permet l'observation de ce qui se passe à l'intérieur en utilisant une caméra (HITACHI KP- C551 CCD), reliée à un moniteur et à un magnétoscope pour enregistrer les manipulations (Figure B. 10).

Le volume et par conséquent la pression de la cellule sont ajustables à l'aide d'un piston manuel. Une règle graduée permet de connaître le volume occupé par le mélange qui peut

être réduit de $12,4 \text{ cm}^3$ à $1,7 \text{ cm}^3$. Quant à la pression, elle est mesurée à l'aide d'un capteur de pression (0- 1000 bar $\pm$ 1 bar) connecté à la cellule. En raison des petites dimensions de l'orifice de la cellule, seuls des petits échantillons cubiques de PDMS ayant un côté de 5 mm ont été utilisés.

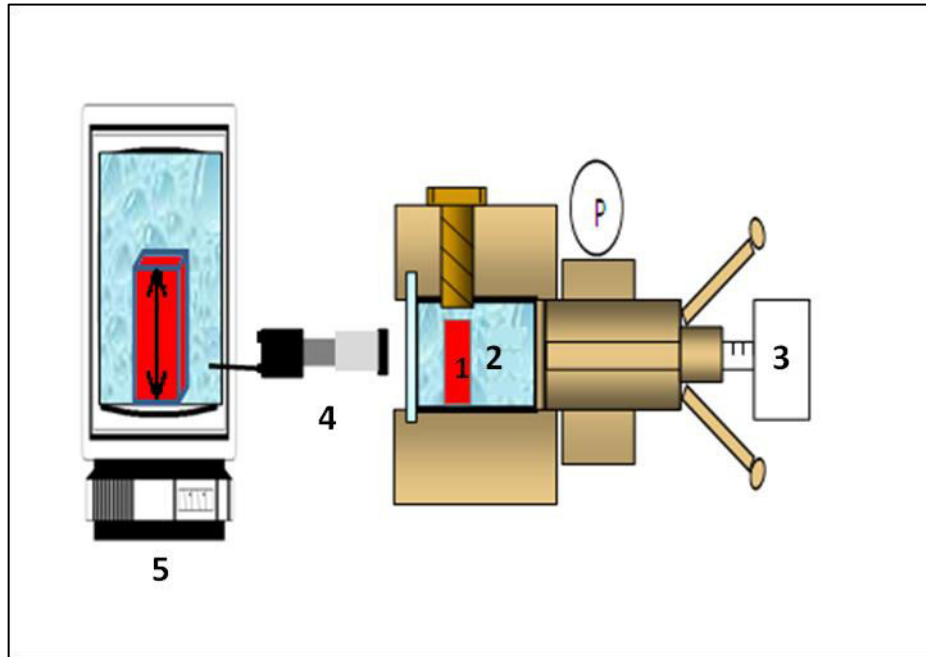


Figure B. 10 : Schéma de la cellule de sorption sous pression à fenêtre transparente

(1) échantillon de membrane ; (2) solvant ; (3) Piston ; (4) Caméra ; (5) ordinateur connecté à la caméra

Comme schématisé sur la Figure B. 11, les expériences suivent le protocole suivant :

Jour 1 :

- L'échantillon sec est introduit dans la cellule et filmé dans son état initial.
- Le solvant est introduit soigneusement de manière à ne pas déplacer l'échantillon de place pour garder les mêmes repères visuels.
- Après 12 heures, une fois que l'équilibre de gonflement à pression atmosphérique est atteint, on applique la 1^{ère} pression P1.

Jour 2 :

- 12 heures après la mise sous pression du système, l'équilibre est atteint et l'échantillon est filmé puis la pression est relâchée.

Jour 3 :

- L'échantillon est filmé à nouveau à pression atmosphérique pour vérifier s'il retrouve son état initial ou si au contraire un effet d'hystérésis est constaté.
- Une deuxième valeur de pression est appliquée au système.
- 12 heures après la mise sous pression du système, l'équilibre est atteint et l'échantillon est filmé puis la pression est relâchée à nouveau.

Jour 4 :

- L'échantillon est filmé à nouveau à pression atmosphérique pour vérifier s'il retrouve son état initial ou si on constate au contraire un effet d'hystérésis.

Les mêmes étapes sont répétées à chaque fois qu'une nouvelle pression est appliquée.

A tous les équilibres de sorption, des photographies de l'échantillon sont prises puis la hauteur et la largeur de la face filmée du cube sont déterminées.

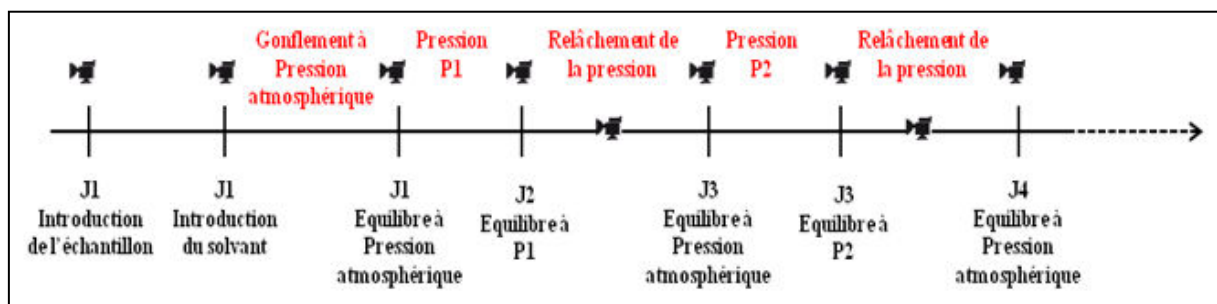


Figure B. 11 : Schéma explicatif de la procédure des expériences menées avec la cellule sous pression

L'avantage de cet appareil est qu'il nous permet une visualisation directe de l'évolution de l'état de la membrane sous l'effet de la pression. Ainsi les mesures directes des changements des dimensions de l'échantillon nous permettent d'évaluer l'effet de la pression par une méthode autre que la méthode gravimétrique. Ceci a pour objectif de nous permettre de confirmer les résultats obtenus par le 2^{ème} appareil.

CHAPITRE III: RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1. Sorption à pression atmosphérique

III.1.1. Evaluation de la reproductibilité

Avant de commencer l'évaluation de l'effet de la pression sur le gonflement, nous avons étudié le gonflement du PDMS à pression atmosphérique, dans l'heptane, le toluène et l'éthanol.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, chaque expérience a été répétée au moins 7 fois sur plusieurs échantillons de différentes masses. La reproductibilité a été estimée à partir de l'écart type s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{B-5})$$

avec x_i : $i^{\text{ème}}$ valeur, obtenue sur une série de n mesures d'un échantillon

$\bar{x}$: valeur moyenne, sur la série de n mesures

n : nombre de mesures

L'intervalle de confiance I_c est défini comme suit :

$$I_c = \pm \frac{t s}{\sqrt{n}} \quad (\text{B-6})$$

Avec t est le coefficient de Fisher-Student. Cette valeur est généralement fixée à 95 %.

Ainsi les calculs montrent une très bonne reproductibilité des mesures. La déviation au niveau de l'intervalle de confiance est de 0,05%, pour le toluène et 0,02% pour l'heptane.

Elle est un peu plus élevée au niveau de l'éthanol (0,55%), ceci peut être expliqué par les taux de gonflement beaucoup plus faibles dans l'éthanol qui induisent plus d'erreur lors de la mesure de masse.

- **Ethanol**

Expérience	Masse initiale m_i (g)	Masse finale m_f (g)	Gonflement massique $G_m\%$	Ecart type s (g)	intervalle de confiance (g)	% déviation
1	21,213	22,284	5,05	0,08	$\pm 2,75E-02$	$\pm 0,55$
2	2,524	2,653	5,10			
3	4,367	4,585	5			
4	18,478	19,380	4,88			
5	2,563	2,693	5,06			
6	20,163	21,153	4,91			
7	5,913	6,206	4,96			
		Moyenne	4,99			

- **Toluène**

Expérience	Masse initiale m_i (g)	Masse finale m_f (g)	Gonflement massique $G_m\%$	Ecart type s (g)	intervalle de confiance (g)	% déviation
1	18,956	40,746	114,95	0,16	$\pm 5,27E-02$	$\pm 0,05$
2	21,394	45,997	115			
3	2,412	5,191	115,22			
4	16,221	34,836	114,76			
5	6,363	13,680	115			
6	2,156	4,638	115,10			
7	19,487	41,862	114,82			
		Moyenne	114,98			

- Heptane

Expérience	Masse initiale m_i (g)	Masse finale m_f (g)	Gonflement massique G_m %	Ecart type s (g)	intervalle de confiance (g)	% déviati on
1	15,253	40,112	162,98	0,11	$\pm 3,71E-02$	$\pm 0,02$
2	20,721	54,463	162,84			
3	5,356	14,093	163,12			
4	16,221	42,627	162,79			
5	2,322	6,105	162,91			
6	3,490	9,179	163			
7	18,222	47,904	162,89			
Moyenne			162,93			

III.1.2. Interprétation des résultats de sorption à pression atmosphérique

Les résultats du gonflement consignés dans le Tableau B. 2, montrent que la plus grande valeur de gonflement a été mesurée dans l'heptane ($G_m = 163$ %). Ces résultats sont prévisibles compte tenu du caractère hydrophobe bien connu du PDMS, et peuvent être expliqués plus clairement en se basant sur le paramètre de solubilité de Hansen [32], [33] qui permet d'étudier l'affinité entre les liquides et les polymères en se basant sur les interactions intramoléculaires. Une définition plus détaillée de ce paramètre sera présentée dans la *Partie C* de ce manuscrit. On note que plus les paramètres de solubilité sont proches, plus l'affinité entre le solvant et la membrane est grande ; ce qui se traduit expérimentalement par une grande sorption du solvant. C'est ainsi qu'une très grande différence de paramètre de solubilité entre le PDMS et l'éthanol (11,1) donne un taux de gonflement très petit ($G_m=5\%$).

Tableau B. 2 : Gonflement du PDMS dans quelques solvants organique ($t=20^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{bar}$) et leurs paramètres de solubilité relatifs

	δ_D	δ_p	δ_H	δ_{tot}	$ \delta_{\text{PDMS}} - \delta_{\text{solv}} $	Gonflement massique $G_m(\%)$	Gonflement volumique $G_v(\%)$	Fraction volumique du solvant
PDMS	14,61	4,9	0	15,4	-	-	-	-
Heptane	15,3	0	0	15,3	0,1	163	252	0,72
Toluène	18	1,4	2	18,2	2,8	115	139	0,58
Ethanol	15,8	8,8	19,4	26,5	11,1	5	6,6	0,06

Le gonflement des membranes PDMS dans différents solvants organiques a déjà été beaucoup étudié dans la littérature. Cependant, il est difficile de comparer quantitativement les valeurs de gonflement des différentes études, dans la mesure où le gonflement est étroitement lié au degré de réticulation du réseau polymère. A cet effet, Cohen-Addad et al. ont étudié le gonflement de trois gels de PDMS synthétisés avec des concentrations différentes en polymère [34]. Ils ont constaté une diminution linéaire du taux de gonflement avec l'augmentation de la fraction volumique initiale du polymère dans la solution de synthèse, qui induit une interpénétration des chaînes et une réticulation plus importante.

Dans une étude effectuée sur des réseaux PDMS réticulés à des degrés différents, Candau et al. ont rapporté par exemple, des taux de gonflement supérieurs à ceux obtenus dans notre étude [35]. En faisant varier le taux de réticulation, ils ont obtenu des fractions volumiques en solvant allant de 0,794 à 0,881 pour le toluène, et de 0,843 à 0,912 pour l'heptane. Dans une autre étude E.Favre a rapporté un gonflement massique du PDMS de 6% pour l'éthanol et de 73% pour l'heptane [36].

Même s'il s'avère clairement qu'une comparaison quantitative directe des valeurs de gonflement n'est pas possible, on retrouve néanmoins dans ces études le même ordre de gonflement croissant en allant de l'éthanol à l'heptane que celui obtenu dans notre étude.

III.1.3. Suivi de la cinétique de sorption à pression atmosphérique

La cinétique de sorption de l'heptane dans le PDMS a été soigneusement suivie. L'heptane a été choisi parmi les 3 solvants étudiés, à cause de son pouvoir gonflant le plus élevé.

En portant le gonflement massique en fonction du temps (Figure B. 12), on remarque que la cinétique initiale est très rapide. Au bout de 50 minutes ($\approx 13\%$ du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre), le polymère gagne déjà 50% de la masse totale atteinte à l'équilibre, ce qui correspond à une prise en masse de $4 \cdot 10^{-4}$ g/s. En se rapprochant de l'équilibre, le gain en masse devient de plus en plus lent.

Ce constat implique que les quelques secondes qui ont été nécessaires pour relâcher la pression à la fin de chacune des expériences de sorption sous pression qu'on a menées ont probablement peu d'influence sur les données enregistrées puisque l'échantillon est déjà suffisamment gonflé et a dépassé la zone de « gonflement rapide ».

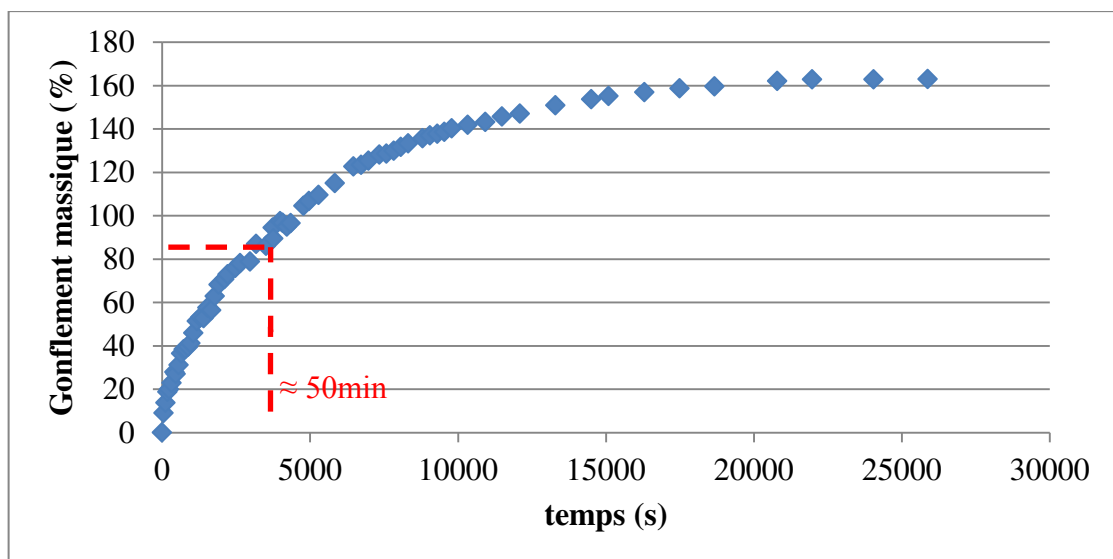


Figure B. 12 : Cinétique de sorption de l'heptane dans le PDMS à 20°C

Cette expérience nous a aussi permis de déterminer les coefficients de diffusion de l'heptane dans le réseau polymère du PDMS, en nous basant sur l'approche théorique développée par Follain et al. [37]. Cette approche permet en effet de calculer deux coefficients de diffusion relatifs aux deux demi-sorptions dans le cas d'un coefficient de diffusion constant ou variable en fonction de la concentration.

Dans notre cas d'étude, la méthode relative à un coefficient de diffusion constant a été utilisée, conformément à ce qui est connu pour les matrices élastomères comme le PDMS [38].

Pour la 1^{ère} demi-sorption, c'est-à-dire la partie de la courbe relative à la sorption de la moitié de la quantité globale du solvant, le gonflement est exprimé comme suit :

$$m = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t} \quad (\text{B-7})$$

ou encore

$$m = \sqrt{D} \frac{4 \sqrt{t}}{e \sqrt{\pi}}$$

avec

m: prise de masse normée (prise de masse à l'instant t / prise de masse à l'équilibre)

e : épaisseur de la membrane (m)

t : temps (s)

D: coefficient de diffusion (m²/s)

Ainsi en portant m en fonction de $\frac{4 \sqrt{t}}{e \sqrt{\pi}}$, on aura directement accès au coefficient de diffusion

D qui n'est autre que le carré de la pente (*Figure B. 13*).

Pour la 2^{ème} demi-sorption, l'équation liant le gonflement au temps est la suivante :

$$\ln(1 - m) = -\pi^2 \times \left(\frac{Dt}{e^2}\right) - \ln\left(\frac{\pi^2}{8}\right) \quad (\text{B-8})$$

ou encore

$$\ln(1 - m) + \ln\left(\frac{\pi^2}{8}\right) = -D \pi^2 \times \left(\frac{t}{e^2}\right)$$

Ainsi la valeur absolue de la pente de la courbe $\ln(1 - m) + \ln\left(\frac{\pi^2}{8}\right) = f\left(\pi^2 \times \left(\frac{t}{e^2}\right)\right)$ sera égale au coefficient de diffusion (*Figure B. 14*).

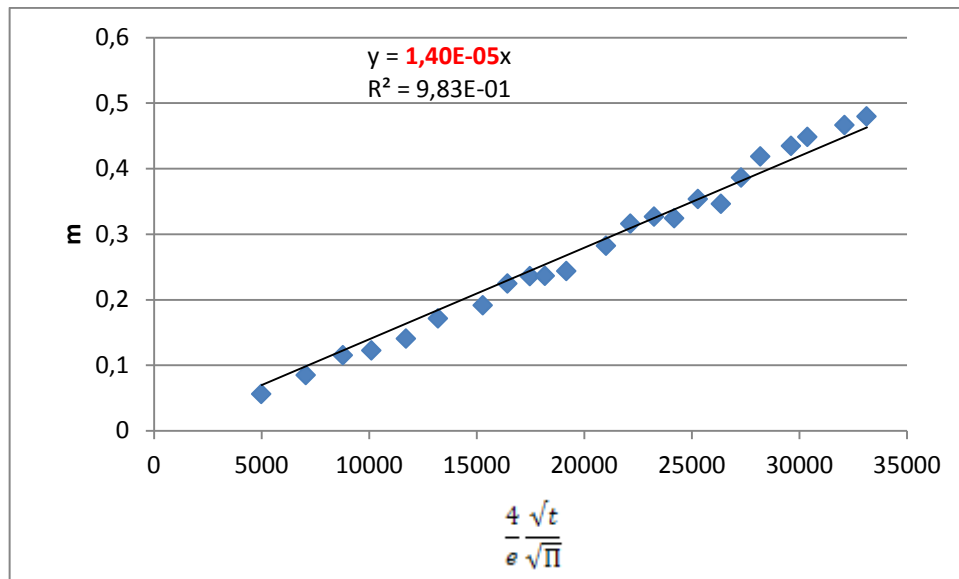


Figure B. 13: Variation du gonflement normé en fonction du temps pour la 1^{ère} demi-sorption

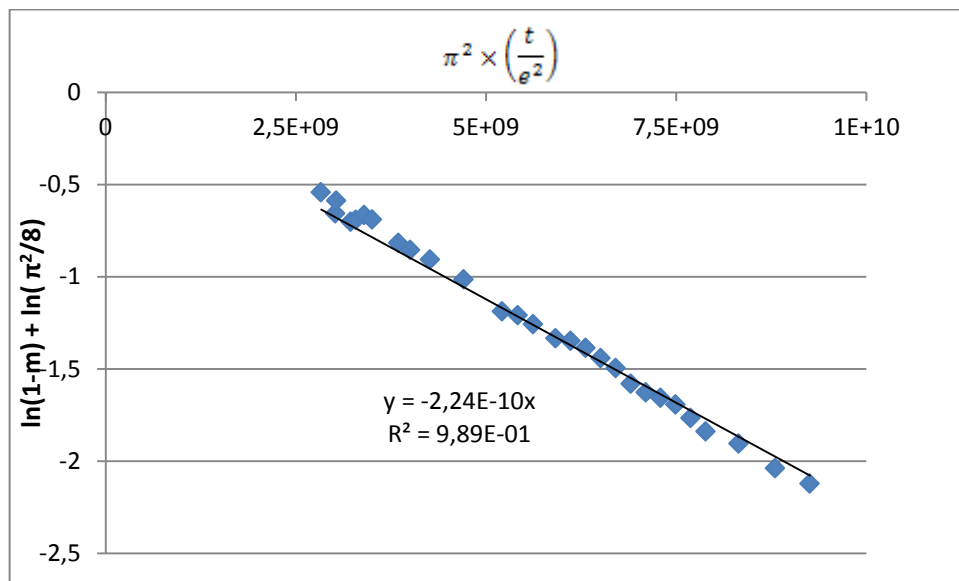


Figure B. 14 : Variation du gonflement normé en fonction du temps pour la 2^{ème} demi-sorption

Les deux valeurs de D ainsi déterminées se sont avérées du même ordre de grandeur : $1,96.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour la 1^{ère} demi-sorption et $2,24.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour la 2^{ème} demi-sorption. Une valeur moyenne de $2,1.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ peut ainsi être considérée.

Le fait que le coefficient de diffusion soit pratiquement le même à des degrés de gonflement différents semble exclure l'hypothèse de l'apparition de pseudo-pores avec l'augmentation du gonflement, sinon une valeur de D beaucoup plus grande aurait dû être obtenue pour la 2^{ème} demi-sorption.

D'un autre côté, le coefficient de diffusion calculé est environ 15 fois plus faible que le coefficient d'auto-diffusion de n-heptane qui est de $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C [39].

Cette diminution de la diffusion dans le réseau PDMS peut être liée à deux facteurs: la mobilité réduite des molécules de solvant en raison de la présence de chaînes de polymère qui induit un chemin de diffusion tortueux et les interactions thermodynamiques des molécules diffusantes avec le polymère. En effet on peut observer que la diffusion d'heptane est significativement diminuée dans le réseau polymère, même à une fraction volumique du solvant élevé (0,72 à l'équilibre). Ce résultat vient confirmer l'absence d'une structure poreuse ou pseudo poreuse, dans laquelle la diffusion serait a priori beaucoup plus grande.

Cependant cette diminution ne peut pas être considérée comme un argument affirmatif de l'absence du caractère poreux, car le coefficient de diffusion peut diminuer de manière très importante dans des conditions de confinement nanométrique même dans un système poreux de géométrie parfaitement définie, du fait de l'action conjointe des effets de volume exclu et des interactions avec la surface.

III.2. Sorption sous pression

Deux appareils différents ont été utilisés pour étudier l'effet de la pression sur la sorption d'un solvant dans des échantillons de PDMS denses et autosupportée sur une large plage de pression (1-80 bar), qui couvre la gamme de pression généralement appliquée en nanofiltration. Ces expériences ont été effectuées avec trois liquides purs, heptane, toluène et éthanol, pour évaluer l'effet de la pression sur la fraction volumique de ces solvants dans le réseau polymère à l'équilibre. L'objectif majeur de cette étude, rappelons-le, est d'essayer de lever la contradiction qui règne dans la littérature concernant l'effet de la pression sur le gonflement des membranes polymères d'une part, et sur les flux de perméation en nanofiltration d'autre part.

Ainsi, deux expériences distinctes ont été mises en place, offrant des conditions différentes de pression afin de se rapprocher le plus des conditions de la nanofiltration.

III.2.1.Appareil de sorption liquide sous pression uniaxiale (Appareil 1)

Cette première série d'expériences a été réalisée en utilisant le dispositif représenté sur la Figure B. 7, qui permet l'application directe de la pression sur l'échantillon de polymère tout en laissant le solvant à pression atmosphérique. Pour des raisons techniques, la pression

étant assurée par des masses placées sur l'échantillon, la pression maximale qui pouvait être atteinte était de 15bar. Au-delà de cette pression, l'équilibre des masses n'était plus assuré.

Les résultats présentés dans la Figure B. 15 correspondant aux données de gonflement qui ont été enregistrées à l'équilibre aux différentes pressions appliquées, montrent une forte diminution des taux de gonflement avec la pression.

Ils montrent aussi que quelle que soit la nature du solvant, « bon solvant » (solvant apolaire) ou « mauvais solvant » (solvant polaire), une relation linéaire entre la fraction volumique du solvant et la pression peut être vérifiée.

Ces résultats sont en accord avec les résultats antérieurs publiés par Gehman [29], ou encore par Tarleton et al.[3]. La seule différence à noter est que la diminution dans ces deux études était exponentielle. Ceci peut être expliqué par le fait que dans les deux cas c'est uniquement l'expansion latérale de la membrane qui a été prise en compte, contrairement à nos mesures qui représentent le gonflement global de la membrane.

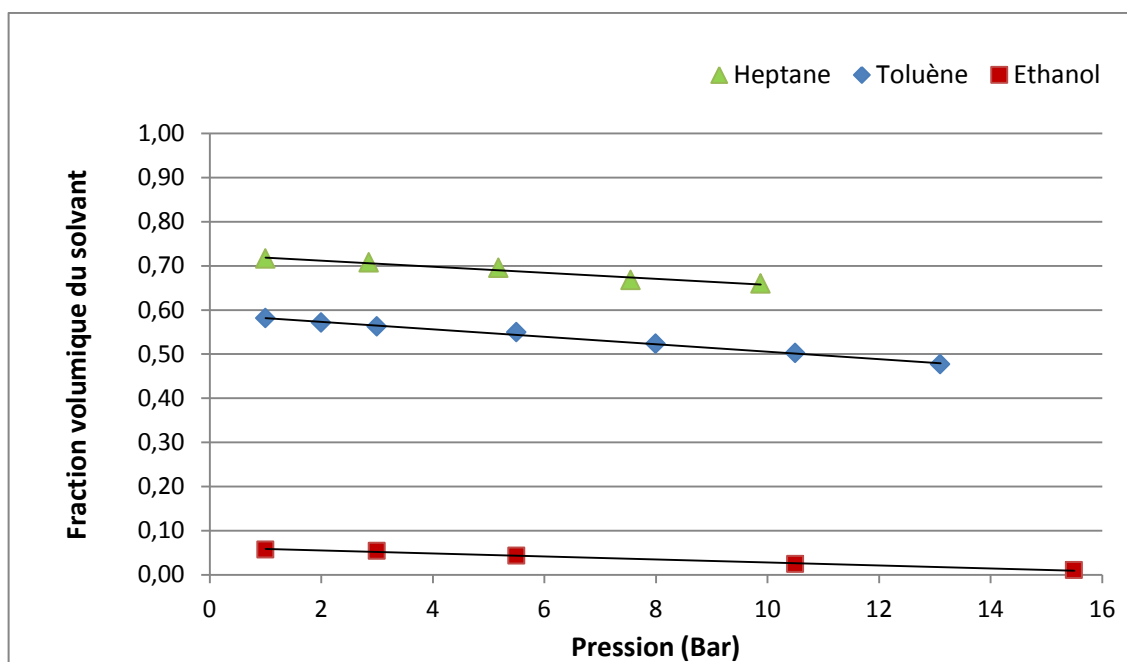


Figure B. 15 : Effet de la pression sur la fraction volumique du solvant sorbé dans le PDMS dans l'appareil 1 à 20°C

En examinant de plus près les résultats obtenus avec chaque solvant (Tableau B. 3), on constate que l'effet quantitatif de la pression appliquée dépend étroitement du type de solvant: les solvants qui ont le moins d'affinité pour la membrane sont ceux qui sont expulsés en plus grande quantité. Sur la Figure B. 16. On note par exemple qu'une pression appliquée de 10,5

bar induit une désorption de 58 % pour l'éthanol qui est pourtant le solvant le moins sorbé, de 14 % pour le toluène et seulement de 8% pour l'heptane. Ce résultat peut être expliqué d'un point de vue thermodynamique. La sorption étant étroitement liée à l'interaction entre les molécules du solvant et les chaînes polymères, pour une même force appliquée sur le système polymère-solvant, la molécule la moins désorbée est celle ayant la plus forte affinité pour la membrane.

Tableau B. 3 : Tableau récapitulatif des résultats de sorption sous pression effectué avec l'appareil 1 dans l'éthanol, le toluène et l'heptane

Pression absolue (bar)	Gonflement massique $G_m(\%)$	Gonflement volumique $G_v (\%)$	Fraction volumique du solvant
Ethanol ($p = -0,059$)*			
1	5,12	6,040	0,0487
3	4,79	5,651	0,0457
5,5	3,81	4,495	0,0367
10,5	2,08	2,454	0,0204
15,5	0,85	1,003	0,0084
Toluène ($p = -0,0145$)*			
1	114,46	138,619	0,581
2	109,8	132,976	0,571
3	106,08	128,471	0,562
5,5	100,56	121,785	0,549
8	90,5	109,602	0,523
10,5	83,18	100,737	0,502
13,1	75,3	91,194	0,477
Heptane ($p = -0,0095$)*			
1	163,6	251,214	0,7153
2,858	156,4	240,158	0,706
5,181	147,8	226,952	0,694
7,55	130,11	199,789	0,666
9,88	125,5	192,710	0,658

* p = pente de la courbe de désorption(volume du solvant désorbé = $f(\text{pression})$)

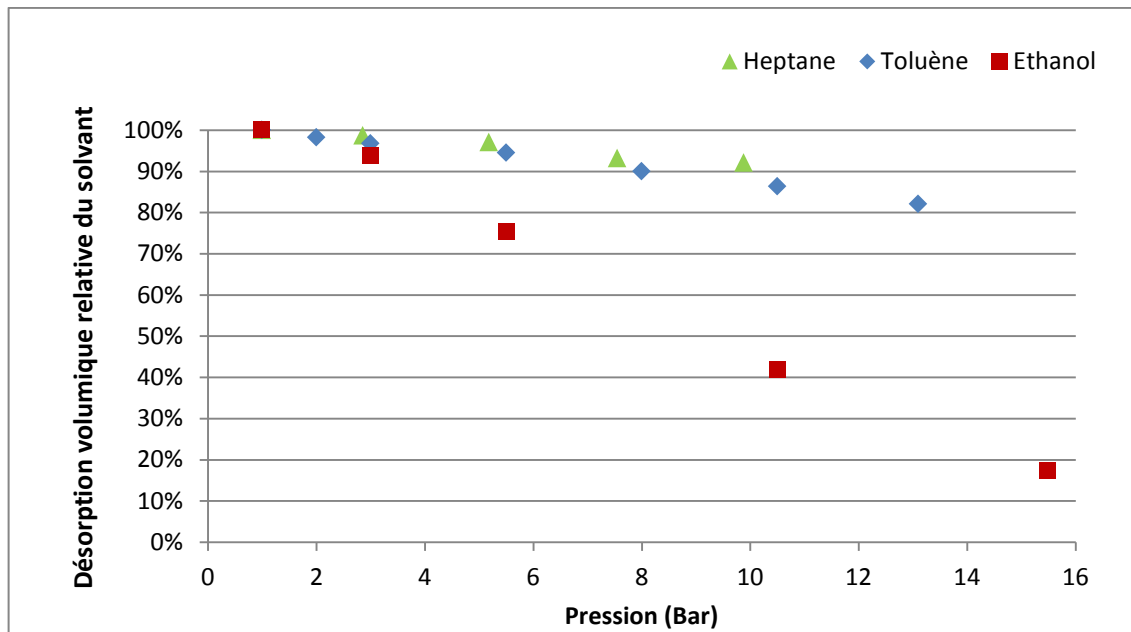


Figure B. 16 : Effet de la pression sur la désorption du solvant du PDMS dans l'appareil 1
à 20°C

Ainsi dans les conditions de pression offertes par l'appareil de sorption liquide sous pression uniaxiale (Appareil 1), il paraît clairement que la pression induit une diminution linéaire du gonflement dont l'ampleur est étroitement liée à l'affinité entre le solvant et le matériau membranaire.

Rappelons que dans ce cas, seul le polymère subit la pression, tandis que le solvant reste à pression atmosphérique : ces conditions sont donc analogues à celles appliquées à l'interface aval de la membrane lors d'une nanofiltration.

Les résultats obtenus dans cette section sont en effet insuffisants pour pouvoir interpréter les variations de gonflement avec la pression dans le contexte de la nanofiltration, et doivent être complétés par des résultats correspondant aux conditions régissant l'interface amont de la membrane.

III.2.2.Appareil de sorption liquide sous pression isobare contrôlée (Appareil 2)

Cette deuxième série d'expériences a été menée avec l'appareil 2, schématisé sur la Figure B. 9. Contrairement à l'appareil 1, ce dispositif permet d'appliquer une pression uniforme sur l'ensemble du système, le polymère et le solvant. La force dans ce cas étant appliquée par un piston, des valeurs de pressions plus élevées ont pu être atteintes, allant jusqu'à 100 bar.

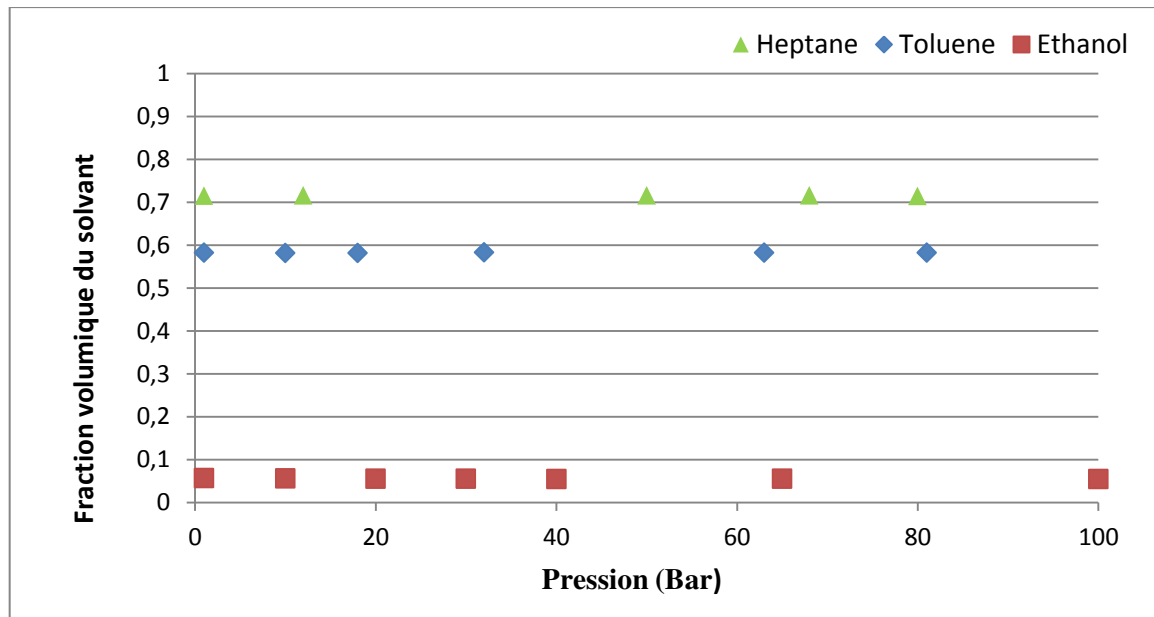


Figure B. 17 : Effet de la pression sur la fraction volumique du solvant sorbé dans le PDMS dans l'appareil 2 à 20°C

Les résultats représentés sur la Figure B. 17 obtenus avec l'éthanol, le toluène et l'heptane, montrent clairement l'absence d'un effet détectable de la pression sur l'équilibre de sorption: la quantité de solvant absorbé par le réseau PDMS est dans ce cas la même quelle que soit la pression du liquide entourant le polymère. Cette quantité est, à toute pression, la même que celle enregistrée à pression atmosphérique.

A première vue, ce résultat peut sembler surprenant. Jusque là il n'a pas encore été clairement mentionné dans la littérature que la pression pouvait ne pas avoir d'effet sur le gonflement des membranes polymères. Le résultat majeur le plus souvent présenté est celui de la diminution du gonflement en fonction de la pression, qui est aussi considéré comme étant l'effet le plus représentatif de la situation globale en nanofiltration.

Néanmoins, en regardant de plus près les résultats obtenus par Ham et al. [28] et en les comparant quantitativement aux autres résultats de la littérature, on constate qu'ils ne sont pas si différents de ceux qu'on a obtenus lors de cette deuxième série de mesures.

En effet, à une pression de 1500 bar et en considérant le système caoutchouc naturel-toluène, Ham et al. ont noté une diminution de 6 % du volume du polymère gonflé par rapport à son volume gonflé à pression atmosphérique. Une augmentation de l'ordre de 3 % a par contre été

obtenue avec le système néoprène-toluène. Isolés, ces résultats peuvent faire croire à un effet important de la pression sur le gonflement. Cependant il suffit de les comparer directement aux autres résultats pour constater que ces variations sont extrêmement faibles compte tenu des pressions élevées qui ont été appliquées (Tableau B. 4).

Ainsi, en comparant deux systèmes solvant- membrane assez analogues (fort gonflement) : le caoutchouc naturel –toluène pour Ham et le polyisoprène-toluène pour Gehman, on remarque qu'en appliquant une pression 10 fois plus grande que celle appliquée par Gehman, Ham obtient une diminution du volume du polymère 36 fois plus petite.

Tableau B. 4 : Tableau récapitulatif des résultats de l'effet de la pression sur le gonflement de différentes études

				Notre étude				
	Ham et al. [28] *		Gehman [29]	Tarleton et al. [3]	Appareil 1		Appareil2 *	
Pression (bar)	100		10 bar	10 bar	10 bar		80 bar	
Nature de la pression	uniforme		uniaxiale	uniaxiale	uniaxiale		Uniforme	
Membrane	Caoutchouc naturel	Néoprène	Polyisoprène	PDMS	PDMS		PDMS	
Solvant	Toluène	Toluène	Toluène	Heptane	Toluène	Heptane	Toluène	Heptane
% variation relative du volume du polymère gonflé	- 0,5 %	+ 0,3%	-18 %	-62,5 %	-37,6%	-30 %	- 0,4 %	- 0,08 %

** Ces deux études (Ham et al. et notre étude avec l'appareil 2) sont effectuées dans les mêmes conditions de pression : pression identique sur le solvant et le polymère, contrairement au reste des études dans lesquelles uniquement le polymère est sous pression*

Il semble évident que nos résultats obtenus avec le 2^{ème} appareil sont conformes à ceux obtenus par Ham et al, et que dans ce cas de figure, la pression ne semble avoir aucun effet sur le gonflement du polymère. Les petites variations ne dépassant pas les 0,5% sont de l'ordre de l'incertitude expérimentale. D'ailleurs dans l'étude de Ham le sens de la variation change en changeant de membrane, ce qui confirme qu'il s'agit plus d'une erreur expérimentale que d'un effet réel de la pression.

Ainsi lorsque la membrane et le solvant sont soumis à la même pression, le gonflement dépend uniquement de l'interaction membrane- solvant et ne varie pas en fonction de la pression appliquée. On notera que ces conditions de pression sont en effet analogues à celles observées au niveau de l'interface amont de la membrane, lors d'une expérience de nanofiltration.

III.2.3. Cellule de sorption liquide isobare à fenêtre transparente (Appareil 3)

Des expériences supplémentaires ont été menées avec un 3^{ème} dispositif (Figure B. 10) qui permet d'appliquer la même pression uniforme sur le solvant et sur le polymère, dans le but de visualiser les résultats obtenus avec l'appareil 2. Les mesures de gonflement avec l'appareil 2 étant effectuées par la méthode gravimétrique, la pression doit être relâchée avant de procéder à la mesure de la masse de l'échantillon. Comme cette opération prend quelques secondes, on pourrait penser qu'une (re)-sorption rapide du solvant par le polymère pourrait se produire et fausser la mesure, ce qui serait à l'origine du résultat obtenu postulant que la pression n'avait pas d'effet sur le gonflement. Le 3^{ème} appareil est en effet une cellule sous pression avec une fenêtre en quartz qui permet l'observation visuelle directe du processus de gonflement ainsi que enregistrement vidéo.

Comme schématisé sur la Figure B. 11 expliquant la procédure expérimentale adoptée, un échantillon sec a été initialement introduit dans la cellule et le solvant a été ensuite ajouté de manière à immerger tout l'échantillon. Une photographie prise juste après l'ajout du solvant et avant le gonflement du polymère a servi de référence pour les mesures. La hauteur initiale a été utilisée pour calculer la hauteur relative de chaque échantillon. La largeur était plus difficile à mesurer avec précision parce que la limite entre la face avant et le côté droit de la membrane n'était pas bien définie après gonflement. Les expériences ont été menées dans une large gamme de pression allant jusqu'à 60 bar. Une fois l'équilibre atteint à une pression donnée et les mesures relevées, la pression a été relâchée et l'échantillon laissé toute la nuit à pression atmosphérique. Le but de cette action est de vérifier si un phénomène d'hystérésis est

survenu par rapport à l'état de gonflement initial à pression atmosphérique avant l'application de la pression.

Les photographies présentées dans la Figure B. 18, montrent bien la prise de volume due au gonflement à pression atmosphérique (Figure B.18 a-b), mais aucune variation géométrique n'est décelée ensuite dans la gamme de pression étudiée (Figure B.18 c-e). Aucune compaction du polymère dans ces conditions de pression n'a été observée.

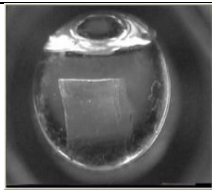
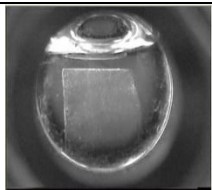
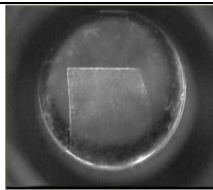
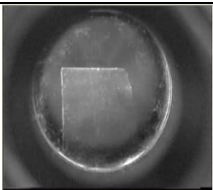
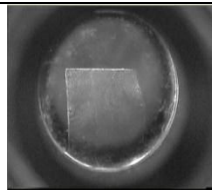
				
Hauteur initiale: 1	Hauteur relative: 1.155	Hauteur relative: 1.155	Hauteur relative: 1.148	Hauteur relative: 1.155
(a) Pression atmosphérique à t_{initial} , avant gonflement *	(b) Pression atmosphérique à l'équilibre de gonflement*	(c) 10 bar	(d) 37 bar	(e) 60 bar

Figure B. 18 : Photographies des membranes gonflées dans l'heptane sous différentes pressions dans la cellule de sorption liquide isobare à fenêtre transparente

* Il reste toujours un peu d'air sur les photographies a) et b) parce que la cellule n'a pas encore été mise sous pression.

L'augmentation relative de la hauteur du polymère après gonflement était de 15,5% avec une variation moyenne de moins de 1 % entre les différentes répétitions de l'expérience

Les photographies de la Figure B. 19, représentent l'échantillon gonflé à pression atmosphérique à l'état initial et après chaque pression. Ces photographies quasiment identiques montrent l'absence d'un phénomène d'hystérésis, aucun phénomène de compaction n'a pu ainsi être détecté.

Les photographies (d) et (e) montrent aussi qu'il n'y a pas de ré-sorption rapide du solvant après le relâchement de la pression, puisque la hauteur de l'échantillon mesurée, quand on laisse le système atteindre son équilibre de gonflement à pression atmosphérique, est la même que celle enregistrée au moment même du relâchement de la pression.

Les expériences ont été répétées avec différents échantillons PDMS, et les mêmes résultats ont été obtenus.

Ces résultats corroborent clairement ceux obtenus en utilisant la méthode gravimétrique avec l'appareil de sorption liquide sous pression isobare contrôlée (Appareil 2), ce qui confirme que l'équilibre de gonflement dans ce cas ne dépend pas de la valeur de la pression appliquée.

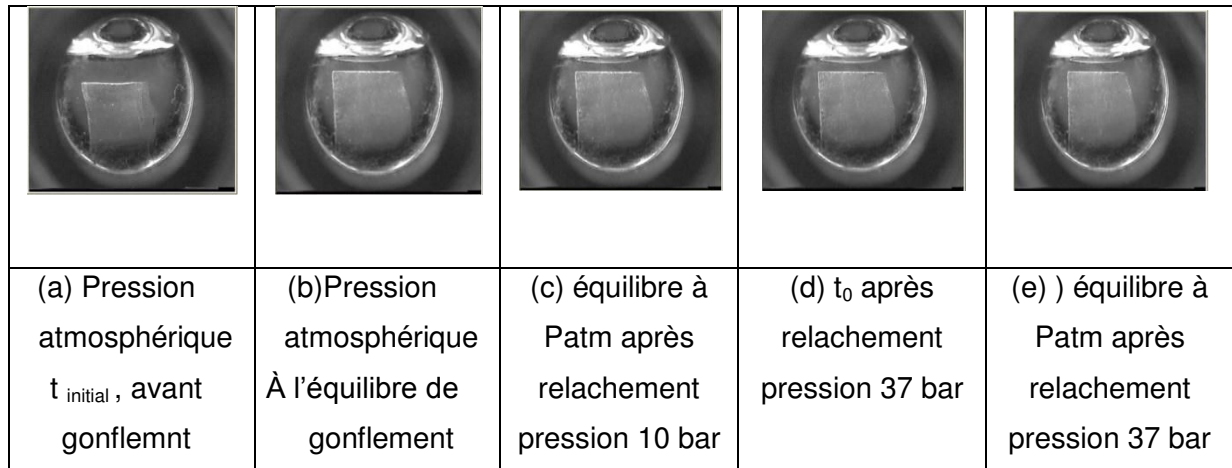


Figure B. 19 : Photographies des membranes gonflées dans l'heptane à pression atmosphérique à différents moments de l'expérience

III.3. Signification des résultats de gonflement dans le contexte de la nanofiltration

Le but initial de cette étude était de nous permettre d'expliquer la contradiction concernant l'effet de la pression sur le gonflement d'une part et sur les flux de perméation d'autre part.

En utilisant deux appareillages différents qui mimaient les deux interfaces amont et aval d'une membrane nous avons pu avoir une vue plus complète de l'effet que pouvait avoir la pression sur le gonflement

Comme nous avons pu le constater à travers les différents résultats, le rôle de la pression est très distinct dans les deux appareils.

- Dans l'appareil 1, la pression a été appliquée uniquement sur le polymère alors que le solvant est à pression atmosphérique. Cette situation est analogue à celle au niveau de l'interface aval de la membrane. En nanofiltration, La pression en aval de la cellule est égale à la pression du perméat, qui est généralement la pression atmosphérique, alors

que l'interface de la membrane voit la pression d'alimentation imposée (Figure B. 20). Dans ce cas, le gonflement de l'interface aval de la membrane diminue linéairement en fonction de la pression appliquée. En utilisant l'appareil 1, la fraction volumique locale du solvant au niveau de l'interface aval peut être ainsi calculée à chaque pression appliquée, comme le montre la courbe de la Figure B. 15.

- Dans l'appareil 2, les conditions de pression sont analogues à celles au niveau de l'interface amont de la membrane, où le solvant et le polymère sont soumis à la même pression (Figure B. 20). L'ampleur du gonflement à ce niveau là, ne dépend pas de la pression mais dépend uniquement des interactions polymère-solvant. Ainsi, les fractions volumiques respectives du solvant et du polymère à l'équilibre sont fixes, égales aux fractions à pression atmosphérique et peuvent être facilement déterminées indépendamment de la pression d'alimentation.

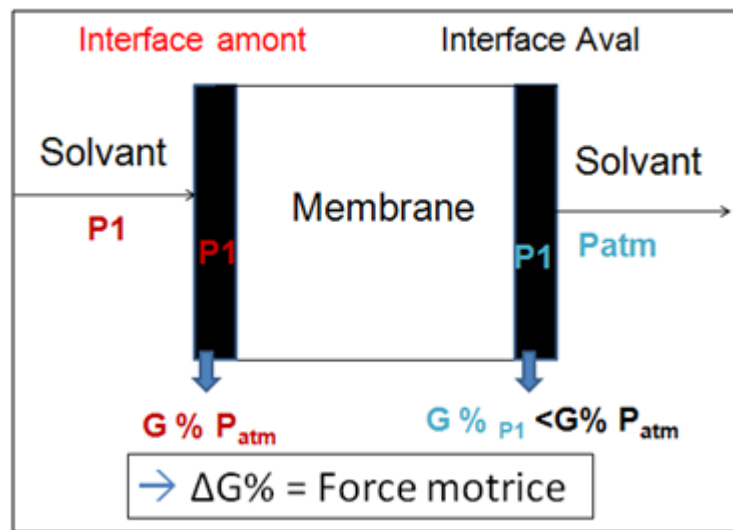


Figure B. 20 Explication des différentes pressions au niveau des interfaces de la membrane et les gonflements correspondants

En reliant les deux résultats, on peut conclure à l'existence d'un gradient de gonflement entre les deux faces de la membrane : la face amont où le gonflement est maximal toujours égal au gonflement à la pression atmosphérique et la face aval où le gonflement diminue en fonction de la pression (Figure B. 21). Ce gradient est à l'origine du transport du solvant à travers la membrane.

Ainsi plus la pression appliquée est grande, plus le gonflement en aval diminue et plus le gradient de gonflement entre les deux interfaces augmente ; ceci devrait se traduire expérimentalement par une augmentation de flux.

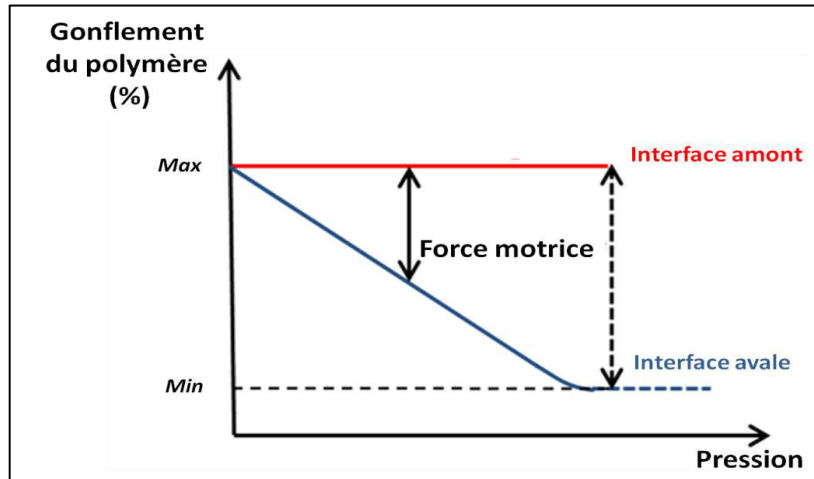


Figure B. 21 : Explication de la force motrice établie entre l'interface amont et l'interface aval de la membrane

Aucun paradoxe n'existe ainsi entre l'effet de la pression sur le gonflement et son effet sur le flux comme précédemment rapporté dans la littérature [3], [18]. La confusion relevée vient du fait qu'une seule interface de la membrane a été considérée, à savoir l'interface aval. Ce sont les résultats obtenus au niveau de cette interface qui ont été utilisés pour expliquer le processus global du transport du solvant en nanofiltration. Ainsi la pression n'a pas pour effet de diminuer le gonflement de la membrane mais d'augmenter la différence de gonflement entre les deux interfaces

Ces résultats nous permettent aussi, comme schématisé sur la Figure B. 21, de prévoir que le flux ne peut pas augmenter infiniment en fonction de la pression. Un flux maximum doit exister traduisant la force motrice maximale possible. Ceci se produit lorsque le gonflement aval de la membrane est à sa valeur minimale (schématisé en pointillés sur la Figure B. 21), donc lorsque le gradient est maximum entre les faces amont et aval de la membrane. Nos conclusions rejoignent bien celle de Paul et Ebra-Lima [14].

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette partie du travail, l'influence de la pression sur le gonflement d'un élastomère (PDMS) dans deux bons solvants (heptane et toluène) et un mauvais solvant (éthanol) a été examinée. Deux appareils distincts ont été conçus pour offrir des conditions expérimentales qui miment parfaitement les conditions amont et aval d'une expérience de nanofiltration.

Les résultats obtenus avec chaque appareil sont très cohérents et en accord avec les résultats de la littérature. La combinaison des différents résultats a permis de montrer qu'il n'existait aucun paradoxe quant à l'effet simultané de la pression sur le gonflement et sur les flux de perméation en nanofiltration, et ce pour une large gamme de gonflement allant de 5 % à 160 %.

En effet, cette étude a clairement établi que l'équilibre amont n'est pas modifié par la pression appliquée et qu'il est toujours égal à l'étendue du gonflement à pression atmosphérique. Cette mesure étant simple à recueillir, la concentration du solvant au niveau du côté amont de la membrane peut être précisément calculée.

Une nette influence de la pression sur l'équilibre de sorption du côté aval de la membrane a été néanmoins observée : le gonflement à l'interface aval diminue avec la pression, cette diminution est d'autant plus importante que l'affinité solvant-membrane est petite.

Ainsi l'augmentation de la pression n'induit pas une diminution du gonflement comme soutenue dans la littérature, mais une augmentation de la différence du gonflement entre les deux interfaces de la membrane, ce qui explique l'augmentation simultanée du flux de perméation. Cette différence de gonflement a été identifiée comme étant une force motrice potentielle pour le transport des solvants purs en nanofiltration.

En outre, le calcul du coefficient de diffusion de l'heptane dans le réseau polymère gonflé via l'étude de la cinétique de gonflement à pression atmosphérique a permis d'exclure l'hypothèse de l'apparition d'une structure pseudo-poreuse de la membrane à des taux de gonflement élevés. A deux taux de gonflement différents du polymère (1^{ère} et 2^{ème} demi-sorption), les coefficients de diffusion obtenus étaient très proches. S'il y avait réellement apparition de pseudo-pores, une valeur de D beaucoup plus grande aurait dû être obtenue pour la 2^{ème} demi sorption.

En plus ces valeurs étaient 15 fois plus faibles que le coefficient d'auto-diffusion du solvant, ce qui confirme que la couche active même gonflée reste dense et oppose un réseau polymère tortueux à la diffusion des molécules de solvant.

A ce stade de l'étude, les résultats obtenus nous ont donc permis de concilier l'effet de la pression sur le gonflement et son effet sur les flux ainsi que d'apporter des preuves expérimentales de l'absence d'un caractère poreux acquis par la membrane dense à des taux de gonflement élevés. Cet argument est pourtant celui avancé par la plupart des auteurs qui optent pour le modèle visqueux comme mécanisme de transport des solvants purs en nanofiltration organiques.

Cependant ces résultats de gonflement ne sont pas à eux seuls suffisants pour appréhender le mécanisme de transport en NFO dans sa globalité, puisqu'ils reflètent juste l'état thermodynamique à l'équilibre des faces amont et aval de la membrane.

Afin d'aller plus loin dans notre démarche compréhensive, il est indispensable d'effectuer des mesures de flux à travers des membranes PDMS, en utilisant les mêmes solvants dont le gonflement sous pression a été étudié.

La combinaison des résultats de gonflement et les résultats de perméation devrait nous donner les moyens d'étudier avec plus de rigueur le transport en NFO, car même si cette partie de l'étude nous a apporté quelques éléments de réponse, certaines questions se posent encore à ce stade :

Les résultats de gonflement obtenus dans des conditions similaires aux conditions de la nanofiltration sont –il suffisants pour trancher en faveur d'un mécanisme plutôt qu'un autre ?

Quels autres paramètres doivent être pris en compte pour une meilleure compréhension des phénomènes qui conditionnent et contrôlent le transport des liquides purs ?

Dans le cas de mélanges organiques, les mêmes règles de transport s'appliquent-elles au soluté, en particulier dans le cas d'un gonflement important du réseau dense ?

Références Bibliographiques

- [1] A. M. Bueche, « The curing of silicone rubber with benzoyl peroxide », *J. Polym. Sci.*, vol. 15, n° 79, p. 105–120, 1955.
- [2] S. Malone, C. Vosburgh, et C. Cohen, « Validity of the Swelling Method for the Determination of the Interaction Parameter », *Polymer*, vol. 34, n° 24, p. 5149-5153, 1993.
- [3] E. S. Tarleton, J. P. Robinson, S. J. Smith, et J. J. W. Na, « New experimental measurements of solvent induced swelling in nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 261, n° 1-2, p. 129-135, 2005.
- [4] Y. J.S, K. S.J, et C. J.S, « Swelling equilibria of mixed solvent/polydimethylsiloxane systems », *J Chem Eng Data*, vol. 44, p. 16–22, 1999.
- [5] E. Favre, P. Schaetzel, Q. Nguyen, R. Clement, et J. Neel, « Sorption, Diffusion and Vapor Permeation of Various Penetrants Through Dense Poly(dimethylsiloxane) Membranes - a Transport Analysis », *J. Membr. Sci.*, vol. 92, n° 2, p. 169-184, 1994.
- [6] J. T. Scarpello, D. Nair, L. M. Freitas dos Santos, L. S. White, et A. G. Livingston, « The separation of homogeneous organometallic catalysts using solvent resistant nanofiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 203, n° 1-2, p. 71-85, 2002.
- [7] N. Stafie, D. . Stamatialis, et M. Wessling, « Insight into the transport of hexane–solute systems through tailor-made composite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 228, n° 1, p. 103-116, 2004.
- [8] D. Bhanushali, S. Kloos, C. Kurth, et D. Bhattacharyya, « Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling », *J. Membr. Sci.*, vol. 189, n° 1, p. 1-21, 2001.
- [9] D. R. Machado, D. Hasson, et R. Semiat, « Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes: Part II. Transport model », *J. Membr. Sci.*, vol. 166, n° 1, p. 63-69, 2000.
- [10] J. P. Robinson, E. S. Tarleton, C. R. Millington, et A. Nijmeijer, « Evidence for swelling-induced pore structure in dense PDMS nanofiltration membranes », *FILTRATION*, vol. 4, p. 50-56, 2004.

- [11] L. E. M. Gevers, G. Meyen, K. De Smet, P. Van De Velde, F. Du Prez, I. F. J. Vankelecom, et P. A. Jacobs, « Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solutes through dense silicone membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 274, n° 1-2, p. 173-182, 2006.
- [12] J. G. Wijmans et R. W. Baker, « The solution-diffusion model: a review », *J. Membr. Sci.*, vol. 107, n° 1-2, p. 1-21, 1995.
- [13] D. Bhanushali et D. Bhattacharyya, « Advances in Solvent-Resistant Nanofiltration Membranes », *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 984, n° 1, p. 159-177, 2003.
- [14] D. R. Paul et O. M. Ebra-Lima, « Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 14, n° 9, p. 2201-2224, 1970.
- [15] E. Florian, M. Modesti, et M. Ulbricht, « Preparation and Characterization of Novel Solvent-Resistant Nanofiltration Composite Membranes Based on Crosslinked Polyurethanes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 14, p. 4891-4899, 2007.
- [16] S. Basu, M. Maes, A. Cano-Odena, L. Alaerts, D. E. De Vos, et I. F. J. Vankelecom, « Solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes based on metal-organic frameworks », *J. Membr. Sci.*, vol. 344, n° 1-2, p. 190-198, 2009.
- [17] A. M. M. Pereira, M. C. Lopes, J. M. K. Timmer, et J. T. F. Keurentjes, « Solvent sorption measurements in polymeric membranes with ATR-IR spectroscopy », *J. Membr. Sci.*, vol. 260, n° 1-2, p. 174-180, 2005.
- [18] E. S. Tarleton, J. P. Robinson, et M. Salman, « Solvent-induced swelling of membranes -- Measurements and influence in nanofiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 280, n° 1-2, p. 442-451, 2006.
- [19] W. J. Adam, B. Luke, et P. Meares, « The separation of mixtures of organic liquids by hyperfiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 13, n° 2, p. 127-149, 1983.
- [20] S. Darvishmanesh, J. Degreve, et B. Van der Bruggen, « Performance of Solvent-Pretreated Polyimide Nanofiltration Membranes for Separation of Dissolved Dyes from Toluene », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n° 19, p. 9330-9338, 2010.
- [21] D. R. Machado, D. Hasson, et R. Semiat, « Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux », *J. Membr. Sci.*, vol. 163, n° 1, p. 93-102, 1999.

- [22] J. P. Robinson, E. S. Tarleton, C. R. Millington, et A. Nijmeijer, « Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 230, n° 1-2, p. 29-37, 2004.
- [23] J. A. Whu, B. C. Baltzis, et K. K. Sirkar, « Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions », *J. Membr. Sci.*, vol. 170, n° 2, p. 159-172, 2000.
- [24] D. Bhanushali, S. Kloos, et D. Bhattacharyya, « Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solvent coupling », *J. Membr. Sci.*, vol. 208, n° 1-2, p. 343-359, 2002.
- [25] E. S. Tarleton, J. P. Robinson, C. R. Millington, A. Nijmeijer, et M. L. Taylor, « The influence of polarity on flux and rejection behaviour in solvent resistant nanofiltration—Experimental observations », *J. Membr. Sci.*, vol. 278, n° 1-2, p. 318-327, 2006.
- [26] J. L. C. Santos, P. de Beukelaar, I. F. J. Vankelecom, S. Velizarov, et J. G. Crespo, « Effect of solute geometry and orientation on the rejection of uncharged compounds by nanofiltration », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 50, n° 1, p. 122-131, 2006.
- [27] A. Grekhov, A. Belogorlov, A. Yushkin, et A. Volkov, « New express dynamic technique for liquid permeation measurements in a wide range of trans-membrane pressures », *J. Membr. Sci.*, vol. 390-391, p. 160-163, 2012.
- [28] J. S. Ham, M. C. Bolen, et J. K. Hughes, « The Use of High Pressure to Study Polymer-Solvent Interaction », *J. Polym. Sci.*, vol. 57, p. 25-40, 1962.
- [29] S. . Gehman, « Molecular Weight Distribution of Network Chains and Swelling Pressure of Vulcanizate », *Rubber Chem. Technolgy*, vol. 40, p. 532-543, 1967.
- [30] D. R. Paul et O. M. Ebra-Lima, « The mechanism of liquid transport through swollen polymer membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 15, n° 9, p. 2199-2210, 1971.
- [31] D. R. Paul, J. . Paciotti, et O. M. Ebra-Lima, « Hydraulic permeation of liquids through swollen polymeric networks. II. Liquid mixtures », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, p. 1837-1845, 1975.
- [32] C. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd Revised edition. CRC Press Inc, 2007.
- [33] A. F. M. Barton, « Solubility parameters », *Chem. Rev.*, vol. 75, n° 6, p. 731-753, 1975.

- [34] J. P. Cohen-Addad, M. Domard, G. Lorentz, et J. Herz, « Polymeric gels. NMR study of elementary chain swelling. Effect of trapped topological constraints », *J. Physique*, vol. 45, p. 575-586, 1984.
- [35] S. Candau, A. Peters, et J. Herz, « Experimental evidence of trapped chain entanglements: their influence on macroscopic behaviour of networks », *Polymer*, vol. 22, p. 1504-1510, 1981.
- [36] E. Favre, « Swelling of crosslinked polydimethylsiloxane networks by pure solvents: Influence of temperature », *Eur. Polym. J.*, vol. 32, n° 10, p. 1183-1188, 1996.
- [37] N. Follain, J.-M. Valleton, L. Lebrun, B. Alexandre, P. Schaetzel, M. Metayer, et S. Marais, « Simulation of kinetic curves in mass transfer phenomena for a concentration-dependent diffusion coefficient in polymer membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 349, n° 1-2, p. 195-207, 2010.
- [38] G. van Zee et J. De Graauw, « Determination of the diffusivity in elastomer solutions by batch sorption studies from a dilute liquid phase », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, n° 2, p. 347-353, 1997.
- [39] M. Iwahashi, Y. Yamaguchi, Y. Ogura, et Suzuki Masao, « Dynamical Structures of Normal Alkanes, Alcohols, and Fatty Acids in the Liquid State as Determined by Viscosity, Self-Diffusion Coefficient, Infrared Spectra, and ¹³C NMR Spin-Lattice Relaxation Time Measurements », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 63, n° 8, p. 2154-2158, 1990.

Partie C : Etude du transport sélectif
en nanofiltration organique des
solvants et des solutés à travers des
membranes denses en
polydiméthylsiloxane

Rien n'est à craindre, tout est à comprendre.

(Marie Curie)

INTRODUCTION

L'étude des performances des membranes polymères pour des systèmes non aqueux n'est pas du tout récente. Sourirajan et al.[1] ont démontré depuis les années 60, la possibilité d'utiliser des membranes d'osmose inverse pour la séparation de mélanges organiques.

Plusieurs recherches ont été depuis menées par Paul dans les années 70 [2], [3], [4] puis par Adam [5] dans les années 80 sur ce qui était alors appelé "hyperfiltration."

Mais ce n'est que depuis une vingtaine d'années que la nanofiltration organique a émergé comme un procédé de séparation à part entière connu sous ce nom. Beaucoup de progrès ont été certes réalisés depuis dans ce domaine, mais il n'en reste pas moins que le développement de la nanofiltration en milieu organique est plus lent qu'en milieu aqueux, à cause d'un mécanisme de transport mal compris qui fait encore débat, et l'impossibilité de transposer les résultats de NFO d'un système à un autre.

Contrairement à la pervaporation, à l'osmose inverse ou encore à la perméation gazeuse, il n'existe toujours pas de modèle global décrivant le transport en nanofiltration organique. Cette difficulté de trouver un mécanisme qui fasse l'unanimité trouve ses origines dans le nombre important d'interactions à considérer en milieu organique (membrane-solvant-soluté) ainsi que dans la structure complexe et souvent méconnue des membranes polymères utilisées.

Dès lors que des membranes denses sont utilisées pour la séparation de mélanges organiques, on peut s'attendre à trouver dans la littérature un certain accord quant au mécanisme de transport à adopter, puisque de telles membranes ont été largement étudiées pour la séparation des gaz et des liquides.

Cependant la réalité est tout autre. Actuellement deux grands courants s'affrontent. D'un côté il y a certains auteurs qui défendent l'idée selon laquelle la séparation se fait au niveau moléculaire via un mécanisme de solution-diffusion, et de l'autre côté d'autres qui pensent que la perméation est plutôt régie par le transport visqueux selon le modèle poreux.

Face à une telle opposition dans les avis qui proposent deux modèles complètement différents, on se trouve confronté à plusieurs questionnements :

Le transport des liquides organiques dans des membranes denses peut-il être régi par un mécanisme autre que la solution-diffusion ?

La sorption importante d'un solvant dans une couche de polymère dense rend-elle celle-ci poreuse lorsque l'on passe en régime de perméation ?

Parmi les nombreuses interactions à considérer en milieu organique, y en t-il une ou plusieurs qui seraient déterminantes pour le transport ?

Dans le dernier volet de ce mémoire, nous avons essayé de répondre à ces questions afin de pouvoir éclairer le débat toujours en cours, dans le cas des membranes de NFO à peau dense.

La première partie sera consacrée à l'étude de la perméation d'un ensemble de solvants organiques à travers une membrane composite à base de PDMS (PERVAPTM 4060). Une démarche originale combinant les résultats de sorption obtenus dans le volet précédent aux résultats de perméation obtenus dans cette partie, sera adoptée pour une meilleure compréhension du mécanisme de transport des solvants organiques.

Dans la deuxième partie, qui traitera le transport d'une série de colorants et d'alcane linéaires dans une large gamme de solvants, nous essayerons de comprendre au mieux le comportement de perméation des solutés en milieu organique.

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Choix du PDMS comme matériau membranaire

Dans cette partie de l'étude, nous avons choisi le polydiméthylsiloxane comme matériau membranaire pour deux raisons principales :

- Dans un esprit de continuité puisque le même matériau a été antérieurement utilisé lors de l'étude de l'effet de la pression sur la sorption (Partie B).
- Les performances prouvées du PDMS en NFO qui en font un cas d'étude classique.

En NFO, les membranes à base de PDMS sont de loin les membranes les plus étudiées pour la compréhension des mécanismes de transfert [6], [7], [8], [9].

Plusieurs applications mettant en jeu ce type de membrane ont été déjà développées. Dans les années 80 déjà, l'entreprise japonaise Nitto Denko fut la première à utiliser une membrane composite PDMS /PI pour la séparation d'un mélange polyéthylène glycol/ Ethanol via un procédé de nanofiltration [10]. Les applications des membranes à base de PDMS ont depuis évolué dans divers domaines comme le traitement des huiles comestibles [11] ou encore le raffinage du pétrole [12].

I.2. Base théorique pour l'étude du transport en nanofiltration organique

Nous nous proposons dans cette partie de présenter les modèles principaux qui servent de base à l'étude du mécanisme de transfert en NFO, à savoir le modèle de solution-diffusion, le modèle de transport poreux et le modèle de Spiegler–Kedem–Katchalsky.

I.2.1. Modèle de solution- diffusion

Le modèle de Solution-Diffusion (S-D) a été développé dans les années 60 par Lonsdale et al. [85] et révisé plus tard par Wijmans et Baker [14].

Il stipule, comme schématisé sur la Figure C. 1, que le mécanisme de transport des fluides dans un film polymère dense dénué de pores se décompose en trois étapes essentielles : la sorption, la diffusion et la désorption.

Lorsqu'une membrane est mise en contact avec un milieu ayant une concentration constante en une substance donnée, il se produit un phénomène de sorption qui se poursuit jusqu'à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est très variable selon le couple pénétrant-

polymère. De ce fait les isothermes de sorption sont très différentes d'un polymère à un autre et peuvent suivre plusieurs modèles (Henry, Langmuir, Dual mode, Flory-Huggins, BET ...)

Vient ensuite l'étape de la diffusion des molécules à travers la membrane qui peut être expliquée par différents types de modèles (les modèles de diffusion moléculaires, le modèle du volume libre).

Le transfert est enfin achevé par la désorption des molécules au niveau de la face aval de la membrane.

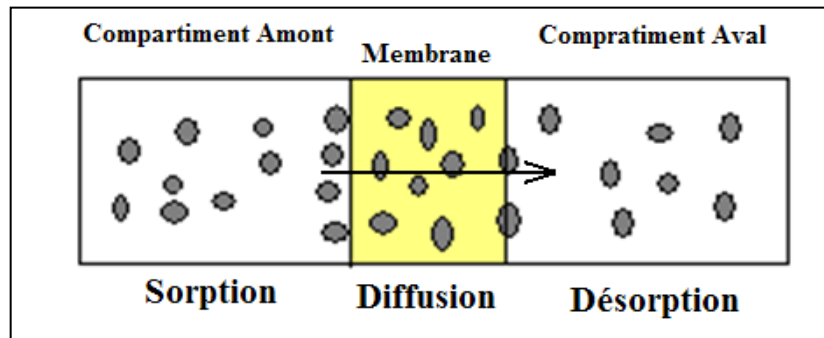


Figure C. 1: Principe du mécanisme de solution-diffusion

La séparation se faisant à l'échelle moléculaire, la membrane représente ainsi un acteur actif dans la séparation. L'affinité entre celle-ci et les différentes espèces à séparer serait donc un paramètre d'une grande importance.

Le point de départ pour la description mathématique du mécanisme de solution-diffusion est basé sur des considérations thermodynamiques. Le flux de matière de l'espèce i est ainsi relié à son potentiel chimique μ_i par la relation :

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (C-1)$$

où
$$d\mu_i = RT d\ln(\gamma_i C_i) + v_i dP \quad (C-2)$$

avec $\frac{d\mu_i}{dx}$: gradient du potentiel chimique du composé i

L_i : coefficient de proportionnalité

γ_i : coefficient d'activité du composé i

C_i : concentration molaire du composé i (mol/mol)

P : pression

et v_i : volume molaire du composé i

Dans le modèle de solution-diffusion, les hypothèses suivantes sont avancées :

- La membrane considérée présente une couche active dense et homogène
- Il n'y a pas de couplage solvant-soluté, les deux espèces diffusent indépendamment l'une de l'autre sous l'effet de leur propre gradient de potentiel chimique.
- La pression, comme schématisée sur la Figure C. 2, est uniforme à travers la membrane, le terme $v_i dP$ de Eq.(C- 2) peut donc être éliminé et le potentiel chimique à travers la membrane est ainsi exprimé uniquement en fonction du gradient de concentration

En supposant que le système membrane-solvant est thermodynamiquement idéal, la combinaison des Eq.(C- 1) et Eq.(C- 2) nous permet donc d'exprimer le flux par la relation (C- 3) qui n'est autre que la loi de Fick :

$$J_i = \frac{-RTL_i}{C_i} \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (C-3)$$

L'intégration de Eq.(C- 3) sur toute l'épaisseur de la membrane nous donne ainsi la relation suivante :

$$J_i = \frac{D_i (C_{i0} - C_{il})}{e} \quad (C-4)$$

où D_i : coefficient de diffusion équivalent à $\frac{RTL_i}{C_i}$

C_{i0} : concentration de l'espèce i au niveau de l'interface amont de la membrane

C_{il} : concentration de l'espèce i au niveau de l'interface aval de la membrane

e : épaisseur de la couche active de membrane

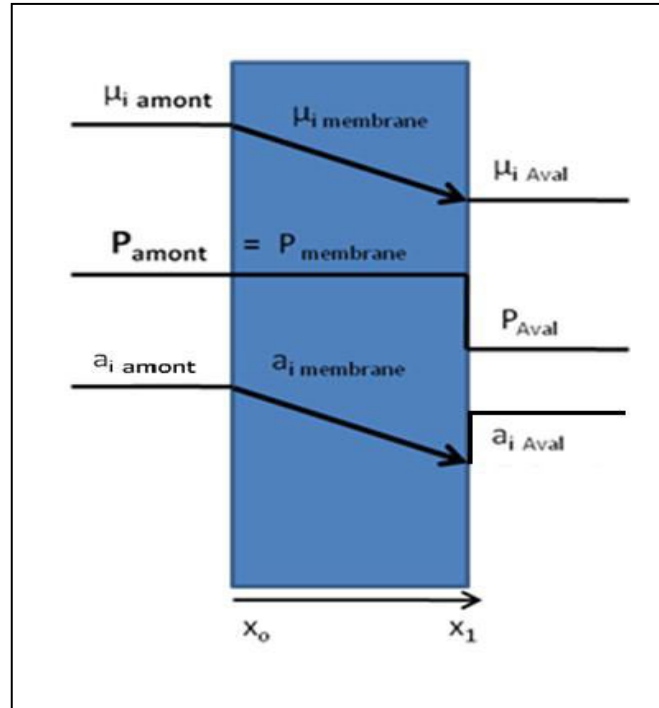


Figure C. 2: Modèle de solution-diffusion

Quelques années après le développement du modèle original, une version modifiée connue sous le nom du modèle de solution-diffusion avec imperfection a été introduite par Sherwood et al. [15]. Ce modèle modifié qui prend en considération en plus du flux diffusif l'apport du flux convectif dans le transport, a été présenté de manière simplifiée par Mason et Lonsdale [16] selon l'équation suivante :

$$J_i = \frac{C_{iM} D_{iM} V_i}{RTe} (\Delta P - \Delta \pi) + \frac{C_{iM} B_0}{\eta e} \quad (C-5)$$

avec B_0 : perméabilité spécifique de la membrane (m^2)

C_{iM} : concentration du solvant i dans la membrane ($mol\ m^{-3}$)

D_{iM} : coefficient de diffusion du solvant dans la membrane ($m^2\ s^{-1}$)

η : viscosité du solvant ($Pa\ s$)

Plus tard, Wijmans et Baker [14] ont aussi révisé le modèle de solution-diffusion et ont développé une expression prenant en considération la nature du soluté et ses interactions avec la membrane ;

$$J_i = \frac{D_i K_i}{e} \left[C_{ia} - C_{ip} \exp\left(\frac{-v_i \Delta P}{RT}\right) \right] \quad (C-6)$$

avec C_{ia} : concentration de l'alimentation en soluté ;

- C_{ip} : concentration du perméat en soluté ;
 v_i : volume molaire du soluté à l'état liquide (condensé)
 D_i : coefficient de diffusion du soluté dans la membrane ;
 K_i : coefficient de partage du soluté entre la membrane et la solution ;
 e : épaisseur de la membrane.

Dans leur étude, ils évoquent une zone de transition entre le mécanisme de solution-diffusion et le mécanisme du transport poreux dans les membranes dotées de très petits pores ayant des diamètres de l'ordre de 5 à 10 Å. Selon ces auteurs la différence entre les deux mécanismes, résiderait dans le caractère permanent des pores. Si dans les membranes poreuses, les pores occupent un volume fixe, dans les membranes denses, ils seraient fluctuants dans le temps et dans l'espace.

I.2.2. Modèle du transport poreux (pore-flow)

Le modèle du transport poreux est utilisé dès lors qu'une membrane dotée de pores permanents est considérée. Dans ce modèle on suppose que les concentrations du solvant et du soluté à travers la membrane sont constantes (Figure C. 3). Le potentiel chimique peut être ainsi exprimé uniquement en fonction du gradient pression. La combinaison des Eq. (C- 2) et Eq.(C- 3) nous permet donc d'exprimer le flux selon la relation qui suit

$$J_i = -L_i v_i \frac{dP}{dx} \quad (C-7)$$

Une fois intégrée sur toute l'épaisseur de la membrane, cette équation nous donne la loi de Darcy :

$$J_i = k \frac{P_0 - P_l}{l} \quad (C-8)$$

avec $k = L_i v_i$ Coefficient de Darcy

Contrairement au mécanisme de solution-diffusion où une loi unique peut être utilisée pour décrire le transport de matière dans toutes les membranes denses, la description du transport dans les membranes poreuses semble nécessiter l'emploi plusieurs lois spécifiques qui varient en fonction de la nature des pores.

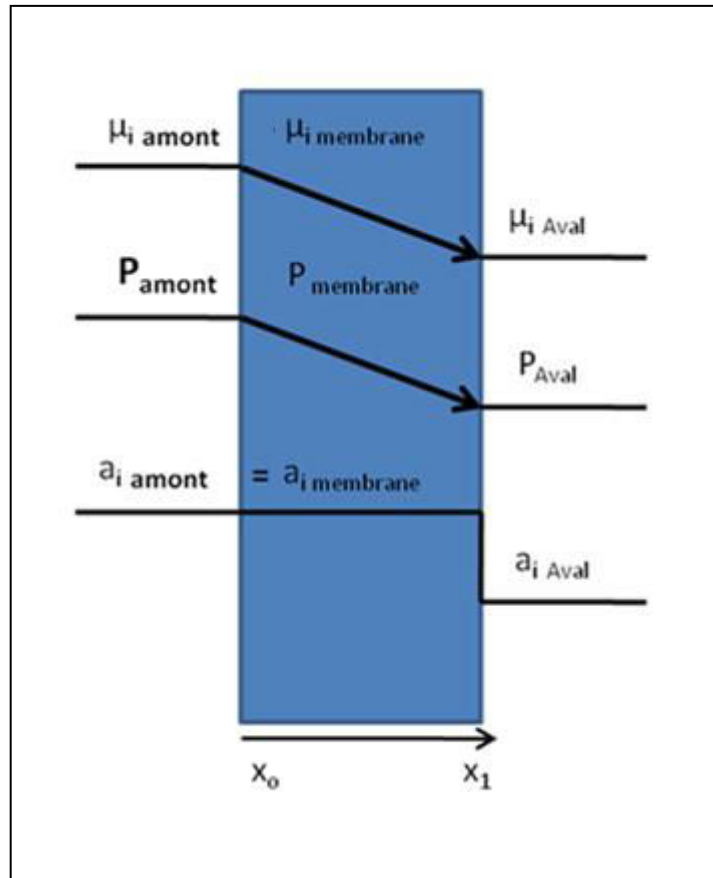


Figure C. 3: Modèle du transport poreux

La loi la plus fréquemment utilisée pour décrire le mécanisme de transport dans les membranes poreuses (ex. ultrafiltration) est celle de Hagen-Poiseuille, dans laquelle la membrane est supposée être composée de pores plus ou moins cylindriques.

$$J_i = \frac{d_{\text{pore}}^2 \cdot \varepsilon \Delta P}{32 \cdot \eta \cdot \tau \cdot l} \quad (\text{C-9})$$

avec d : diamètre des pores (m)

ε : porosité de la couche active(-)

τ : facteur de tortuosité du pore (-)

η : viscosité du solvant (Pa.s)

1.2.3. Modèle de Spiegler–Kedem–Katchalsky

Contrairement aux deux modèles précédemment décrits qui sont des modèles mécanistiques, le modèle de Spiegler-Kedem-Katchalsky est un modèle phénoménologique dans lequel la membrane est considérée comme une « boîte noire ». Dans ce modèle le flux du solvant et le flux du soluté sont exprimés séparément, et les phénomènes de couplage

solvant-soluté sont pris en considération [17]. Les flux du solvant J_{slvt} et du soluté $J_{slté}$ sont exprimés séparément comme suit :

$$J_{slvt} = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (C-10)$$

$$J_{slté} = P_s(C_m - C_p) + J_v(1 - \sigma)C_s \quad (C-11)$$

avec : L_p : perméabilité de la membrane au solvant (m/s)

σ : coefficient de réflexion du soluté(-)

$\Delta \pi$: pression osmotique (Pa)

P_s : perméabilité du soluté (m/s)

C_m : concentration du soluté à la surface de la membrane (kg/m³)

C_p : concentration du soluté dans le perméat (kg/m³)

C_s : concentration moyenne en soluté de part et d'autre de la membrane (kg/m³)

Le transport du soluté est exprimé par deux termes. Le premier terme de l'Eq.(C-11) représente la diffusion tandis que le deuxième terme représente la contribution de la convection dans le mécanisme du transport.

I.3. Revue des études de transport en nanofiltration organique

I.3.1. Transport des solvants purs

Sourirajan et al.[1] furent les premiers à avoir étudié en 1964 les performances d'une membrane en acétate de cellulose dans la séparation de mélanges organiques binaires (n-heptane, p-xylène, éthanol). Ils ont réussi à mettre en évidence le transport préférentiel des composés en fonction de leur affinité avec la membrane. L'éthanol était donc le solvant préférentiellement transporté à travers la membrane d'acétate de cellulose, mais une fois que la membrane originale a été recouverte d'une couche plus hydrophobe, les auteurs ont vu cette tendance s'inverser.

D'autres travaux ont suivi, menés notamment par Paul et al. qui ont réalisé dans les années 70 des expériences dans des conditions expérimentales analogues à celles qui caractérisent la nanofiltration organique.

En étudiant la perméation de plusieurs solvants purs à travers des membranes en caoutchouc naturel faiblement réticulées, ils ont établi un modèle de transport pour les élastomères gonflés [2]. Ils ont montré pour la première fois que le mécanisme solution-diffusion était également applicable à des films polymères fortement gonflés. Les auteurs ont conclu que la pression appliquée induisait un gradient de concentration qui était à l'origine du flux de perméation. Lors d'une étude ultérieure [3], ils ont expérimentalement prouvé l'existence de ce gradient de concentration en utilisant une membrane composée de plusieurs films superposés et en analysant la concentration au niveau de chaque film.

Les mêmes conclusions quant à l'application du mécanisme de solution-diffusion dans le transport des mélanges organiques ont été avancées par Adam et al. [5] (1983) qui avaient étudié la séparation d'un mélange toluène / n-heptane à travers une membrane asymétrique en polyacrylonitrile ainsi que d'un mélange méthanol/ isobutanol à travers une membrane homogène en cellulose.

Plusieurs études ont depuis mené à la même conclusion. White [18] (2002) a utilisé un modèle simple de solution-diffusion pour modéliser le transport du toluène à travers des membranes en polyimide dont le gonflement ne dépassait pas les 15%.

Vankelecom et al. [19] (2004) ont comparé le transport du méthanol et du 2-propanol (IPA) à travers deux membranes à base de PDMS : une membrane dense homogène ainsi qu'une membrane composite commerciale (MPF-55). Les auteurs ont caractérisé la membrane MPF-50 et ont confirmé le caractère dense de la couche active via des observations de la surface par spectrométrie photoélectronique X (XPS), ainsi qu'à travers des expériences de pervaporation du méthanol.

Ils ont conclu que la relation apparente entre les flux des solvants et la viscosité ne signifiait pas nécessairement qu'il était correct d'appliquer le modèle visqueux et d'assumer la présence de pores.

Dans une publication plus récente datant de 2013 et en étudiant le comportement de perméation d'une membrane en polyimide (STARMEM240TM), Hesse et al.[20] ont proposé un modèle prédictif basé sur l'approche de Maxwell-Stefan. En confrontant les flux prédits aux flux expérimentaux, ils ont aussi conclu à l'applicabilité du modèle de solution-diffusion. Le même modèle a été récemment utilisé lors d'une étude menée par Ogieglo et al.[21] dans laquelle le gonflement des membranes en PDMS dans l'hexane a été suivi sous pression par ellipsométrie spectroscopique. Les auteurs ont rapporté un excellent accord entre leurs résultats expérimentaux et les résultats théoriques prévus par le modèle de solution-diffusion.

De façon contradictoire à ces auteurs qui prônent le modèle de solution-diffusion comme mécanisme de transport des solvants en nanofiltration organique, se positionne un autre groupe de chercheurs qui recommande un autre mécanisme de transport totalement différent, à savoir le mécanisme de transport visqueux.

Dans ce groupe, deux sous groupes se distinguent : ceux qui considèrent les membranes de nanofiltration organiques comme des membranes initialement poreuses, et ceux qui évoquent un caractère pseudo- poreux qu'acquiert une membrane initialement dense sous l'effet d'un gonflement élevé dans le solvant.

Parmi ceux qui admettent un caractère poreux original de la membrane, on trouve Whu et al.[22] (2000) qui ont utilisé le modèle du transport visqueux (pore-flow) pour expliquer la perméation de deux colorants dissouts dans le méthanol (le Safranin O et le Brilliant Blue R) à travers une série de membranes commercialisées par KOCH : deux membranes hydrophobes (MPF-50 et MPF-60) et une membrane hydrophile (MPF-44). Les membranes ont été présentées comme étant initialement poreuses, et la membrane MPF-50 (à base de PDMS) a même été désignée comme étant celle dotée des pores les plus larges parmi les 3 membranes.

Machado et al [23] (2000) ont, quant à eux, étudié le transport d'une large gamme de solvants organiques (polaires et apolaires) à travers une membrane à base de PDMS (MPF-50, KOCH) qu'ils ont présenté comme une membrane poreuse.

Ils ont jugé que le modèle de Hagen-poiseuille qui est souvent utilisé pour la nanofiltration en milieu aqueux ne semble pas suffisant pour décrire les performances des membranes en nanofiltration organique. En effet ce modèle ne prend en considération aucun paramètre d'interaction, le seul paramètre relatif au solvant étant la viscosité.

C'est ainsi qu'ils ont proposé de subdiviser la membrane en trois couches de porosités différentes et donc de résistances à l'écoulement différentes : la surface active de NF, la sous-couche de type UF et le support microporeux.

$$J_i = \frac{\Delta P}{\Phi[(\gamma_c - \gamma_s) + f_1\mu] + f_2\mu} \quad (C-12)$$

avec f_1 et f_2 : paramètres caractérisant respectivement les couches NF et UF (porosité)

γ_c : tension de surface critique de la membrane

γ_s : tension superficielle du solvant

μ : viscosité du solvant

et Φ : paramètre relatif au solvant

Outre la viscosité du solvant, cette relation prend en considération un autre paramètre important qui est la différence de la tension de surface entre la membrane et le solvant. Elle stipule en effet que durant la perméation le solvant est confronté à une « résistance de surface » supplémentaire causée par la différence entre sa polarité et celle de la surface membranaire.

Néanmoins, dans l'un de leurs travaux, Yang et al.[24] ont étudié la séparation d'un mélange eau-méthanol à travers une membrane hydrophile (MPF-44) et ont clairement montré que ce modèle ne s'appliquait pas à toutes les membranes et qu'il semblait limité aux membranes hydrophobes.

Un autre inconvénient lié à ce modèle réside dans le fait que le paramètre Φ est un paramètre empirique qui regroupe différentes caractéristiques de la membrane (porosité, tortuosité, épaisseur), et qui doit être expérimentalement déterminé pour chaque combinaison membrane-solvant.

Pour d'autres auteurs, qui modélisent aussi le transport avec le modèle visqueux, les membranes ne sont pas initialement poreuses mais acquièrent ce caractère sous l'effet d'un solvant qui les gonflerait au point de créer des pseudo-pores.

Robinson et al. [6] (2006) ont modélisé la séparation d'un ensemble de n-alcanes, d'iso-alcanes et d'alcanes cycliques à travers une membrane composite PDMS-PAN (GKSS) avec l'équation de Hagen Poiseuille. Le caractère dense de la couche active de la membrane a été confirmé par une sélectivité au mélange N_2/O_2 égale à 2,2, valeur correspondant bien au PDMS.

Pour la série d'alcanes étudiée, les courbes représentant le flux du solvant en fonction du rapport $\left(\frac{\text{pression}}{\text{viscosité}} \right)$ étaient linéaires. Cependant la pente de ces droites, qui n'est autre que $\frac{d_{\text{pore}}^2 \cdot \varepsilon}{32 \cdot l \cdot \tau}$, variait d'un ensemble d'alcanes à un autre. Ce changement a été expliqué par le variation des diamètres des pores sous l'effet du gonflement. Selon les auteurs un taux de gonflement élevé conduit à une augmentation du volume libre du matériau ce qui favoriserait le transport convectif, via la formation de pseudo-pores.

Tarleton et al. [25] (2004) considèrent les membranes PDMS denses dans leur état hautement gonflé comme des membranes poreuses avec des diamètres de pores de l'ordre de 1-1,5 nm. Ils expliquent par exemple les taux de rejets quasi nuls du diphenylanthracène dissout dans l'heptane à travers une membrane en PDMS (MPF-50), par le fait que le soluté et le solvant se

déplacent dans les pores de la membrane comme une seule entité. Le même comportement a déjà été rapporté par Van der Bruggen et al.[26] (2002) avec la même membrane dans l'hexane. L'absence de rétention était expliquée par l'augmentation de la mobilité des chaînes polymère au contact des solvants organiques qui conduirait à une augmentation de la taille des pores supposés.

Dans toutes ces études, les membranes composites utilisées avaient chacune une couche dense élastomère, assez gonflée. L'utilisation du modèle de Hagen-Poiseuille implique l'existence d'un gradient de pression à travers la membrane. Néanmoins, selon les travaux de Paul et Ebra-Lima en 1970 [2], l'existence d'un tel gradient est impossible dans un élastomère gonflé, en cohérence d'ailleurs avec la théorie des gels.

En dehors de ces auteurs qui utilisent le modèle de solution-diffusion pour modéliser leurs résultats de perméation et ceux qui optent pour le transport visqueux, d'autres chercheurs pensent que les deux mécanismes interviennent simultanément pour régir le transport.

Bhanushali et al.[27] (2001) ont étudié le transport de plusieurs solvants organiques à travers deux membranes à base de PDMS (membrane D, Osmonics) et (MPF-50 , KOCH). Ils ont proposé une approche de type solution-diffusion qui prend aussi en considération le transport convectif pour la prédiction des flux de solvants purs.

$$J \propto \left(\frac{V_m}{\mu} \right) \left(\frac{1}{\Phi^n \times \gamma} \right) \quad (\text{C-13})$$

Avec J : perméabilité du solvant

V_m : volume molaire du solvant et la viscosité du solvant

μ : viscosité du solvant

γ : tension de surface de la membrane

Φ^n : valeur de sorption du solvant dans la membrane.

Ce modèle combine différents paramètres déjà utilisés séparément dans d'autres modèles. Les auteurs furent néanmoins, les premiers à avoir suggéré l'influence de plus de trois paramètres dans un même modèle.

Geens et al.[28] (2006) se sont inspirés du modèle de Bhanushali pour développer un modèle amélioré qui décrit mieux selon eux le transport à travers les membranes hydrophobes.

Darvishmanesh et al. [29] (2009) ont étudié la perméation d'une large gamme de solvants à travers une membrane à base de PDMS (MPF-50), qu'ils ont présentée comme étant une

membrane composite dotée d'une couche active dense. Ils ont proposé un modèle hybride inspiré du modèle de solution-diffusion avec imperfections et dans lequel la membrane est considérée comme une connexion entre des pores et des matrices dans lesquelles le transport se fait par solution-diffusion.

$$J = \underbrace{L_D(\Delta P - \sigma \Delta P)}_{\text{Terme relatif à la diffusion}} + \underbrace{L_V \Delta P}_{\text{Terme relatif à la convection}} \quad (\text{C-14})$$

L_D et L_V sont les nouveaux paramètres de ce modèle relatifs respectivement à la perméabilité de diffusion et la perméabilité du transport visqueux et qui prennent en considération différents paramètres (tension de surface du solvant et de la membrane, viscosité du solvant). Néanmoins le souci majeur avec ce genre de représentation est le paradoxe physique qu'il pose étant donné que le profil de pression n'est pas le même pour les deux modes de transport. Valider un tel modèle hybride reviendrait à dire que la pression change de profil d'un endroit à un autre au sein de la membrane, pour être tantôt constante tantôt décroissante, ce qui apparaît en contradiction totale avec la physique classique.

1.3.2. Transport des solutés

De façon analogue aux solvants, le mécanisme du transport des solutés en nanofiltration est controversé et se trouve aussi au centre du même débat.

Depuis les années 70, Paul et al. [30] se sont intéressés au comportement des solutés en milieu organique au sein d'une matrice polymère. Ils ont étudié à cet effet la diffusion à pression atmosphérique d'un colorant organique le Sudan IV dans différents solvants à travers des membranes en caoutchouc naturel faiblement réticulé. Les résultats montraient que le transport du soluté était étroitement lié à la nature du solvant. La diffusivité du colorant dans une membrane gonflée par l'hexane par exemple était 200 fois plus grande que sa diffusivité dans la membrane gonflée par l'éthanol.

Un grand nombre de recherches a été depuis mené dans le but de déterminer les paramètres les plus décisifs dans le transport du soluté à travers une matrice polymère en milieu organique.

Yang et al. [24] (2001) ont étudié le comportement d'un ensemble de membranes de nanofiltration en milieu aqueux et en milieu organique avec 3 solutés ayant la même masse molaire. Ils ont rapporté que **le seuil de coupure** (défini comme étant la masse molaire au-delà de laquelle toutes les molécules sont retenues à 90%) était un paramètre de classification

valide uniquement en milieu aqueux. Les interactions sont tellement importantes en milieu organique, que la rétention d'un même soluté varie d'un solvant à un autre, ainsi que la rétention de différents solutés de même masse molaire dans un même solvant. Attribuer à une membrane de NFO une valeur générale de seuil de coupure perd ainsi tout son sens.

Stafie et al.[31] (2004) ont étudié la perméation du mélange polyisobutylène / hexane à travers une membrane composite PDMS/PAN. Ils ont conclu à un effet important de *la concentration du soluté* sur le flux de perméation à cause du changement de la pression osmotique. Ils ont aussi démontré que le couplage soluté-solvant est fortement dépendant du *degré de gonflement de la membrane*, de *la taille du soluté* et du *degré de réticulation de la membrane*.

Geens et al.[32] (2005) ont quant à eux testé une série de solutés dans une large gamme de solvants et avec 6 membranes différentes. Selon eux, ni la *masse molaire* ni le *diamètre effectif du soluté* après solvation ne sont suffisants pour l'explication du transport. A ces paramètres, il faut rajouter l'interaction solvant-membrane qui détermine le *diamètre effectif des pores* de la membrane après solvation et l'interaction soluté-membrane régie par *la différence de polarité* entre les deux. Tarleton et al.[25], [33] ont eux aussi montré que la *polarité* jouait un rôle primordial dans la séparation.

D'autres auteurs n'ont pas cherché uniquement à déterminer les paramètres les plus influents mais ont aussi essayé d'utiliser leurs résultats afin de modéliser le transport du soluté. Tout comme pour les solvants purs, différentes écoles se confrontent.

White. [31] (2002) a présenté un modèle basé sur le mécanisme de solution-diffusion pour le transport d'une série de solutés de référence dans le toluène à travers une membrane dense en polyimide.

Gibbins et al.[34] (2002) ont utilisé 3 différents modèles de transports convectifs pour estimer les rayons des pores des membranes STARMEMTM 122, MPF-50 et Desal-DL dans le méthanol.

Les rayons calculés étaient du même ordre de grandeur pour les 3 membranes. Ils variaient entre 0,55 et 0,72 nm pour la Desal-DL, entre 0,52 et 0,55 nm pour la STARMEM 122 et entre 0,56 et 0,77 nm pour la MPF-50. Cependant ils ont remarqué que les diamètres obtenus étaient parfois inférieurs aux diamètres des solutés, ce qui devrait aboutir à des taux de rejet de 100%. Comme les taux de rejets obtenus étaient inférieurs, ils ont conclu que le modèle poreux n'était pas applicable et que le modèle de solution-diffusion serait plus approprié.

La même démarche a été adoptée par Geens et al.[32] (2005) avec 6 membranes différentes dans une large gamme de solvants. Ils ont rapporté que pour l'ensemble des solutés et des membranes testés, le transport du soluté se faisait majoritairement par convection et ont donc calculé les diamètres de pores des différentes membranes. Pour la membrane MPF-50 par exemple, les rayons des pores estimés variaient entre 0,71 0,98 nm. Les auteurs n'ont dans ce cas là relevé aucune contradiction et ils ont validé la modélisation du transport par le modèle du transport visqueux, alors qu'il s'agit exactement du même cas traité par Gibbins et al.[34].

Tout comme pour le solvant, des modèles hybrides ont aussi été présentés. Bhanushali et al.[9] (2002) ont étudié la perméation d'une série de colorants organiques et de triglycérides à travers 6 membranes différentes (hydrophiles et hydrophobes). Sur la base de leurs observations expérimentales ils ont conclu que le modèle simple de solution-diffusion ne pouvait pas expliquer leurs résultats puisque l'effet de couplage soluté-solvant ne pouvait pas être ignoré. Ils ont ainsi utilisé le modèle de Spiegler –Kedem pour modéliser le transport du soluté.

Dijkstra et al.[7] (2006) ont modélisé avec succès la perméation de mélanges binaires d'alcane à travers une membrane composite PDMS-PAN en prenant en considération à la fois le flux diffusif et le flux convectif. Ils ont utilisé à cet effet le modèle de solution-diffusion avec imperfection et l'équation de Maxwell-Stefan.

Et enfin Gevers et al.[35] (2006) ont utilisé le modèle de solution-diffusion reformulé par Paul [36] pour expliquer le transport d'un ensemble de colorants dans l'alcool isopropylique et le méthanol à travers une membrane composite PDMS/polyimide. Ils ont réussi à isoler le volume molaire comme paramètre déterminant dans le transport. Selon leur analyse les solutés de faible volume molaire sont préférentiellement transportés par convection tandis que ceux dont les volumes molaires sont plus grands sont transportés par diffusion.

Cette analyse de la littérature nous montre clairement que les mécanismes de transport pour les solvants et les solutés en NFO sont encore loin de faire l'unanimité. Non seulement aucun modèle universel n'existe de nos jours comme pour d'autres procédés de séparation membranaire (ultrafiltration, pervaporation ...), mais en plus les modèles les plus couramment proposés sont totalement opposés (solution –diffusion et convection). Pire encore ces modèles sont des fois associés alors que leurs hypothèses de travail sur la pression sont incompatibles.

Mais ce qui est le plus contradictoire, c'est que ces modèles opposés sont parfois proposés pour le même système membrane-solvant étudié par des auteurs d'orientations différentes.

Si on prend l'exemple de la membrane MPF-50, elle est tantôt considérée comme dense, tantôt comme poreuse malgré le fait que son caractère dense a été expérimentalement démontré dans un grand nombre d'études.

Pour cette même membrane le transport d'un même solvant comme le méthanol a été modélisé selon une approche de solution-diffusion par Vankelecom et al.[19], selon le modèle visqueux par Whu et al. [22] et selon un modèle hybride selon Darvishmanesh et al. [29], et ce sur une échelle de temps assez courte (de 2000 à 2009).

Considérant ce flou qui règne sur le mécanisme de transfert et les incohérences qui en découlent, on se retrouve, à la suite de cette revue bibliographique, avec autant de questions qu'au début, si ce n'est plus, mais aussi dans l'incapacité de trancher pour un mécanisme de transport plutôt qu'un autre.

Ainsi, compte tenu des contradictions flagrantes présentes dans la littérature, plutôt que de se fier à l'un ou l'autre des modèles, nous avons choisi de réaliser une approche expérimentale originale combinant les résultats de gonflement et de perméation pour tenter de clarifier le mécanisme de transport dans des conditions de nanofiltration bien contrôlées.

I.4. Approche prédictive des interactions solvant-membrane : utilisation du paramètre de solubilité

La base de la théorie de solubilité a été créée en 1936 par Hildebrand qui a essayé de quantifier le comportement de solubilité d'un solvant par une valeur numérique égale à la racine carrée de la densité d'énergie cohésive e_{coh} [37].

$$\delta = \sqrt{e_{coh}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} \quad (C-15)$$

Cette théorie a été améliorée en 1966 par Charles Hansen qui a divisé le paramètre global introduit par Hildebrand en 3 termes partiels : le paramètre δ_d représentant la contribution des forces de dispersion le paramètre δ_H pour la contribution des forces de liaisons d'hydrogène et le troisième paramètre δ_p pour la contribution des forces polaires.

Ainsi le paramètre de solubilité global serait défini par la relation ci-dessous :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_H^2 + \delta_p^2 \quad (C-16)$$

Mais comment ce paramètre peut-il être utilisé pour la prédiction de la solubilité des polymères ?

En effet il existe une corrélation liant les paramètres de solubilité à l'enthalpie de mélange ΔH_M comme suit :

$$\Delta H_M = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (C-17)$$

Cette équation prédit donc une solubilité d'autant plus grande que les valeurs des paramètres de solubilité δ_1 et δ_2 seront proches.

Les valeurs des paramètres de solubilité des solvants conventionnels ainsi que d'un grand nombre de polymères usuels sont largement tabulées dans la littérature.

Dans le cas d'un polymère original ne figurant pas dans les tables de données, le paramètre de solubilité peut être estimé par la méthode dite des groupes. Le paramètre global δ et les paramètres partiels peuvent ainsi être calculés selon différents modèles (modèle de Dunkel, Modèle de Fedors, Modèle de Hoftyzer et Van Krevelen ...), en décomposant la molécule en groupes chimiques élémentaires tabulés et en appliquant des règles de somme [38] (*Annexe 1*).

CHAPITRE II: MATERIAUX ET METHODES

Ce chapitre comprend une description détaillée de tous les éléments nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des essais expérimentaux réalisés, soit le détail des procédures expérimentales, les caractéristiques physico-chimiques des solvants et des solutés utilisés ainsi les techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des solutés et leur analyse quantitative en solution.

II.1. Matériaux

II.1.1. Membrane

La membrane utilisée au cours de ces expériences est une membrane commercialisée par la société Sulzer sous la dénomination de PERVAPTM 4060.

Il s'agit d'une membrane composite ayant une couche active dense en PDMS. L'épaisseur moyenne de la couche active est d'environ 1,5 μm . Les épaisseurs sont assez reproductibles au sein d'un même lot ($\pm 0,2 \mu\text{m}$). Cependant les épaisseurs sont variables d'un lot à un autre. Pour cette raison tous les résultats doivent être normés par rapport à l'épaisseur pour pouvoir être comparés.

II.1.2. Solvants

Les caractéristiques des différents solvants utilisés lors des expériences de nanofiltration, sont résumées dans le Tableau C. 1.

II.1.3. Solutés

II.1.3.1. Colorants

Trois colorants ont été choisis pour être testés en solutions diluées avec les solvants les plus compatibles au cours de nos expériences. Les principales caractéristiques des ces colorants ont été résumées dans le Tableau C. 2.

Tableau C. 1 : Propriétés des solvants organiques à 20°C

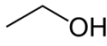
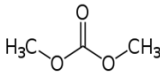
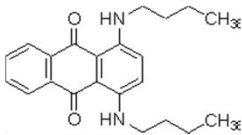
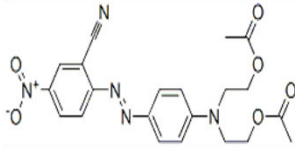
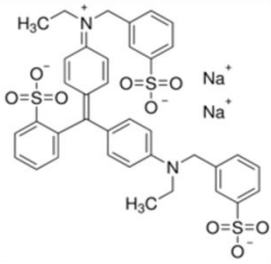
Solvant	Formule brute	Structure	Masse molaire (g/mol)	Volume Molaire (cm ³ /mol)	Viscosité (10 ⁻³ Pa s)	Paramètre de solubilité δ (MPa ^{1/2})
Ethanol	C ₂ H ₆ O		46,1	58,7	1,17	26,52
n-Hexane	C ₆ H ₁₄		86,2	127,2	0,326	14,9
n-Heptane	C ₇ H ₁₆		100,2	144,8	0,39	15,3
DMC	C ₃ H ₆ O ₃		90,1	86,5	0,626	20,2
Toluène	C ₇ H ₈		92,1	105,7	0,55	18,2

Tableau C. 2 : Propriétés des colorants utilisés lors des expériences de nanofiltration

Soluté	Formule brute	Structure	Masse molaire (g/mol)	Volume Molaire (cm ³ /mol)	Paramètre de solubilité δ (MPa ^{1/2})
Sudan Blue	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₂		350,4	295,1	21,02
Rouge SM1P	C ₂₁ H ₂₁ N ₅ O ₆		439,42	344,2	21,9
Alphazurine FG	C ₃₇ H ₃₄ Na ₂ N ₂ O ₉ S ₃		792,85	531,6	35,3

*les paramètres de solubilités ont été calculés avec le logiciel Hansen Solubilité HSPiP. Ce logiciel offre plusieurs méthodes de calcul. La méthode choisie pour nos calcul est la méthode automatique « Y-MB group », dans laquelle les paramètres sont enregistrés dans une base de données et obtenu en fournissant au logiciel l'identifiant chimique international IUPAC de chaque composé (InChI).

Le Sudan Blue, étant soluble dans une large gamme de solvants organiques, a pu être testé dans tous les solvants étudiés.

Les deux autres colorants n'ayant pas les mêmes solubilités, ont été testés uniquement dans certains solvants à savoir l'éthanol, le toluène et le DMC.

Dans la plupart des expériences, des solutions ayant des concentrations inférieures à 0,1 g/l (100 ppm) ont été préparées (entre 0,06 et 0,08 g/l).

II.1.3.2. Alcanes

Des solutions de trois alcanes linéaires dans le toluène ont été testées au cours de notre étude. Le Tableau C. 3 résume les propriétés de ces alcanes.

Tableau C. 3 : Propriétés des alcanes utilisés lors des expériences de nanofiltration

Soluté	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Volume Molaire (cm ³ /mol)	Paramètre de solubilité δ (MPa ^{1/2})	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
n-tétracosane	C ₂₄ H ₅₀	338,65	425,3	16,44	30	391,5
n-triacontane	C ₃₀ H ₆₂	422,81	524	16,55	50,6	451,4
n-pentacontane	C ₅₀ H ₁₀₂	703,34	853,3	16,75	70,7	628,1

II.2. Méthodes et Montages expérimentaux

II.2.1. Mise en place du pilote de nanofiltration organique

Un pilote de nanofiltration compatible avec les solvants organiques a été entièrement conçu et mis en place au cours de la thèse (Figure C. 4).

La réalisation a été faite au sein de l'atelier mécanique de notre laboratoire.

Le pilote fonctionne en mode tangentiel et comporte essentiellement:

- Une cellule de nanofiltration: Il s'agit de l'élément principal de l'installation au niveau duquel sera placée la membrane. On s'est inspiré dans notre conception de la cellule commercialisée par OSMONICS, INC sous le nom de SEPA[®]C F II. Cette

cellule présente une surface active assez importante (140 cm^2), ce qui nécessite des échantillons de plus grandes surfaces qui peuvent être difficile à obtenir.

On a cherché ainsi à avoir une cellule identique mais de plus petites dimensions.

Dans notre cas, la zone d'emplacement de la membrane présente une longueur de 7,25 cm et une largeur de 4,75 cm, ce qui offre une surface active d'environ $34,5 \text{ cm}^2$ (Figure C. 5). La veine liquide au dessus de la membrane a une épaisseur de 2 mm.

La cellule est introduite dans un porte-cellule (SEPA, GE) relié à une pompe hydraulique qui permet d'appliquer une pression supérieure à la pression de travail assurant ainsi l'étanchéité du système.

Au niveau de la cellule, l'étanchéité est assurée par des joints en Viton. Ces joints doivent être changés assez fréquemment en raison de leur résistance médiocre à certains solvants organiques.

Pour remédier à ce problème, des joints en Viton revêtus de Téflon ont été testés. Ces joints représentent une très bonne résistance chimique mais endommagent les membranes à cause de leur rigidité.

- Un réservoir d'alimentation : Le volume maximal du réservoir est de 2 L.
Les matériaux de choix étaient le verre et l'inox en vu de leur résistance aux solvants organiques. Notre choix s'est finalement fixé sur le verre en raison de sa transparence qui nous permet un contrôle visuel de la solution. Un serpentin en inox est immergé dans le réservoir afin de pouvoir contrôler la température à l'aide d'un bain thermostaté (Huber Variostat CC). Ce bain est d'autant plus important que l'échauffement de la pompe augmente très rapidement la température de la solution d'alimentation. Sans refroidissement la température de la solution atteint 40°C au bout d'une dizaine de minutes de fonctionnement.
- Une pompe volumétrique à membrane (Wanner G03) : Le corps de la pompe est en inox. Suite à notre demande auprès du constructeur, les membranes qui sont habituellement en Viton pour ce modèle ont été remplacées par des membranes en Téflon. La pompe offre un débit maximal de 200 l/h . Ce débit peut être varié et réglé grâce à une vanne à pointeau placée au niveau du refoulement.

A l'exception de la pompe, toute l'unité pilote est installée sous une hotte aspirante afin de confiner et d'éliminer les solvants organiques.

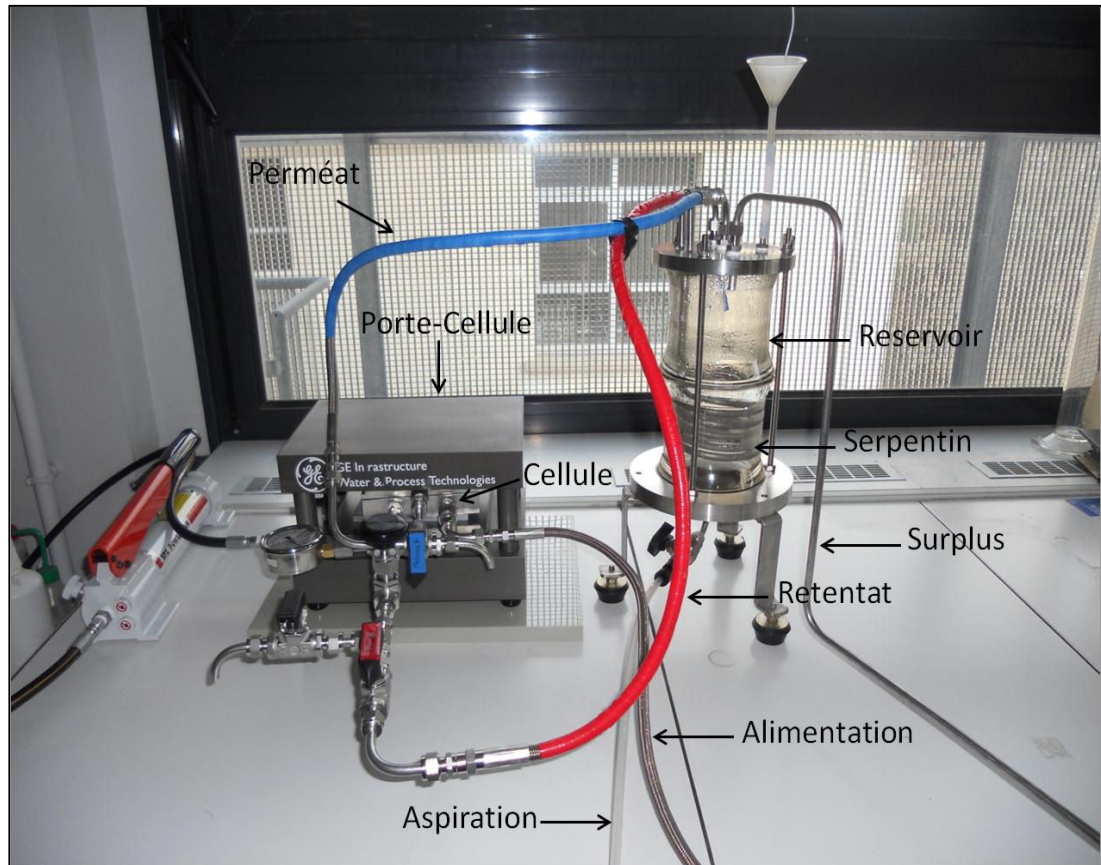


Figure C. 4 : Photographie du pilote de nanofiltration organique

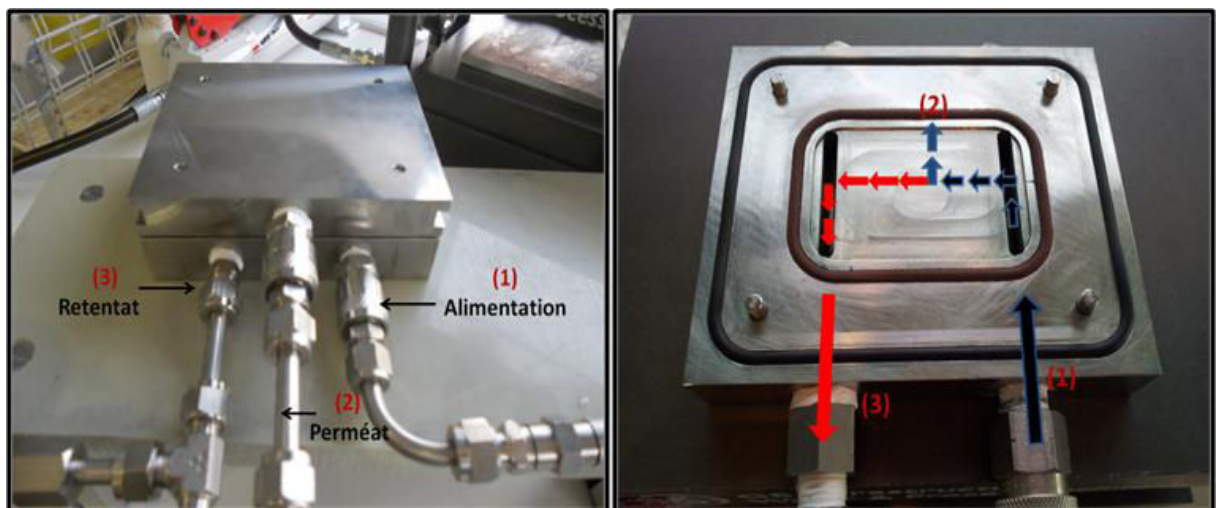


Figure C. 5 : Photographies de la cellule de nanofiltration organique

II.2.2. Nature de l'écoulement dans la cellule de nanofiltration

Pour pouvoir déterminer la nature de l'écoulement au niveau de la cellule de nanofiltration, nous devons calculer le nombre de Reynolds défini par la formule suivante :

$$Re = \frac{\rho_s \times v \times Dh}{\eta} \quad (C-18)$$

Avec ρ_s : masse volumique du solvant (Kg.m^{-3})

v : vitesse de circulation (m.s^{-1})

Dh : diamètre hydraulique (m)

η : viscosité dynamique liquide en circulation (Pa.s)

Pour $Re < 2000$ l'écoulement est de type laminaire

Pour $Re > 3000$ l'écoulement est de type turbulent

Certaines hypothèses ont été avancées afin de pouvoir effectuer ce calcul (Figure C. 6):

- Le profil de vitesse s'établit directement dès l'arrivée de l'alimentation au niveau de la veine liquide.
- On ne tient pas compte des perturbations qui se produisent au niveau de la veine liquide suite au changement de direction du liquide d'alimentation

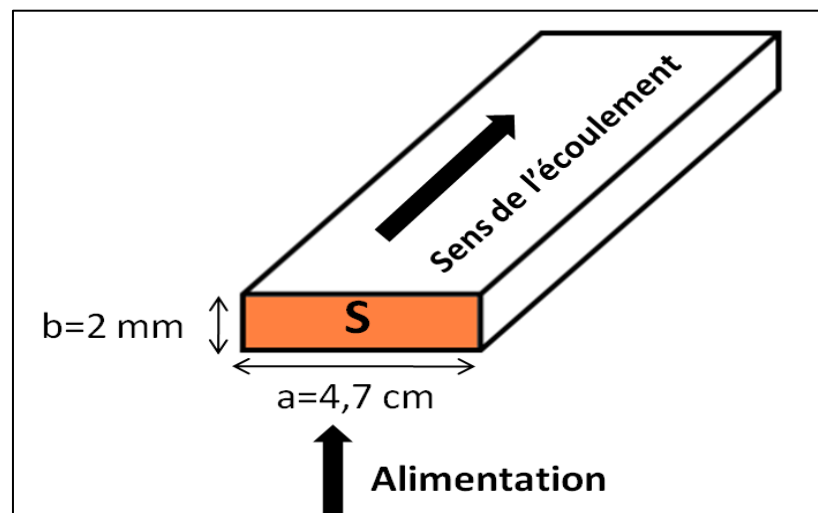


Figure C. 6 : Schéma explicatif de la veine liquide au niveau de la cellule de nanofiltration

Pour déterminer le nombre de Reynolds deux paramètres ont été calculés :

❖ Calcul de la vitesse de circulation

Le débit de fonctionnement de la pompe (Q) a été fixé 80l/h car au-delà de ce débit, la stabilisation de la pression devient très difficile.

La vitesse de circulation est calculée selon la formule suivante

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{a \times b} \quad (C-19)$$

Avec S : section de passage schématisée sur la Figure C. 6

Le débit choisi nous permet ainsi d'atteindre une vitesse de circulation de **0,23 m.s⁻¹**. Cette vitesse est du même ordre de grandeur que les vitesses rapporté dans la littérature pour des systèmes de nanofiltration organique opérant aussi en mode tangentiel. Rabiller-Baudry et al.[39] avait rapporté une vitesse de 0,1 m.s⁻¹ tandis que Lin et al.[11] avaient travaillé avec des vitesses allant de 0,25 m.s⁻¹ à 0,4 m.s⁻¹.

❖ Calcul du diamètre hydraulique

Le diamètre hydraulique est défini par la formule suivante :

$$Dh = \frac{4S}{P} \quad (C-20)$$

Avec S : section de passage

P : périmètre mouillé

Le diamètre hydraulique calculé vaut 3,83 10⁻³ m.

❖ Calcul du nombre de Reynolds

Comme le montre le Tableau C. 4, à l'exception de l'éthanol, l'écoulement avec les autres solvants est à la limite du régime laminaire. Compte tenu des concentrations assez faibles utilisées au cours de notre étude, les nombres de Reynolds atteints devraient être satisfaisants. Pour s'assurer l'absence d'un phénomène de polarisation, le débit d'alimentation a été varié sur une série d'expériences pour vérifier l'effet de cette variation sur le taux de rejet.

Tableau C. 4 : Calcul du nombre de Reynolds relatif aux différents solvants utilisés

Solvant	Viscosité dynamique à 30°C (10^{-3} Pa.s) [100]	Masse volumique (Kg.m^{-3})	Nombre de Reynolds
<i>Ethanol</i>	0,996	789	697
<i>Heptane</i>	0,375	683	1604
<i>Hexane</i>	0,290	659	2001
<i>Toluène</i>	0,509	870	1505
<i>Diméthylcarbonate</i>	0,549	1069	1715

II.2.3. Procédure expérimentale

II.2.3.1. Fonctionnement du pilote

La filtration est menée en mode tangentiel. L'avantage de ce mode de filtration comparé au mode frontal est la limitation du colmatage et des phénomènes de polarisation, ainsi qu'un contrôle plus facile des conditions hydrodynamiques.

La solution d'alimentation est acheminée par la pompe au niveau de la cellule. Elle est divisée au niveau de la membrane en deux parties : une partie qui traverse la membrane et qui représente le perméat et une partie retenue qui est acheminée à la sortie du rétentat.

Une vanne à pointeau placée à cette sortie permet de réguler la pression dans la cellule en limitant le passage du solvant (Figure C. 7).

Le pilote a été conçu pour permettre un fonctionnement en boucle. Ainsi le perméat et le rétentat sont renvoyés vers le réservoir.

Néanmoins, des prélèvements peuvent être effectués grâce à des vannes placées au niveau des deux sorties, celle du perméat est celle du rétentat.

II.2.3.2. Mise en œuvre de l'expérience

II.2.3.2.1. Pré-conditionnement et mise en place des membranes

Pour des raisons de reproductibilité, le même protocole de pré-conditionnement a été appliqué à toutes les membranes.

La première étape du conditionnement consiste à mettre la membrane dans le solvant qui va être testé pour une durée de 24 heures.

Une fois cette étape achevée, la membrane est placée dans la cellule entre deux espaceurs : un espaceur du côté de l'alimentation et un transporteur du côté du perméat (Figure C. 8).

L'espaceur du côté de l'alimentation est une maille en polypropylène dont le rôle est de répartir correctement l'effluent à traiter sur la membrane.

Le transporteur de perméat, comme son nom l'indique, permet de véhiculer le perméat jusqu'à la sortie de la cellule. Il s'agit d'une maille en polyseter, ayant des ouvertures plus petites que celles de l'espaceur.

Lors du placement de la membrane, il faut mettre la couche active du côté de l'alimentation.

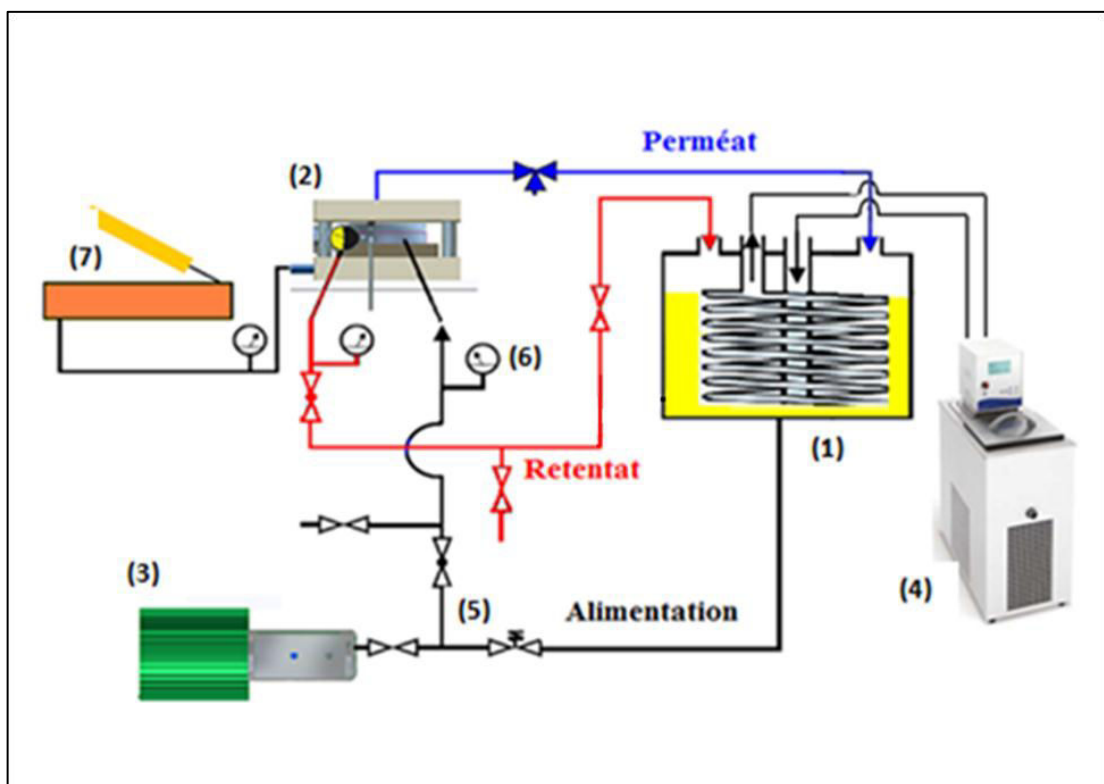


Figure C. 7 : Schéma du montage expérimental du pilote de nanofiltration organique

(1) Réservoir ; (2) Cellule+ porte-cellule; (3) Pompe ; (4) Bain thermostaté ; (5) Vannes de régulation; (6) Manomètre ; (7) Pompe hydraulique

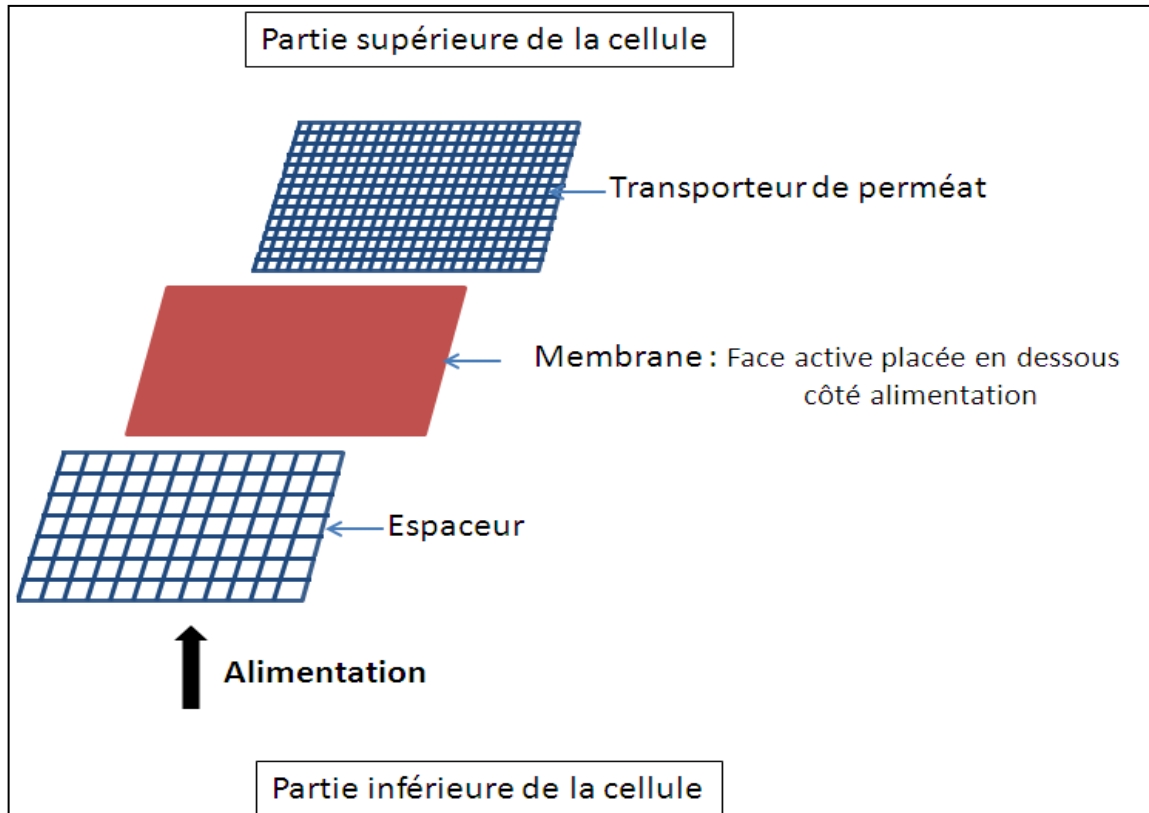


Figure C. 8 : Placement de la membrane dans la cellule de nanofiltration

II.2.3.2.2. Déroulement de l'expérience

Le démarrage de l'expérience se fait à faible débit et sans appliquer aucune pression transmembranaire afin de vérifier que la membrane ne présente aucun défaut. Un défaut se traduit visuellement par un débit de perméation élevé dès le démarrage.

Une fois l'absence de défaut vérifié, le débit est fixé au débit de fonctionnement (80l/h) et la membrane est conditionnée à 40 bar. La pression est augmentée graduellement (5 bar/ 30 min) à l'aide de la vanne régulatrice de pression, placée en aval de la membrane jusqu'à atteindre 40 bar, pression qui sera maintenue pendant une heure. Cette deuxième étape de conditionnement permet de minimiser les variations des flux lors des expériences qui peuvent être causées par une altération des propriétés de la membrane sous l'effet de la pression.

Lorsque cette étape est achevée la pression transmembranaire est alors remise à zéro avant d'être fixée à la pression opérationnelle. Un certain temps est nécessaire pour la stabilisation de la pression. Ce temps varie en fonction de la solution étudiée entre 1 heure et 3 heures.

Une fois la pression stabilisée, plusieurs prélèvements du perméat sont effectués. Les prélèvements se font dans un flacon pilulier fermé et introduit dans la sortie de la vanne de récupération via un orifice adapté dans le bouchon du flacon. Ceci permet d'éviter l'évaporation du solvant lors de la collecte.

Les flux de perméation sont ainsi calculés selon la relation suivante

$$J_v = \frac{V_p \times e}{S \times \Delta t} \quad (C-21)$$

Avec V_p : volume du perméat recueilli (l)

e : épaisseur de la membrane (m)

S : surface active de la membrane (m²)

Δt : temps nécessaire pour récolter le volume V_p (h)

Cette opération est répétée jusqu'à ce que le flux de perméat soit stable, traduisant ainsi l'atteinte du régime permanent.

L'expérience proprement dite peut ainsi démarrer. Des prélèvements au niveau du perméat et du rétentat permettent de calculer le taux de rejet selon la relation suivante

$$TR (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \times 100 \quad (C-22)$$

Avec C_p : concentration du soluté dans le perméat

C_r : concentration du soluté dans le rétentat

Les expériences sont répétées au minimum 3 fois à chaque pression afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les résultats présentés sont une moyenne de tous les résultats obtenus à une même pression.

II.2.3.3. Méthodes analytiques

II.2.3.3.1. Analyse quantitative des colorants par spectrophotométrie UV-Visible

La méthode analytique utilisée pour quantifier les concentrations en colorant des solutions de perméat et de rétentat est la spectrophotométrie UV-visible.

Le principe de cette méthode repose sur l'absorption des rayonnements dans le domaine de l'UV-Visible (de 190 à 800 nm) par les molécules en solution. Le nombre de photons absorbés dépendra de la concentration de la solution.

Cette dépendance suit la loi de Beer- Lambert dans le domaine de concentration utilisé :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C \quad (\text{C-23})$$

avec A_{λ} : absorbance

ε_{λ} : coefficient d'extinction molaire à $\lambda_{\max}$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l : longueur de la solution parcourue par le faisceau lumineux (cm)

C : concentration de la solution (mol/L)

Afin de pouvoir établir les courbes d'étalonnage de chaque soluté dans les différents solvants, on commence par effectuer un balayage de spectre de la solution en question afin de déterminer la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$) (Figure C. 9).

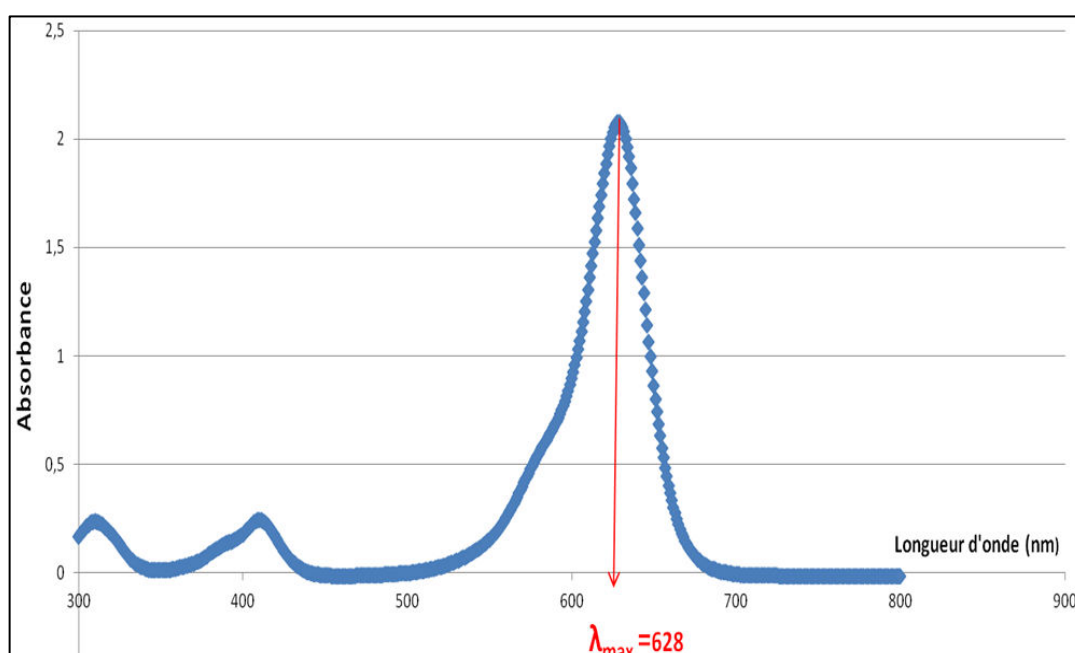


Figure C. 9 : Balayage de spectre d'une solution de l'Alphazurine FG dans l'éthanol ($C_c=0.02\text{g/l}$)

Les longueurs d'onde relatives aux colorants dans les différents solvants sont résumées dans le Tableau C. 5.

Tableau C. 5 : Longueurs d'onde des différents solutés (en nm)

	Ethanol	Heptane	Hexane	Toluène	DMC
<i>Sudan Blue</i>	596	596	596	600	595
<i>Rouge SMIP</i>	507			496	497
<i>Alphazurine FG</i>	628			638	628

Une fois la longueur d'onde maximale définie, on procède à l'étalonnage.

L'étalonnage permet, comme le montre la Figure C. 10, d'une part d'établir la relation entre la concentration et l'absorbance, et d'autre part de définir les limites de linéarité de la loi de Beer-Lambert.

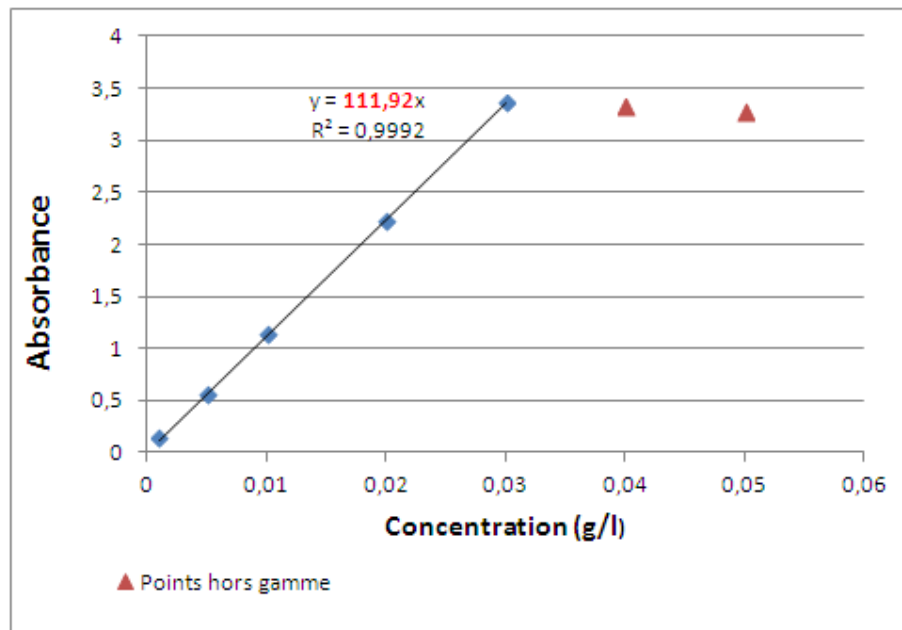


Figure C. 10 : Courbe d'étalonnage de l'Alphazurine FG dans l'éthanol

Toute solution analysée doit avoir une concentration comprise dans la zone de linéarité de la courbe d'étalonnage. Tous les prélèvements de perméat et de rétentat sont de ce fait dilués avant de procéder à leur analyse par UV-Visible.

On définit ainsi le nombre de dilution N_d :

$$N_d = \frac{V_p}{V_p + V_a} \quad (C-24)$$

Avec V_p : Volume prélevé

V_a : Volume de solvant ajouté

L'absorbance mesurée étant celle de la solution diluée, on peut remonter à l'absorbance réelle par la simple relation

$$\text{Absorbance réelle} = \frac{\text{Absorbance diluée}}{N_d}$$

Toutes les courbes d'étalonnage obtenues étant des droites passant par l'origine, le calcul du taux de rejet peut se faire directement à partir des absorbances selon la relation suivante

$$TR (\%) = \left(1 - \frac{A_p}{A_r}\right) \times 100 \quad (C-25)$$

Avec A_p : Absorbance réelle de la solution de perméat

A_r : Absorbance réelle de la solution de rétentat

A chaque pression, la mesure du taux de rejet est effectuée au moins 3 fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les valeurs présentées sont donc la moyenne des différentes mesures effectuées.

II.2.3.3.2. Analyse quantitative des alcanes par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CG) a été utilisée pour l'analyse des alcanes testés au cours de notre étude. En chromatographie gazeuse, le mélange à analyser est vaporisé puis transporté à l'aide d'un gaz vecteur à l'intérieur d'une colonne (Phase stationnaire). En fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, les différents constituants du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les uns après les autres. Le temps au bout duquel sort chacune des molécules est appelé temps d'élution. Un détecteur placé à la sortie de la colonne, relié à un enregistreur et un intégrateur permet de visualiser les chromatogrammes ainsi que les résultats (temps de rétention, aires des pics...).

La colonne qui a été sélectionnée pour cette analyse est la colonne Select Mineral Oil LVI (Agilent Technologies)

Plusieurs méthodes chromatographiques ont été testées afin de trouver les meilleures conditions permettant d'avoir des pics bien séparés et bien résolus et d'optimiser les temps d'élutions.

Les différentes conditions de la méthode finale sélectionnée sont les suivants :

- Colonne (capillaire) : Select Mineral Oil, 15m × 0,32mm, épaisseur du film 0,09µm
- Programme du four : 100°C pendant 2min puis une montée à 10°C/min jusqu'à 330°C et un maintien pendant 20 min à cette température.
- Gaz vecteur : Hélium, Pression =15psi,
- Débit constant : 5 mL/min
- Injecteur : mode Split, Rapport de Split : (1 : 20), Température= 250°C, Volume d'injection= 1µL

- Détecteur : FID (H₂/Air : 1/10), 380°C.

Cette méthode a été testée avec une série d'alcane allant de C16 à C50, et nous avons réussi comme le montre Figure C. 11, à obtenir des pics bien résolus pour une durée totale de l'analyse de 25 minutes.

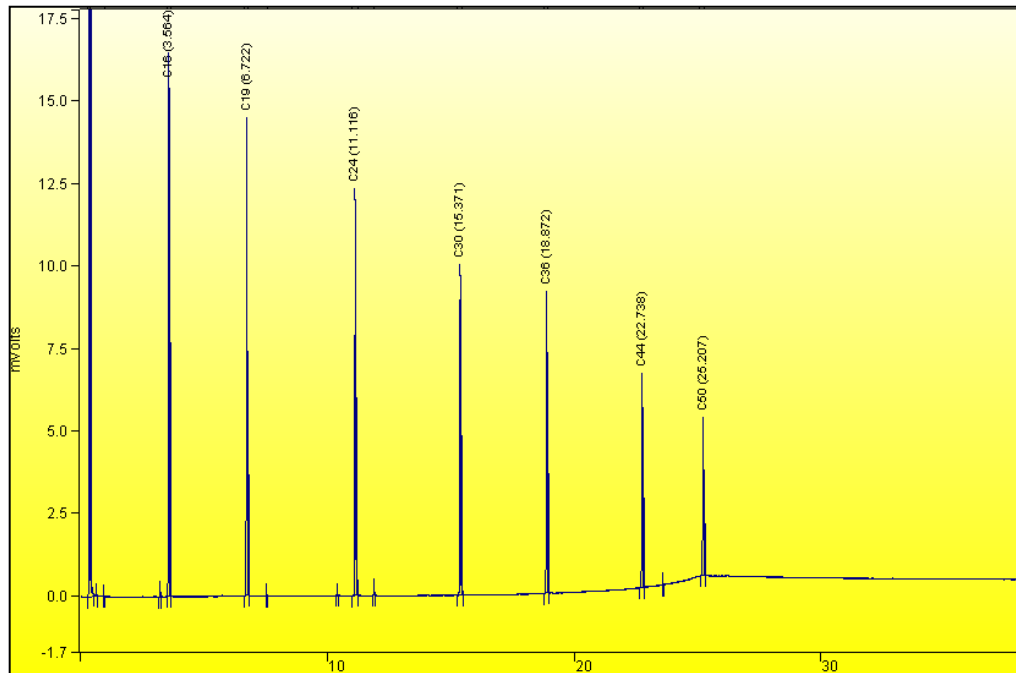


Figure C. 11 : Chromatogramme des alcanes dans le toluène

Afin de pouvoir analyser quantitativement les échantillons des solutions d'alcane, un étalonnage externe a été effectué. Pour des solutions étalons ayant différentes concentrations en alcane, les rapports des pics relatifs à l'étalon et au solvant ont été déterminés afin de tracer la courbe d'étalonnage $\frac{A_{\text{étalon}}}{A_{\text{solvant}}} = f(C)$, et ce pour les 3 alcanes.

Les courbes obtenues, comme le montre l'exemple schématisé dans la Figure C.12, permettent d'établir une relation linéaire entre l'aire du pic obtenu et la concentration de la solution analysée.

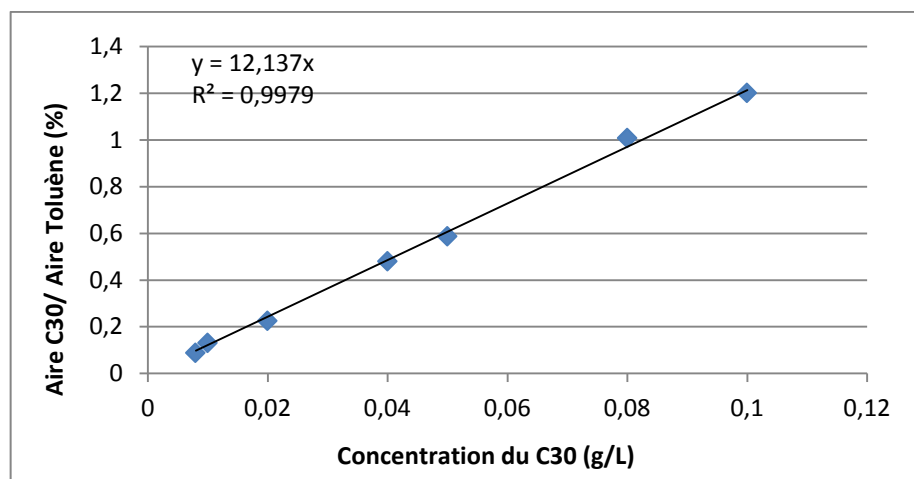


Figure C. 12 : Courbe d'étalonnage du Triacontane (C30) dans le toluène

De la même manière que pour les colorants, trois mesures des taux de rejet au minimum sont effectuées à chaque pression. Les valeurs présentées sont des moyennes des 3 valeurs reproductibles.

CHAPITRE III: RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1. Reproductibilité des expériences de nanofiltration

Toute nouvelle membrane est conditionnée avant de commencer une nouvelle expérience. Elle est progressivement mise sous une pression de 40 bar (5 bar/30 min) puis maintenue pendant une heure à cette pression. Cette opération vise à minimiser les variations de flux qui peuvent être causées par un compactage irréversible de la membrane composite.

Une fois cette étape achevée, les mesures de flux sont réalisées. Cependant la validation des mesures n'est faite qu'une fois le régime stationnaire atteint, ce qui se traduit par des flux de perméation stables.

Cette étape de conditionnement est d'une importance extrême et est indispensable pour avoir des résultats reproductibles. Par exemple pour la même membrane MPF-50 Machado et al.[41] ont rapporté un flux de méthanol de $175 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ à 30 bar, tandis que Whu et al. [22]. ont enregistré pour la même membrane, sous les mêmes conditions de pression et de température un flux de $37,7 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, soit presque 5 fois moins.

Pour toute nouvelle membrane, et pour un même solvant, les mesures sont effectuées dans le sens croissant de la pression, puis dans le sens décroissant.

Comme le montre la Figure C. 13, aucun effet d'hystérésis n'a été décelé dans notre cas en appliquant ce protocole. Les deux courbes (aller et retour) sont pratiquement confondues ce qui prouve que l'étape de conditionnement à 40 bar est suffisante pour garantir des flux stables au cours du temps.

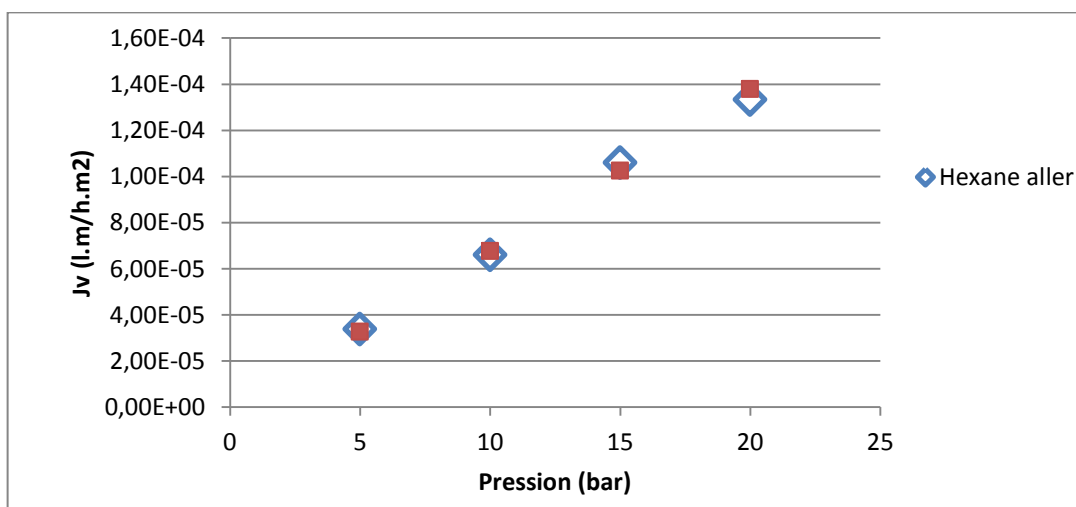


Figure C. 13 : Variation du flux d'hexane à travers la membrane PERVAP™ 4060 à 30°C dans le sens croissant puis décroissant de la pression

Les solvants sont testés selon un ordre croissant du gonflement. Cependant, le solvant qui gonfle le moins la membrane et qui a été testé en premier est retesté à la fin de chaque série de manipulations. Aucune différence notable dans les flux due à la perméation de solvants beaucoup plus gonflants n'a été observée.

Les expériences sont répétées au minimum 3 fois à chaque pression afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Chaque résultat présenté est donc une moyenne de tous les résultats obtenus à une même pression.

L'écart type maximum mesuré était de 1,9% entre les 3 mesures de flux (Tableau C. 6).

Tableau C. 6 : Ecart type maximum entre les différentes mesures à une pression donnée

	Ethanol	Toluène	Heptane	Hexane	DMC
Ecart type maximum sur le flux normé (%)	1,90	1,29	0,95	1,55	0,27

Vérification de l'absence du phénomène de polarisation de concentration

Afin de vérifier la présence éventuelle d'un phénomène de polarisation de concentration dans les conditions opératoires de nos expériences de nanofiltration, le débit d'alimentation a été augmenté au cours d'une série d'expériences et les résultats à deux débits différents ont ainsi pu être comparés.

Rappelons ici que la polarisation de concentration est un phénomène qui résulte de l'accumulation progressive des espèces arrêtées à la surface de la membrane qui forment une couche limite de polarisation, ce qui se traduit par une diminution du flux de perméat ainsi que par une diminution de la sélectivité.

Si ce phénomène existe, une augmentation du débit d'alimentation devrait donc s'accompagner par une augmentation des taux de rejet.

Cependant les résultats résumés dans le Tableau C. 7, montrent que les taux de rejet du Sudan Blue dans le toluène à travers la membrane PERVAPTM 4060 restent inchangés en variant le débit d'alimentation de 80 l/h à 120 l/h. Les mêmes taux de rétention sont obtenus lorsque le débit initial est retrouvé.

Tableau C. 7: Variation du taux de rejet du Sudan blue dans le toluène (0,15g/l) à travers la membrane PERVAPTM 4060 en fonction du débit d'alimentation pour différentes pressions

	Pression (bar)		
	5	10	15
Débit d'alimentation (l/h)	Taux de rejet (%)		
80	33,7	36,7	39,7
120	33,3	36,2	39,4
80	33,4	36,5	39,6

Ces résultats sont une indication expérimentale de l'absence d'une couche de polarisation de concentration dans les conditions hydrodynamiques appliquées.

III.2. Caractérisation de la membrane PERVAPTM 4060

La membrane commerciale sur laquelle ont été effectuées les différentes expériences de nanofiltration est la membrane PERVAPTM 4060 commercialisée par Sulzer. La membrane est présentée par le fournisseur comme étant une membrane organophile destinée à l'élimination des composés organiques volatils (COV) à partir des solutions aqueuses. La couche active de cette membrane composite a été identifiée dans la littérature comme étant une couche de PDMS [42].

Le caractère hydrophobe de cette membrane a été confirmé par des mesures d'angle de contact que nous avons effectuées et qui ont donné une valeur élevée de 98°C. Pour la même membrane Chovau et al.[43] ont rapporté un angle de contact de 110 °. Ces valeurs sont proches des valeurs obtenues avec d'autres membranes à base de PDMS comme la membrane MPF-50(KOCH) dont l'angle de contact est de 107°.

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) que nous avons aussi menées sur une coupe de la membrane (Figure C. 14) montrent bien une structure composite avec une couche active ayant une épaisseur de l'ordre du micron.

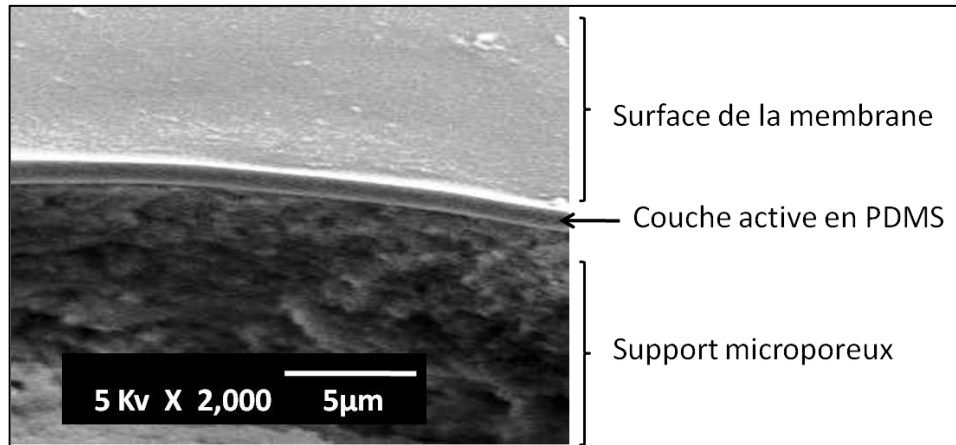


Figure C. 14 : Photographie MEB de la membrane PERVAP™ 4060 (Sulzer)

III.3. Etude du transport des solvants purs : Interaction solvant-membrane

III.3.1. Etude du gonflement du PDMS dans différents solvants organiques

Des expériences de gonflement ont été menées avec des échantillons de membranes denses en PDMS. Le protocole expérimental a déjà été détaillé dans la section II.2.1 de la partie B, et les caractéristiques des différents solvants utilisés lors de ces expériences sont résumées dans le Tableau C. 8.

Les résultats obtenus, montrent comme illustrée sur la Figure C. 15, une large gamme de taux de gonflement massique allant de 5 % pour l'éthanol à plus de 160% pour l'heptane.

Pour mieux comprendre ce grand écart entre les taux de gonflement nous nous sommes intéressés de plus près aux caractéristiques des différents solvants testés, Le paramètre sur lequel s'est portée notre attention est le paramètre de solubilité qui traduit la polarité du solvant et qui peut être utilisé pour évaluer son affinité avec la membrane PDMS. Rappelons ici brièvement que le paramètre de solubilité d'Hildebrand est un indice qui classe tous les solvants selon leurs affinités les uns par rapport aux autres et qui peut ainsi servir à la prédiction de la solubilité des polymères.

Tableau C. 8 : Caractéristiques des différents solvants utilisés lors des expériences de gonflement

Solvant	Formule brute	Structure	Masse molaire (g/mol)	Volume molaire (cm ³ /mol)	Viscosité dynamique à 30°C (10 ⁻³ Pa s)	Paramètre de solubilité δ (MPa ^{1/2})
n-Heptane	C ₇ H ₁₆		100,2	144,8	0,368	15,3
n-Hexane	C ₆ H ₁₄		86,2	127,2	0,29	14,9
Toluène	C ₇ H ₈		92,1	105,7	0,509	18,2
Diméthylcarbonate	C ₃ H ₆ O ₃		90,1	86,5	0,549	20,2
Ethanol	C ₂ H ₆ O		46,1	58,7	0,996	26,52
						PDMS 15,4

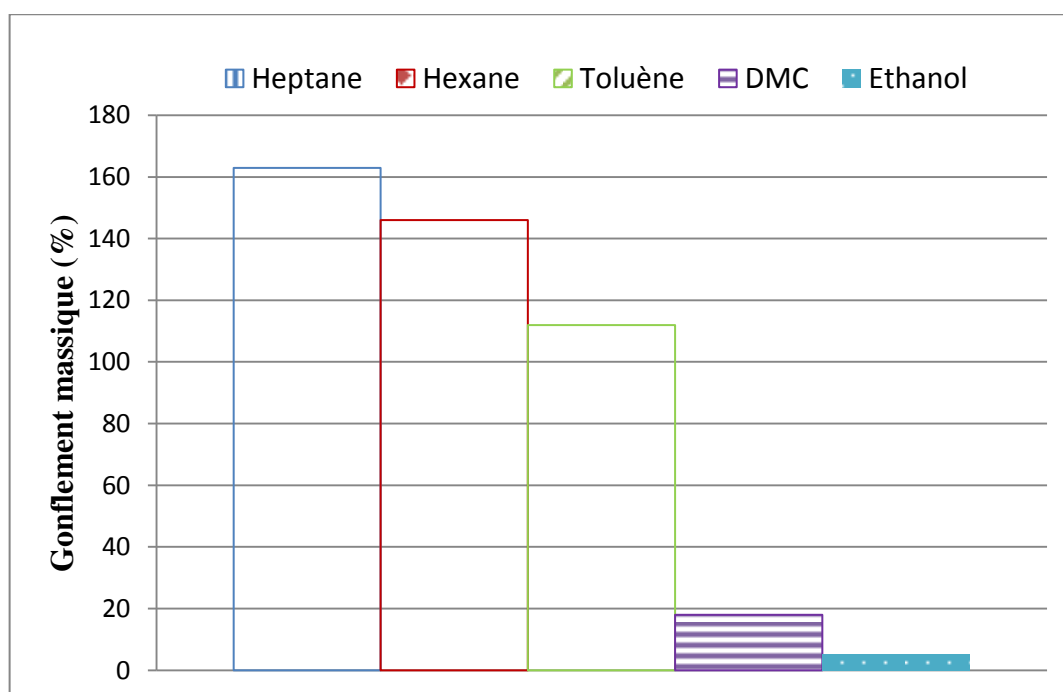


Figure C. 15 : Gonflement massique du PDMS dans différents solvants organiques à température ambiante

Nous avons porté ainsi sur la Figure C. 16 le taux de gonflement en fonction de la différence entre le paramètre de solubilité de la membrane et celui du solvant. Nous notons ainsi que

conformément à la théorie plus le paramètre de solubilité du solvant et proche du celui du PDMS, plus l'affinité est grande, ce qui se traduit par un taux de gonflement plus élevé.

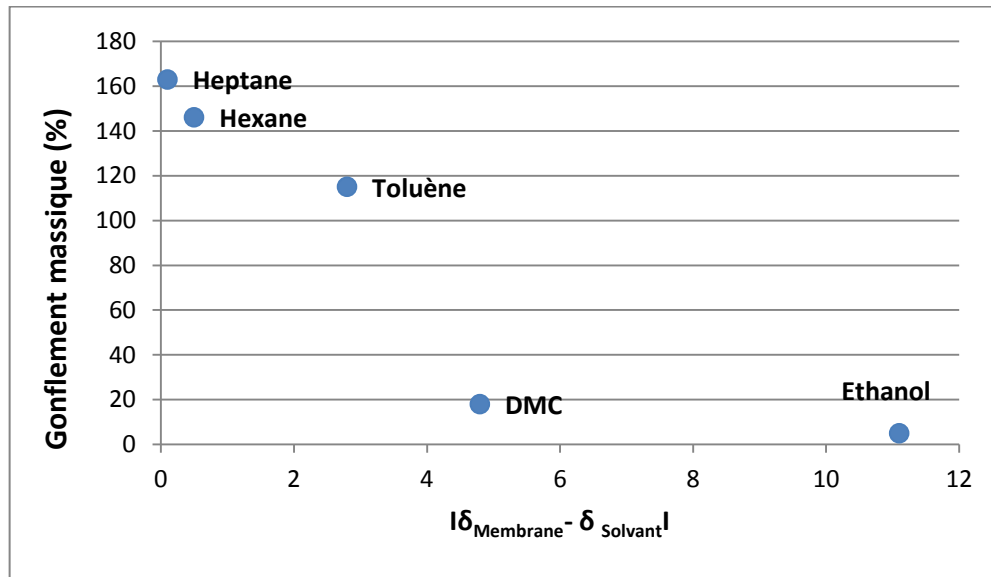


Figure C. 16 : Variation du gonflement massique du PDMS à température ambiante en fonction de la différence entre le paramètre de solubilité de la membrane et celui du solvant

Les taux les plus élevés ont été obtenus avec les solvants les moins polaires à savoir l'heptane, l'hexane et le toluène. Avec l'heptane par exemple, la fraction volumique du polymère gonflé à l'équilibre ne dépassait pas 0,3. Ainsi, le paramètre de solubilité des solvants peut être utilisé dans une démarche prédictive qualitative des taux de gonflement de la membrane.

III.3.2. Nanofiltration des solvants purs à travers la membrane PERVAP™ 4060

Des expériences de nanofiltration ont été menées sur la membrane PERVAP™ 4060 avec différents solvants organiques. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure C. 17. Rappelons ici que chaque valeur de flux représentée à une pression donnée est la moyenne d'au moins 3 valeurs reproductibles de flux.

Pour tous les solvants, les courbes obtenues sont des droites. La pente de chaque droite nous donne directement la perméabilité de la membrane vis-à-vis de chaque solvant. Notons qu'il faut faire la différence entre la perméabilité et la perméance. La perméance ne prend pas en compte l'épaisseur de la membrane. Elle caractérise la quantité de solvant traversant un mètre

carré de matériau en une heure pour une différence de pression d'un bar entre les deux faces de la membrane. Elle caractérise ainsi une membrane ayant une épaisseur homogène donnée. La perméabilité, quant à elle, est une grandeur caractéristique du matériau membranaire puisqu'elle ne prend pas en considération le flux réel du solvant mais le flux normé par rapport à l'épaisseur. La perméabilité et la perméance sont reliées par la relation suivante :

$$\textbf{Perméabilité} = \textbf{Perméance} \times \textbf{épaisseur}$$

Néanmoins, dans la littérature et par abus de langage, le terme « perméabilité » est souvent utilisé pour faire référence à la « perméance ». Les perméances de membranes commerciales sont comparées entre elles car les épaisseurs exactes sont rarement données par les fournisseurs. D'un point de vue industriel, la perméance est bien le paramètre privilégié car elle traduit la productivité de la membrane.

Dans ce travail, différentes membranes PERVAPTM 4060 appartenant à différents lots ont été utilisées. Tous les flux mesurés ont été normés par rapport à l'épaisseur pour faciliter la comparaison des performances de la membrane étudiée dans différents solvants. Ainsi dans ce qui suit le terme « flux » sera utilisé pour désigner la densité de flux normée par l'épaisseur de la membrane.

Les résultats de flux présentés sur la Figure C. 17, montrent une très grande différence entre les solvants polaires comme l'éthanol et des solvants peu polaires comme l'heptane ou le toluène.

Les perméabilités obtenues sont par exemple de $7 \cdot 10^{-6}$ l.m/hm²bar et de $4 \cdot 10^{-6}$ l.m/hm²bar respectivement pour l'hexane et le toluène contre une perméabilité d'uniquement $2 \cdot 10^{-7}$ l.m/hm²bar pour l'éthanol (soit 35 fois moins que l'hexane et 20 fois moins que le toluène).

Comme expliqué ci-dessus, il n'est pas toujours évident de comparer nos résultats avec ceux de la littérature étant donné que ces derniers sont le plus souvent donnés en terme de perméance. Mais sachant que les épaisseurs des couches actives des membranes commerciales sont généralement de l'ordre du micron, ceci nous permet au moins de vérifier l'ordre de grandeur de nos résultats.

Vankelecom et al. [19] ont rapporté pour le toluène une perméance de 1,2 l /hm²bar à travers une membrane composite PDMS/ PAN-PE, tandis que Darvishmanesh et al. [29] ont rapporté une valeur de une perméance de 4,36 l /hm²bar pour la membrane commerciale à base de PDMS (MPF-50).

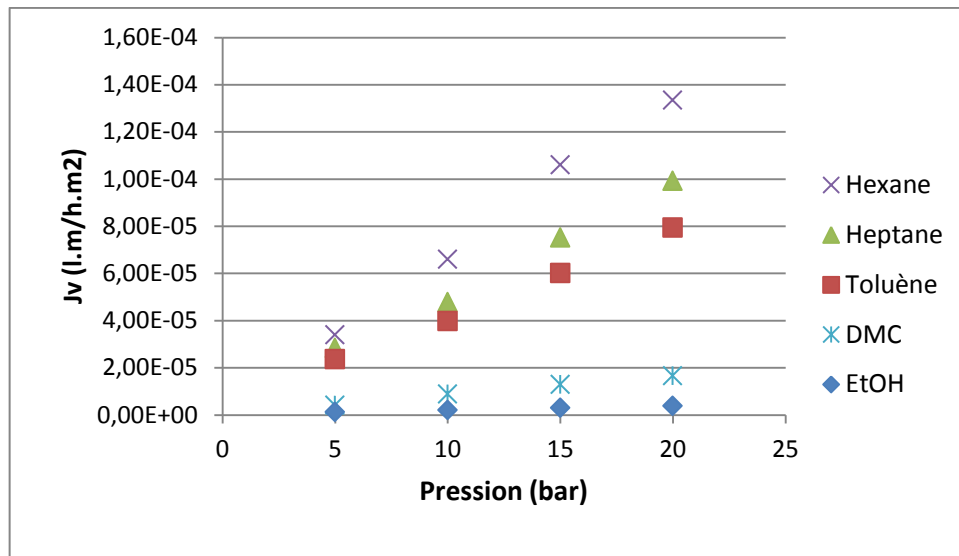


Figure C. 17 : Variation des flux des différents solvants organique à travers la membrane PERVAPTM 4060 en fonction de la pression à 30 °C

Afin de mieux comprendre la tendance des flux, nous avons porté sur la Figure C. 18 les flux normalisés en fonction des paramètres de solubilité des différents solvants. Il ressort clairement de cette présentation que plus le paramètre de solubilité du solvant est proche de celui de la membrane plus le flux enregistré est important. En reliant ce résultat à celui obtenu pour les taux de gonflement (discuté dans la section III.3.1), on peut dire que le gonflement peut être un très bon indicateur ne serait ce que qualitatif des flux de perméation.

La question qui se pose à ce stade :

La sorption serait elle donc une grandeur déterminante dans le transport des solvants en NFO ? Et quel rôle joue cette grandeur dans la sélectivité membranaire lorsqu'un mélange est considéré ?

Une exception est néanmoins notée concernant l'hexane. En effet en comparant son flux avec celui de l'heptane, dont le paramètre de solubilité est plus proche de celui de la membrane et qui la gonfle donc plus, on pourrait s'attendre à des flux plus élevés avec l'heptane. Cependant, pour toutes les pressions testées, les flux enregistrés avec l'hexane étaient supérieurs à ceux enregistrés avec l'heptane.

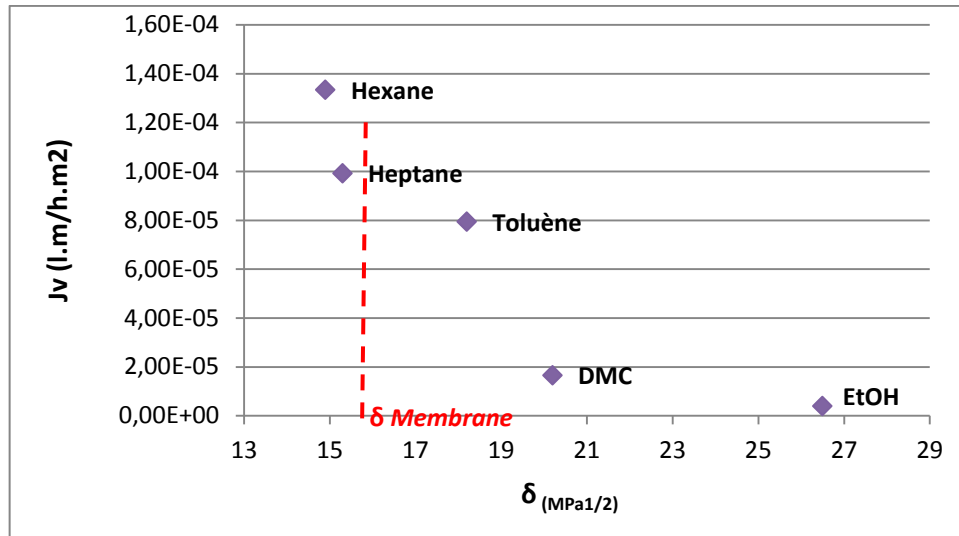


Figure C. 18 Variation des flux des différents solvants organiques à travers la membrane PERVAPTM 4060 en fonction du paramètre de solubilité du solvant ($P=20$ bar, $T=30^\circ\text{C}$).

En effet le transport est le résultat de deux phénomènes distincts : **la sorption** qui correspond à la composante thermodynamique du transport et **la diffusion** qui correspond à la composante cinétique.

Ainsi pour des solvants ayant des affinités très comparables vis-à-vis de la membrane, la diffusion apparaît donc comme un paramètre déterminant pour le flux de perméation.

Ceci peut être expliqué en prenant en considération les viscosités des deux solvants. En effet selon la loi de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion d'un solvant est inversement proportionnel à sa viscosité.

$$D = \frac{K_B * T}{6 * \pi * r_m * \eta} \quad (\text{C-26})$$

avec D : coefficient de diffusion (m^2/s)

K_B : constante de Boltzmann ($=1.3806488 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

T : température absolue (K)

r_m : rayon moléculaire (m)

η : viscosité du solvant (Pa.s)

La viscosité de l'hexane étant inférieure à celle de l'heptane (Tableau C. 1), il en découle un coefficient de diffusion supérieur pour le premier solvant ce qui pourrait expliquer l'ordre des flux obtenus. La viscosité apparaît donc comme un paramètre déterminant pour le transport,

dès lors que des solvants ayant des affinités comparables vis-à-vis de la membrane sont considérés.

Cependant la viscosité qui peut être interprétée ici en terme de diffusion, apparait aussi comme l'un des paramètres principaux régissant le transport visqueux dans les membranes poreuses.

En se basant uniquement sur ces résultats peut on vraiment trancher en faveur d'un mécanisme de transport des solvants purs en NFO ?

III.3.3. Mécanisme de transport des solvants purs

A ce stade de l'étude, et avec les données de flux dont nous disposons, nous avons essayé de comparer l'évolution du flux en fonction de certains paramètres, à savoir le gonflement, la viscosité ou encore le volume molaire. Le but de cette approche était de voir s'il y avait un paramètre qui permettrait une meilleure corrélation des résultats que les autres, ce qui pourrait nous renvoyer vers un mécanisme de transport plutôt qu'un autre.

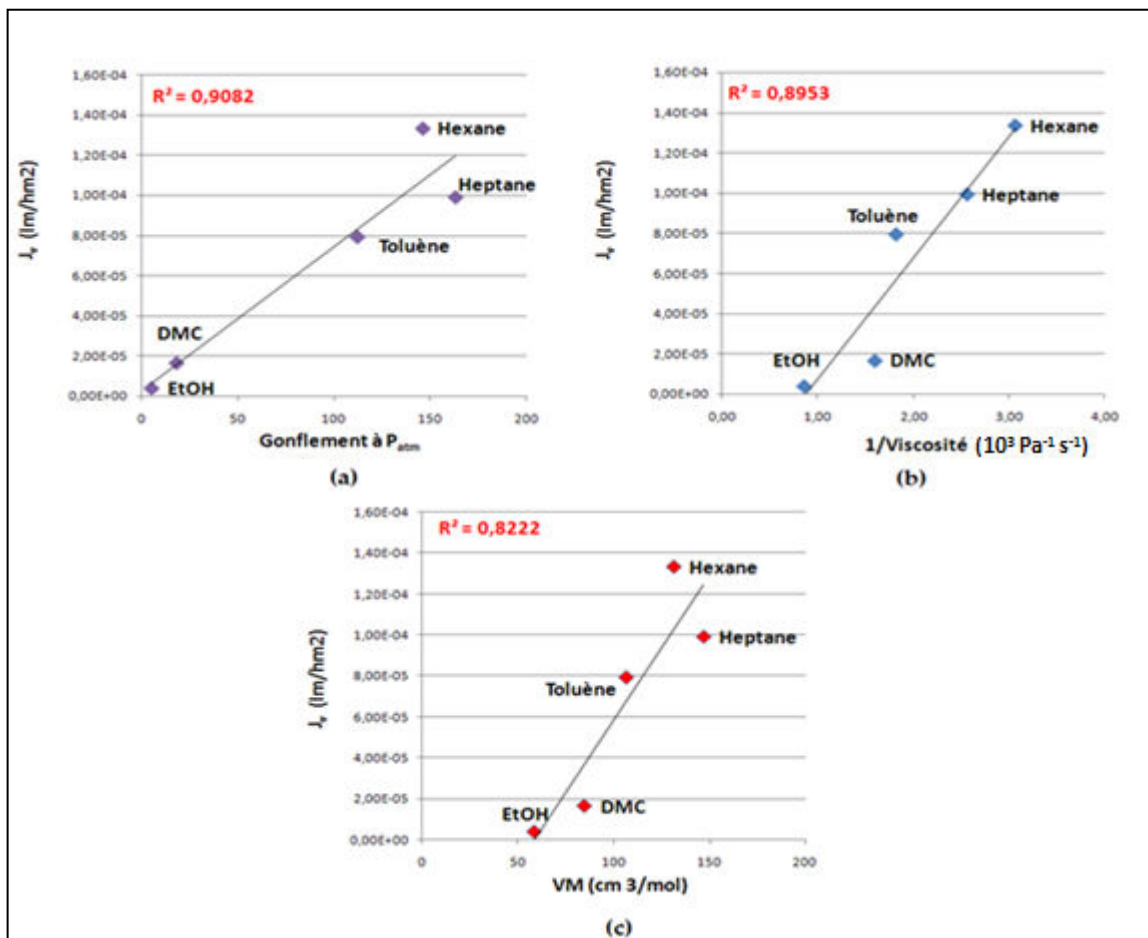


Figure C. 19 : Variation des flux de différents solvants en fonction (a) du gonflement massique à pression atmosphérique (b) de l'inverse de la viscosité (c) du volume molaire.

Néanmoins, comme on peut l'observer sur la Figure C. 19, les coefficients de corrélation des différentes courbes sont assez proches, ce qui ne permet pas de distinguer un paramètre plus déterminant que les autres.

La courbe C.19 (b) montre que pour 3 solvants sur 5, le flux de perméation est inversement proportionnel à la viscosité. Ce constat qui peut être la signature d'un transport diffusif, pourrait aussi nous orienter vers un transport convectif suivant la loi de Hagen-Poiseuille.

$$J_i = \frac{d_{pore}^2 \cdot \varepsilon \Delta P}{32 \cdot \eta \cdot \tau \cdot l}$$

avec d : diamètre des pores (m)

ε : porosité de la couche active(-)

τ : facteur de tortuosité du pore (-)

η : viscosité du solvant (Pa.s)

Cette corrélation semble intéressante d'autant plus qu'elle peut convenir à des solvants de natures différentes (alcanes et alcools dans notre cas).

Cependant certains paramètres inconnus tels que le diamètre des pores ou encore la porosité de la membrane semblent difficiles à déterminer avec rigueur pour une membrane initialement dense, comme c'est le cas de la membrane PERVAP™ 4060. Plusieurs auteurs ont déjà essayé d'y avoir accès expérimentalement et se sont retrouvés face à des résultats contradictoires.

Ce fut le cas pour Gibbins et al. [34] qui ont calculé le diamètre des pores de la membrane STARMEM™ 122 à base de polyimide selon 3 modèles différents. Ils ont rapporté des valeurs de diamètres de 0,52 nm à 0,65 nm, alors que les solutés avaient des diamètres plus grands allant de 0,53 nm à 0,64 nm. Si les diamètres déterminés de la membrane étaient corrects, le rejet de tous les solutés à travers la membrane aurait été total à cause d'un simple effet de tamisage, ce qui n'était pas le cas. Les auteurs ont donc conclu à une faiblesse dans les modèles utilisés pour le calcul.

En outre, les résultats obtenus lors de la section précédente du manuscrit (Partie B), nous orientent plus vers le mécanisme de solution-diffusion. Comme il a déjà été expliqué aucune preuve du caractère poreux ou pseudo-poreux de la membrane dense gonflée n'a pu être mise en évidence. Les coefficients de diffusion du solvant calculés à deux stades différents de la

sorption à pression atmosphérique (1^{ère} et 2^{ème} demi-sorption) se sont avérés être quasiment identiques.

Les suppositions de certains auteurs selon lesquelles une membrane hautement gonflée pourrait acquérir une structure poreuse ne semblent pas être pertinents au regard de nos résultats.

Afin vérifier la validité du modèle de solution-diffusion et comme les résultats de flux semblent à eux seuls insuffisants pour trancher en faveur de ce mécanisme, nous nous proposons dans cette partie de combiner les résultats de gonflement obtenus dans la partie B, aux résultats de flux obtenus dans cette partie (Partie C).

Comme schématisé sur la Figure C. 20, la démarche adoptée est la suivante :

- Dans la partie B du manuscrit, les résultats de gonflement ont été présentés en fonction de la pression. Comme expliqué précédemment, les deux expériences du suivi du gonflement en fonction de la pression nous ont permis de calculer les valeurs de gonflement au niveau des côtés amont et aval de la membrane. Une simple conversion des gonflements en concentrations nous permet calculer le gradient de concentration établi à travers la membrane pour chaque pression ($\Delta\text{Concentration} = f(\text{Pression})$).

- Pour des raisons techniques, les expériences de gonflement ont été menées à une gamme de pression inférieure à la gamme de pression testée lors des expériences de perméation dans la partie C. Comme l'évolution des flux en fonction de la pression s'est avérée être linéaire, nous pouvons facilement remonter aux valeurs des flux correspondant aux pressions auxquelles les expériences de gonflement ont été menées ($J = f(P)$).

→ La combinaison des deux courbes nous permet d'associer à chaque valeur de pression, un gradient de concentration et le flux de perméation correspondant, ce qui nous permet de tracer la courbe $J = f(\Delta C_c)$.

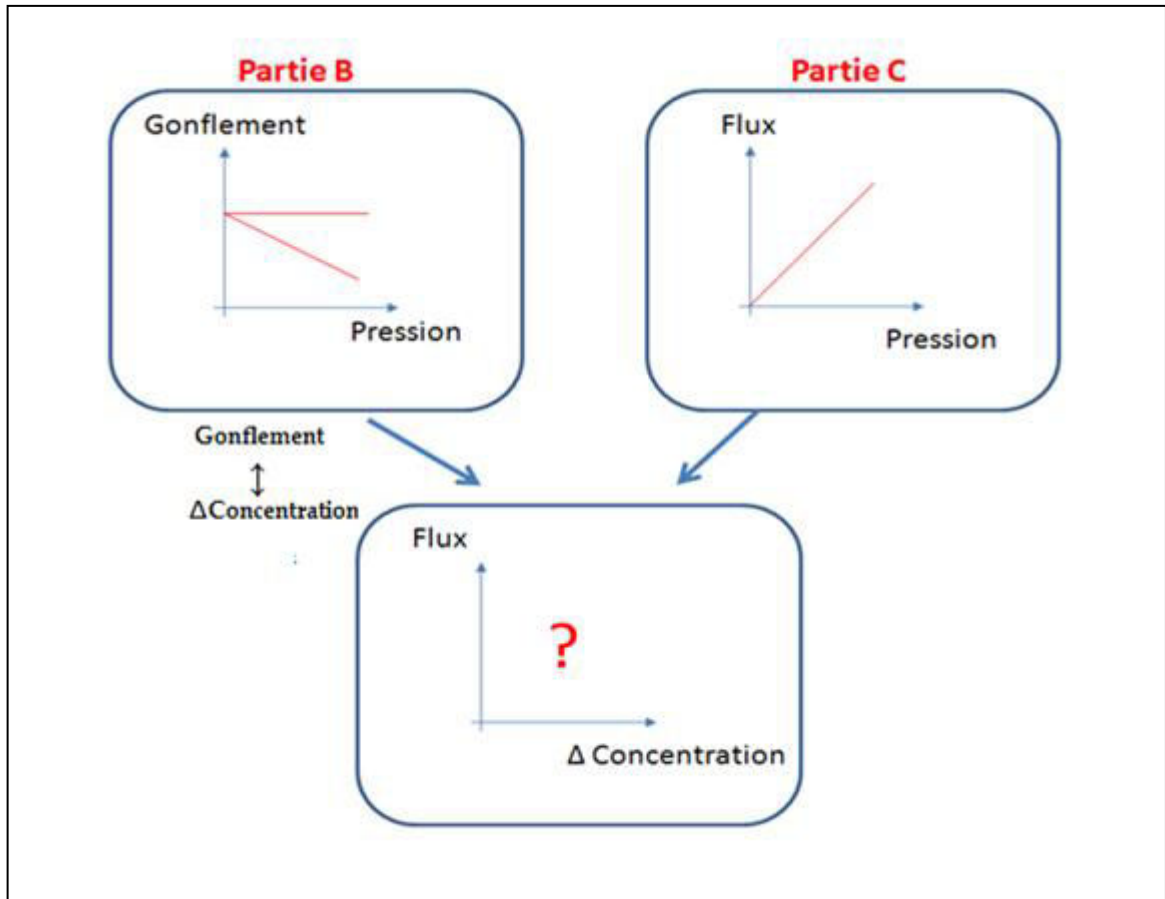


Figure C. 20: Démarche adoptée pour la compréhension du mécanisme de transport des solvants organiques

Le but de cette démarche est de voir si l'on peut expliquer nos résultats par la loi de Fick

$$J = \frac{D_i (C_{i0} - C_{il})}{l}$$

Grâce à la combinaison des résultats de gonflement et des flux de perméation, un seul paramètre demeure inconnu dans cette équation : le coefficient de diffusion D_i .

Si le transport suit le mécanisme de solution-diffusion et donc la loi de Fick, il doit exister une relation linéaire affine entre le flux molaire J_m et le gradient de concentration ΔC_c , quelque soit la pression et le taux de gonflement.

En suivant donc cette démarche et en combinant les résultats présentés sur les figures B.15, B.17 et C.17 nous avons présenté la variation des flux de l'heptane, du toluène et de l'éthanol en fonction de leur gradient de concentration à travers la membrane (Figure C.21).

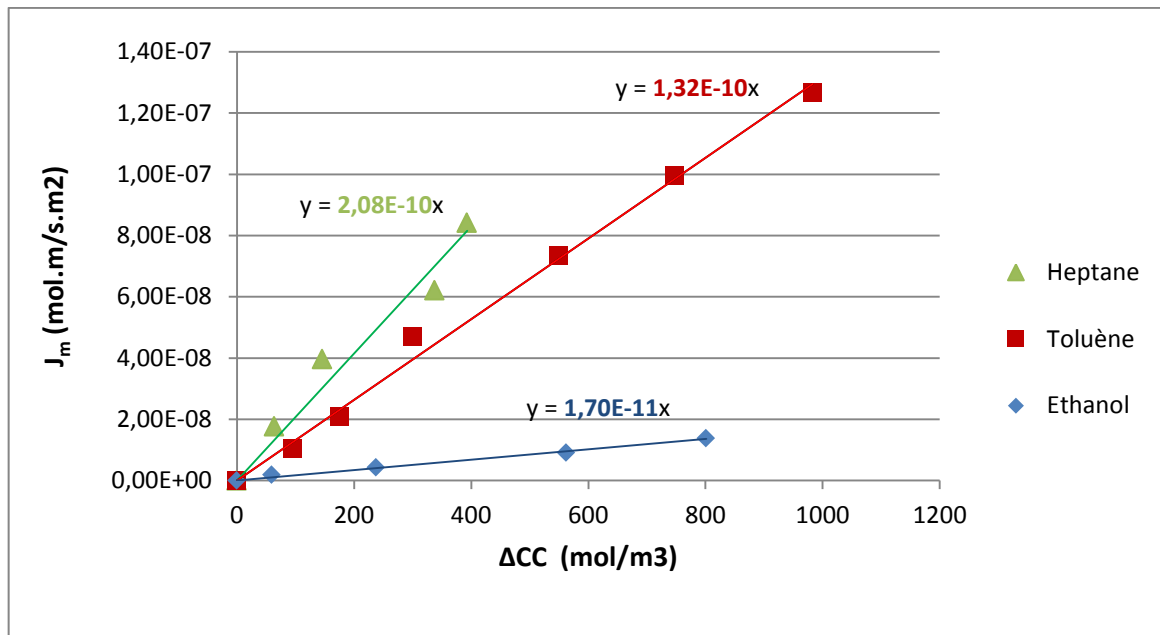


Figure C. 21: Variation du flux du solvant en fonction de son gradient de concentration à travers la membrane

Les courbes obtenues pour les 3 solvants sont bien des droites passant par l'origine. Leur coefficient directeur peut ainsi être assimilé au coefficient de diffusion du solvant dans la membrane (en m^2/s). On vérifie ainsi que pour la série de solvants étudiée, le transport suit la loi de Fick avec un coefficient de diffusion constant, conformément à ce qui est attendu et connu pour les matrices élastomères [44], [45].

Les valeurs calculées des coefficients de diffusion sont aussi conformes à la plage des valeurs rapportées dans la littérature pour le PDMS lorsqu'un mécanisme de solution-diffusion est considéré [44], [46], [47]. Han et al. [48], ont par exemple rapporté un coefficient de diffusion du toluène dans le PDMS de $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, Boscaini et al. [49] un coefficient de $1,15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, et Oh et al. [50] un coefficient $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces valeurs sont très proches de celle trouvées lors de notre étude ($1,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

De plus il convient de noter que les coefficients de diffusion des trois solvants sont du même ordre, c'est à dire entre 10^{-10} et $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cela signifie que les degrés de gonflement qui sont fortement différents, variant entre 5% pour l'éthanol et 163% pour l'heptane, ne semblent pas modifier fortement les coefficients de diffusion. Ce résultat est a priori cohérent avec nos conclusions précédentes stipulant l'absence de l'apparition d'un caractère poreux des membranes sous l'effet du gonflement. En effet si tel était le cas, il serait logique de trouver

des valeurs de D bien supérieures aux valeurs des D de diffusion et très différents entre l'éthanol et le toluène par exemple.

Ainsi, la différence entre l'éthanol qui gonfle très peu la membrane et les deux autres solvants avec lesquels les gonflements sont plus importants peut simplement être comprise comme une conséquence de la concentration locale en solvant, plus élevée dans le deuxième cas. Cette différence a déjà été mise en évidence par Paul et al.[2]. Les auteurs avaient rapporté des coefficients de diffusion de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-9} m^2/s pour les liquides dans les polymères fortement gonflés, contre des coefficients de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-11} m^2/s dans les polymères légèrement gonflés.

Il faut aussi noter que pour le système heptane /PDMS la valeur du coefficient de diffusion déterminée par la loi de Fick est égale à $2,08 \cdot 10^{-10}$ m^2/s alors que la valeur déterminée à pression atmosphérique lors de l'étude de la cinétique du gonflement était de $2,1 \cdot 10^{-10}$ m^2/s . Ceci prouve que la diffusion des solvants dans les élastomères est indépendante de la pression. Les valeurs de D peuvent ainsi être déterminées en « mode statique » à pression atmosphérique sans devoir procéder à des expériences de perméation.

III.3.4. Perspectives pour la compréhension du mécanisme de transport des solvants purs : Approche prédictive

En suivant le raisonnement de la section précédente, on peut conclure que les flux de perméation peuvent être prédits pour un système donné en connaissant :

- 1) Le gradient de concentration du solvant à travers la membrane dense en fonction de la pression
- 2) Le coefficient de diffusion du solvant dans la matrice membranaire.

1) Prévoir l'évolution du gradient de concentration du solvant en fonction de la pression revient à prévoir l'évolution de la fraction volumique du solvant à l'équilibre ϕ_s .

Certains auteurs comme Lietor-Santos et al. ont déjà montré l'existence d'une relation linéaire entre la pression de gonflement et le paramètre d'interaction de Flory-Huggins [51]. La fraction volumique du solvant peut être facilement déterminée à partir du paramètre d'interaction en se basant sur l'équation de Flory-Huggins.

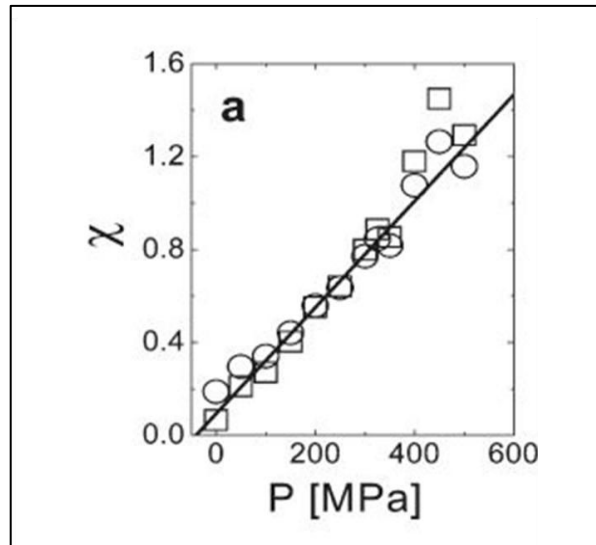


Figure C. 22: Variation du paramètre d'interaction en fonction de la pression pour le système *pNIPAM-allylamine / D₂O* [51]

- 2) Contrairement aux coefficients de diffusion dans les gaz, les coefficients de diffusion dans les milieux liquides sont indépendants de la pression puisqu'il s'agit d'un milieu incompressible.

Ce coefficient étant aussi indépendant de la concentration dans les élastomères, il nous suffit de disposer pour chaque solvant d'une seule valeur de D dans un polymère donné pour prévoir les flux à différentes pressions.

Le coefficient D peut dans ce cas être déterminé :

- Soit par le calcul. Pour cela plusieurs modèles sont disponibles, comme la théorie du volume libre proposé par Lustig et Peppas[52].
- Soit à partir de la littérature si le système étudié a déjà été considéré dans d'autres études.
- Soit expérimentalement, à partir des mesures de sorption à pression atmosphérique.

III.4. Etude du transport des solutés

L'une des applications visées en nanofiltration organique est la rétention de solutés présents dans un solvant donné. Pour que cette séparation soit la plus efficace possible, il convient de choisir une membrane permettant d'avoir un flux maximal pour le solvant et un flux minimal pour le soluté.

Plusieurs questions s'imposent immédiatement :

Doit-on choisir la membrane en fonction du soluté à retenir ou en fonction du solvant dont on veut favoriser le passage ?

Une membrane fortement gonflée aura-t-elle forcément des faibles taux de rejet indépendamment de la nature du soluté à retenir ?

Quelles sont les caractéristiques physico-chimiques prépondérantes du soluté à prendre en considération pour choisir une membrane capable d'un fort taux de rejet ?

Plusieurs interactions doivent être considérées en nanofiltration organique : interaction solvant-membrane, interaction solvant-soluté et interaction soluté-membrane.

Laquelle de ces interactions aura l'effet le plus déterminant sur les performances de la membrane en terme de rétention ?

Les résultats des parties précédentes ont permis de répondre à certains questionnements concernant le solvant : sa perméabilité est d'autant plus grande que son affinité pour la membrane est grande.

Hors phénomène de couplage on peut se demander si ces mêmes règles s'appliquent directement aux solutés, qui sont des composés minoritaires de masses molaires 10 à 100 fois supérieures à celles des solvants.

Compte tenu de l'absence de modèle universel établi pour le transport du soluté, l'approche expérimentale suivie a été de choisir, dans la mesure du possible, des solutés permettant la séparation des effets d'affinité, assimilés aux paramètres de solubilité, des effets de diffusion, assimilés en première approche à la masse molaire.

Cependant le choix de solutés pouvant convenir n'est pas simple et se heurte à plusieurs problèmes expérimentaux.

III.4.1. Choix des solutés

Le choix des solutés est une étape assez contraignante. L'idée était d'avoir une série de solutés de propriétés différentes solubles dans une large gamme de solvants organiques afin d'avoir le plus de points de comparaison possibles.

Notre choix s'est fixé sur deux familles de solutés : des colorants et des alcanes

L'avantage majeur des colorants est qu'ils peuvent être facilement analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

Une présélection de plusieurs colorants de différentes masses molaires a été faite. Cependant certaines difficultés ont été rencontrées avec quelques colorants :

- *Des problèmes de solubilité* : certains colorants n'étaient pas solubles dans tous les solvants étudiés *exemple* : Eosine Y → insoluble dans l'heptane et l'hexane
Erythrosine B → insoluble dans le DMC et l'heptane
- *Des problèmes d'absorbance* : Certains colorants solubles dans le solvant, ne présentent aucune absorbance en UV-Visible, probablement en raison d'un coefficient d'extinction molaire très faible aux concentrations étudiées ;
exemple : Eosine Y → pas d'absorbance dans le toluène et le DMC
Erythrosine B → pas d'absorbance dans le toluène
- Des problèmes de linéarité de la courbe d'étalonnage
exemple : Eosine Y → dans l'éthanol

Après élimination de tous les colorants présentant l'un des problèmes cités ci-dessus, trois solutés de différentes masses molaires et de différentes propriétés ont été retenus pour la suite de l'étude.

Le premier est le Sudan Blue, l'avantage de ce soluté est sa solubilité dans une large gamme de solvants organiques. Il a pu être testé dans tous les solvants étudiés.

Les deux autres solutés (Rouge SM1P et Alphazurine FG) n'ayant pas les mêmes solubilités, ont été testés uniquement dans certains solvants, dans le but d'avoir des points de comparaison complémentaires.

Le choix des alcanes linéaires a été fait de manière à avoir trois alcanes ayant presque les mêmes masses molaires que les 3 solutés sélectionnés.

Le Tableau C. 9 résume l'ensemble des différentes solutions testées ainsi que les interactions entre les 3 éléments du système : la membrane, le solvant et le soluté.

Tableau C. 9 : Tableau récapitulatif des différentes combinaisons solutés-solvants testées et des différentes interactions

$ \delta_{\text{Solvant}} - \delta_{\text{Membrane}} $ (MPa) ^{0,5}	Soluté Solvant	$ \delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Solvant}} $ (MPa) ^{0,5}					
		Sudan Blue	Rouge SM1P	Alphazurine FG	C24	C30	C50
0,1	Heptane	5,72					
0,5	Hexane	6,12					
2,8	Toluène	2,82	3,7	17,1	1,76	1,65	1,45
4,8	DMC	0,82	1,7	15,1			
11,1	Ethanol	5,48	4,6	8,8			
	$ \delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Membrane}} $ (MPa) ^{0,5}	5,62	6,5	19,9	1,04	1,15	1,35

III.4.2. Transport sélectif du soluté à travers la membrane : Interactions Solvant-Membrane –Soluté

Dans cette partie, une investigation a été menée pour essayer de comprendre au mieux le transport des solutés en milieu organique.

Afin de pouvoir interpréter les résultats en prenant en compte les effets liés à la sorption et ceux liés à la diffusion, certains paramètres représentatifs de ces deux effets ont été calculés :

- Le coefficient de partage K : ce paramètre traduit l'effet des différentes affinités régissant le système puisqu'il prend en considération les paramètres de solubilité des différents éléments (soluté, solvant et membrane) [53].

Il représente en effet le partage à l'équilibre du soluté i entre la membrane et le solvant

$$K = \frac{C_i^{\text{membrane}}}{C_i^{\text{solvant}}} = \frac{C_i^{\beta}}{C_i^{\alpha}} = \exp \left[-\frac{V_i}{R \cdot T} (\delta_{\beta} - \delta_{\alpha})(\delta_{\beta} + \delta_{\alpha} - 2\delta_i) \right] \quad (\text{C-27})$$

avec

C_i^{β} : concentration du soluté i dans la membrane

C_i^{α} : concentration du soluté i dans le solvant

V_i : volume molaire du soluté i (cm³ mol⁻¹)

R : 8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹

T : température (K)

δ_α : paramètre de solubilité du solvant ($\text{MPa}^{0.5}$)

δ_i : paramètre de solubilité du soluté i ($\text{MPa}^{0.5}$)

δ_β : paramètre de solubilité de la membrane gonflée ($\text{MPa}^{0.5}$)

δ_β est calculé comme suit :

$$\delta_\beta = (\Phi_\alpha \times \delta_\alpha) + (\Phi_m \times \delta_m)$$

avec

Φ_α : fraction volumique du solvant

Φ_m : fraction volumique de la membrane

δ_m : paramètre de solubilité de la membrane sèche ($\text{MPa}^{0.5}$)

- Le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant pur D_0 calculé selon la loi de Wilke et Chang [54]. Ce coefficient traduit la diffusion du soluté dans le solvant sans aucune prise en considération des conditions de nanofiltration

$$D_0 = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(xM_1)^{0.5} T}{\eta V^{0.6}}$$

avec M_1 : masse molaire du solvant (g/mol)

T : température (K)

η : viscosité de la solution (cP)

V : volume molaire du soluté (cm^3/mol)

x : paramètre d'association (-)

Pour les solvants non associés (pas de liaison hydrogène) le paramètre x est égal à 1 (Heptane, toluène, DMC)

Pour les solvants associés ce paramètre est à considérer. Dans notre cas $x_{\text{éthanol}}=1,5$.

- Le coefficient de diffusion multiconstituant du soluté i dans la membrane D_{2m} calculé selon le modèle reformulé de la solution diffusion [36]. Ce coefficient traduit la diffusion du soluté dans la membrane gonflée dans les conditions de nanofiltration.

Toutes les valeurs utilisées pour le calcul (flux du solvant et du soluté, fractions du solvant et du soluté dans les faces amont et aval de la membrane ...), sont des valeurs expérimentales obtenues lors de nos expériences de sorption et de nanofiltration).

$$D_{2m} = \frac{\bar{w}_m e (n_2 + n_2 \varepsilon_2 \frac{\bar{w}_1}{\bar{w}_m} - \varepsilon_2 \frac{\bar{w}_2}{\bar{w}_m} n_1)}{\rho_m (w_{20} - w_{2l})} \quad (C-28)$$

Avec e : épaisseur de la couche active de la membrane

n_2 : flux massique du soluté (g/m²s)

n_1 : flux massique du solvant (g/m²s)

ρ_m : masse volumique de la membrane (g membrane / m³ membrane)

$$\bar{w}_1 = \frac{W_{10} + W_{1l}}{2}$$

$$\bar{w}_2 = \frac{W_{20} + W_{2l}}{2}$$

$$\bar{w}_m = \frac{W_{10} + W_{1l}}{\ln\left(\frac{1-w_{1l}}{1-w_{10}}\right)}$$

w_{10} : fraction massique du solvant dans la face amont de la membrane (g/g)

w_{1l} : fraction massique du solvant dans la face aval de la membrane (g/g)

w_{20} : fraction massique du soluté dans la face amont de la membrane (g/g)

w_{2l} : fraction massique du soluté dans la face aval de la membrane (g/g)

ε_2 : coefficient de couplage frictionnel, calculé comme suit :

$$\varepsilon_2 = - \frac{(1 - \sigma) \bar{c}_2 J_v M_2 \bar{w}_m}{(1 - \sigma) \bar{c}_2 J_v M_2 \bar{w}_1 - \bar{w}_2 n_1} \quad (C-29)$$

Avec σ : coefficient de réflexion (assimilé au taux de rejet maximal)

$\bar{c}_2$: moyenne logarithmique de la concentration du soluté à travers la membrane

J : densité de flux volumique du solvant (m³/m²s)

M_2 : masse molaire du soluté (g/mol)

w_{10} et w_{1l} sont accessibles expérimentalement grâce aux expériences de mesure du gonflement en fonction de la pression (Partie B du manuscrit).

w_{20} et w_{2l} sont calculés en connaissant le coefficient de partage K du soluté et sa concentration dans les solutions de rétentat et de perméat.

Le coefficient D_{2m} n'a pas pu être calculé pour tous les solutés dans tous les solvants : le calcul est impossible pour les solutés ayant un rejet total ou négatif et pour les solvants dont les valeurs de w_{1l} ne sont pas disponibles.

La démarche compréhensive adoptée est la suivante :

→ Pour estimer l'effet du solvant sur la séparation, le comportement d'un seul soluté dans plusieurs solvants doit être considéré.

→ Pour isoler l'effet du soluté, plusieurs solutés dans un même solvant doivent être pris en considération.

III.4.2.1. Effet du solvant sur la sélectivité

Si le solvant a un effet sur la séparation en nanofiltration, l'une des questions qui se posent est de savoir si cet effet est régi par l'interaction du solvant avec la membrane, de son interaction avec le soluté ou de ces deux interactions combinées.

Ainsi, dans un premier temps, et afin d'isoler l'effet du solvant, nous nous sommes intéressés au comportement de chacun des solutés séparément dans les différents solvants sans chercher à comparer les solutés entre eux.

La Figure C. 23 présente l'évolution de la rétention du Sudan Blue dans la gamme de solvants testés. En plus des taux de rejet, nous avons présenté sur le même graphe les différentes données qui peuvent nous servir de base pour l'interprétation des résultats à savoir l'affinité membrane-solvant, l'affinité soluté-solvant et l'affinité soluté-membrane.

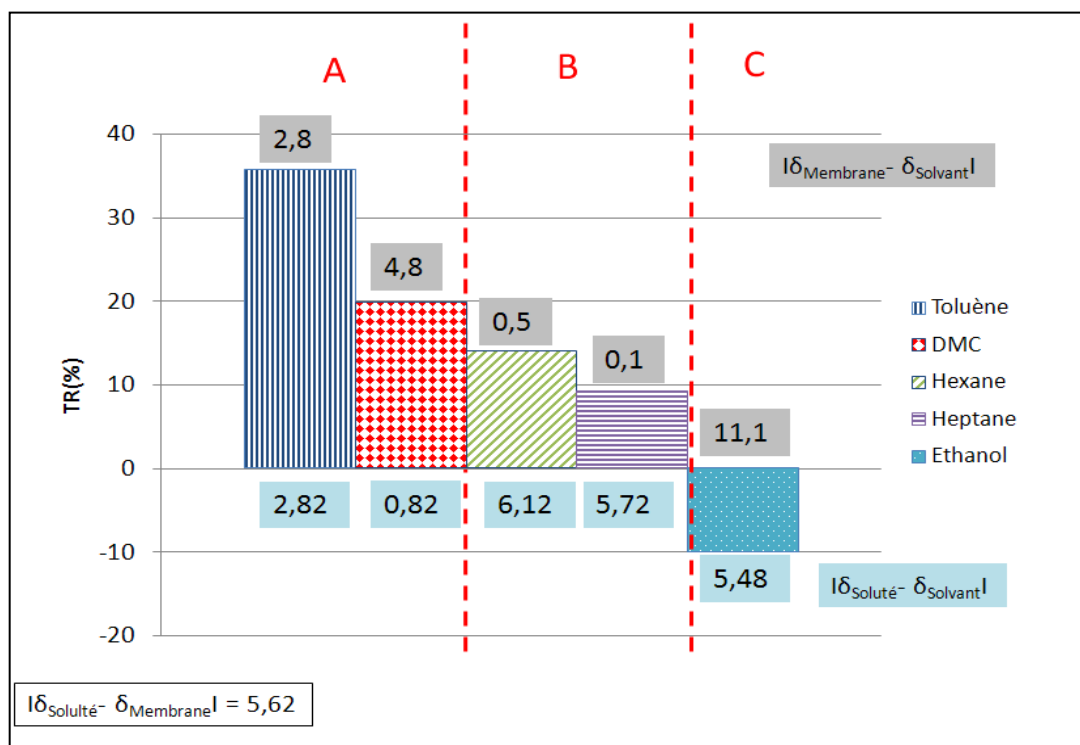


Figure C. 23 : Taux de rejet du Sudan Blue dans différents solvants organiques à travers la membrane PERVAP™ 4060 à 15 bar

La première conclusion évidente qui ressort de ce graphique est que le solvant a incontestablement un effet important sur la rétention du soluté. Ainsi pour le même soluté le taux de rejet varie entre 36% dans le toluène et -10 % pour l'éthanol. Ce résultat illustre la différence majeure entre la nanofiltration menée en milieu organique et celle en milieu aqueux, différence qui rend les performances des membranes plus difficilement prévisibles en milieu organique.

Pour une meilleure analyse des résultats obtenus, le graphe peut être divisé en 3 zones :

- **La zone A** est la zone présentant les plus hauts taux de rejet de la série. Dans cette zone le soluté a plus d'affinité pour le solvant que pour la membrane ($|\delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Solvant}}| < |\delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Membrane}}|$) ou encore ($K < 1$). En d'autres termes, plus la solution solvant-soluté est thermodynamiquement stable, moins le soluté passe dans la membrane, ce qui augmente son rejet.

Cependant si cette hypothèse est valable pour expliquer les taux de rejet relativement élevé de la zone A en comparaison avec les autres zones, elle ne semble pas suffisante pour expliquer un taux de rejet plus élevé dans le toluène ($K=0,38$) que dans le DMC ($K= 0,07$). Cette incohérence peut venir du fait que nous basons notre interprétation uniquement sur la composante relative à l'affinité sans prendre en considération la diffusion.

Nous avons ensuite essayé de vérifier ce résultat avec un autre soluté. Nous avons noté que cette tendance est vérifiée avec le Rouge SM1P dans une série de 3 solvants pour lesquels le soluté a plus d'affinité qu'il n'en a pour la membrane. Comme le montre la Figure C. 24, plus l'affinité du soluté avec le solvant est grande, plus le taux de rejet est important.

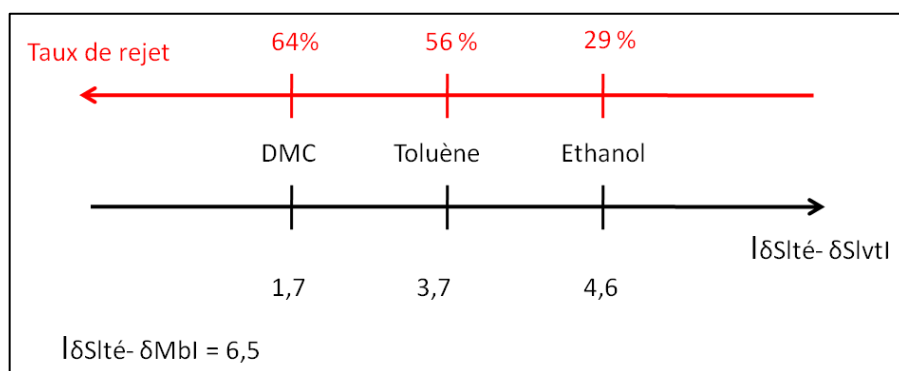


Figure C. 24 : Evolution de l'affinité du Rouge SM1P avec le DMC, le Toluène et l'Ethanol et évolution du taux de rejet à 15 bar dans les trois solvants à travers la membrane Pervap4060

- **La zone B** : Dans cette zone, le soluté a pratiquement la même affinité pour la membrane que pour le solvant ($|\delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Solvant}}| \approx |\delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Membrane}}|$) ou encore ($K \approx 1$). Dans ce cas là, une diminution du taux de rejet est notée comparée à la première situation. Ceci peut être

expliqué par le fait qu'il n'y a plus de compétition entre la dissolution du soluté dans la membrane et sa dissolution dans le solvant, du moment que les deux mécanismes se font avec la même facilité.

- **La zone C** est une zone dans laquelle un comportement particulier a été noté : il s'agit du cas de l'éthanol dans lequel le soluté présente des taux de rejet négatifs. Ce taux négatif n'est manifestement pas lié à l'affinité du soluté avec le solvant, puisque cette affinité est comparable à celle qu'il a avec l'heptane et l'hexane.

Ce qui semble à l'origine de ce résultat est la très faible affinité solvant-membrane, en comparaison avec l'affinité soluté-membrane. Ceci se traduit expérimentalement par une dissolution préférentielle du soluté dans la membrane par rapport à la dissolution du solvant dans celle-ci, ce qui conduit à des concentrations en soluté plus grandes dans le perméat que dans le rétentat, et par conséquent des taux de rejet négatifs. Il est important de noter que dans ce cas aussi, ce n'est pas la faible affinité solvant-membrane en elle-même qui conduit à ce résultat mais plutôt le fait qu'elle soit plus faible que l'affinité soluté-membrane. Ceci est conforté en considérant le cas de l'Alphazurine FG dans l'éthanol où des taux de rejet élevés ont été obtenus (89% à 15 bar), dus cette fois à une affinité soluté-membrane encore plus faible que l'affinité solvant-membrane.

Cette première analyse permet d'avoir quelques éléments de réponse :

→ L'affinité soluté-membrane semble avoir un effet déterminant sur la séparation, plus elle est petite, plus le soluté est rejeté. Ainsi les taux de rejet les plus élevés ont été obtenus pour l'Alphazurine FG, soluté qui a le moins d'affinité pour la membrane. Tandis que le Sudan Blue qui a relativement le plus d'affinité pour la membrane présente les taux de rejet les plus bas de la série.

→ Le solvant semble avoir un effet important sur la séparation à travers son interaction avec le soluté : plus le soluté a de l'affinité pour le solvant, plus son coefficient de partage est en faveur de celui-ci, ce qui augmente son taux de rejet.

Mais qu'en est-il de l'interaction solvant membrane et quel effet potentiel a-t-elle sur la séparation ?

Plusieurs auteurs partagent en effet l'idée selon laquelle une membrane fortement gonflée aurait forcément une sélectivité plus faible qu'une membrane qui l'est moins. Dans l'une de ses études au début des années 70[2], Paul avait prévu que la sélectivité des membranes fortement gonflées en milieu organique ne devrait pas être très importante.

La même explication est encore avancée dans des études très récentes. Gevers et al.[35] avaient supposé dans l'une de leurs études en 2006 qu'un gonflement important de la membrane induirait une rétention moindre du soluté par un simple effet d'entraînement par le flux important du solvant. Schmidt et al. ont quant à eux mené une étude en 2013 [55] dans laquelle ils justifiaient les faibles taux de rejet d'un ensemble de solutés dans le 2-propanol et le n-butanol à travers une membrane hydrophile à base de polyimide (STARMEMTM 122), par les taux de gonflement élevés de la membrane dans les solvants cités.

Néanmoins, les différents résultats de rétention obtenus lors de notre étude laissent croire que la sélectivité n'est pas forcément influencée par l'affinité entre le solvant et la membrane. Pour le Sudan Blue le taux de rejet le plus faible (-10%) a été enregistré avec l'éthanol, solvant qui gonfle le moins la membrane, tandis que le plus grand taux de rejet (36%) a été obtenu dans le toluène qui gonfle la membrane à plus de 110%.

L'absence de relation directe entre le taux de gonflement et le rejet est aussi affirmée par les essais menés avec l'Alphazurine FG. Ce colorant a été étudié dans trois solvants, le toluène, le DMC et l'éthanol.

Tableau C. 10 : Taux de rejet de l'Alphazurine FG à 15 bar dans l'éthanol, le DMC et le toluène, et le gonflement massique de la membrane dans ces solvants à température ambiante.

Solvant	Ethanol	DMC	Toluène
Gonflement massique (%)	5	18	112
Taux de rejet à 15 bar (%)	89,6	78,1	99,2

Les résultats présentés dans le Tableau C. 10, montrent qu'un rejet quasi-total a été obtenu dans le toluène, solvant qui gonfle le plus la membrane.

Comme le montre la photographie de la Figure C. 25 (a), la solution d'alimentation initialement de couleur bleue été récupérée incolore du côté du perméat et ce pour toutes les pressions testées. Les différents perméats ont la même apparence qu'une solution de toluène pur (Figure C. 25 (b)).

Une sélectivité très proche (89,6%) a été obtenue dans l'éthanol qui gonfle pourtant la membrane 22 fois moins que le toluène.

Ce résultat est une preuve supplémentaire de l'absence du caractère poreux de la membrane fortement gonflée. Il vient soutenir nos résultats précédents obtenus avec les solvants purs et

stipulant que la couche active de la membrane gardait son caractère dense même à des taux de gonflement très élevés.

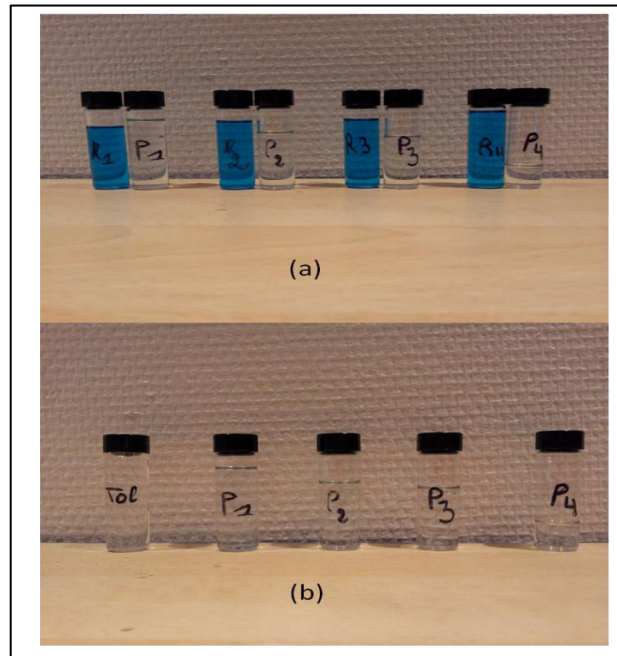


Figure C. 25 : Sélectivité de la membrane PERVAP™ 4060 pour la séparation d'un mélange toluène/Alphazurine FG (a) comparaison du rétentat et du perméat à différentes pressions (b) comparaison des perméats à différentes pressions avec une solution de toluène pur

** P= perméat , R= rétentat, Tol= toluène*

Les indices sont relatifs à la pression 1= 5bar ,2=10 bar, 3=15 bar et 4=20 bar

En plus, la comparaison des coefficients de diffusion des solutés dans les solvants purs (D_0) et dans la membrane (D_{2m}) pourrait nous aider à appuyer nos conclusions de manière quantitative. En effet, si la membrane se dotait de pseudo-pores sous l'effet d'un fort gonflement, ces pores seraient constitués par le solvant et le coefficient D_{2m} devrait se confondre avec D_0 .

Rappelons ici que le coefficient D_{2m} calculé sur la base du modèle reformulé de la solution diffusion a été calculé à partir des données expérimentales obtenues à partir des expériences de sorption sous pression ainsi que des expériences de nanofiltration.

Cependant en comparant les coefficients D_{2m} et D_0 du Sudan Blue dans l'heptane, l'hexane et le toluène et du Rouge SM1P dans le toluène et l'éthanol, on constate que le coefficient de diffusion des solutés dans la membrane est au minimum 10 fois plus petit que le coefficient de diffusion dans le solvant pur.

Tableau C. 11 : Comparaison des coefficients de diffusion dans les solvants purs (D_0) et dans la membrane (D_{2m}) du Sudan Blue et du Rouge SM1P

	<i>Sudan Blue</i>		
	Heptane	Hexane	Toluène
D_0 (m^2/s)	1,97E-09	2,37E-09	1,39E-09
D_{2m} (m^2/s)	1,50E-11	1,55E-11	9,15E-11
	<i>Rouge SM1P</i>		
	Toluène	Ethanol	
D_0 (m^2/s)	1,27E-09	5,62E-10	
D_{2m} (m^2/s)	1,26E-10	2,17E-12	

Même à des taux de gonflement élevés, comme pour le toluène ou l'heptane, le polymère continue à exercer un effet d'obstruction sur la diffusion du soluté.

De plus les valeurs de D sont en accord avec les valeurs de diffusion des solutés dans les matrices polymères denses rapportées dans la littérature. Paul et al.[30] avaient étudié le transport d'un colorant le Sudan IV dans différents solvants à travers des membranes en caoutchouc naturel faiblement réticulé. Ils ont rapporté des coefficients de diffusion du soluté à travers la membrane de $1,45 \cdot 10^{-12} m^2/s$ dans l'éthanol, $3,50 \cdot 10^{-10} m^2/s$ dans l'heptane et $4,58 \cdot 10^{-10} m^2/s$ dans le toluène.

III.4.2.2. Effet de la nature du soluté sur le taux de rejet

Pour isoler l'effet du changement des propriétés du soluté sur la sélectivité, on considère le cas des 3 colorants dans un même solvant : le toluène.

En s'intéressant à la première étape du processus de séparation qu'est la sorption, on note que plus K est petit, meilleure est la séparation. En d'autres termes la rétention est favorisée par un partage en faveur du solvant : moins le soluté a d'affinité pour la membrane plus il est retenu par celle-ci.

Les coefficients de diffusion des solutés dans la membrane, caractéristiques de la deuxième étape du transport, sont du même ordre pour le Sudan Blue et le Rouge SM1P. Dans ce cas les différences de sélectivité sont dues aux différences de sorption

Tableau C. 12 : Paramètres relatifs à la sorption et la diffusion des colorants dissouts dans le toluène dans la membrane

Soluté	$ \delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Solvant}} $ (MPa) ^{0,5}	K	D _{2m} (m ² /s)	TR (15 bar)
Sudan Blue	2,82	0,38	9,15 10 ⁻¹¹	35 %
Rouge SM1P	3,7	0,25	1,26 10 ⁻¹⁰	56%
Alphazurine FG	17,1	1,5 10 ⁻⁴		99%

Néanmoins, on aurait tendance à s'attendre à un coefficient de diffusion plus petit pour la molécule du Rouge SM1P (439 g/mol) vu qu'elle a une masse plus élevée que la molécule du Sudan Blue (350 g/mol). Le coefficient de diffusion relativement faible du Sudan Blue peut être dû au fait que le toluène a plus d'affinité pour cette molécule que pour le Rouge SM1P. Le Sudan Blue diffuserait donc entouré de plus de molécules de toluène ce qui diminuerait son coefficient de diffusion. Au vu de ce résultat, la masse molaire ne semble pas forcément être le meilleur indicateur pour prévoir la diffusion des solutés.

Ensuite, afin d'étudier le rôle de la structure du soluté sur les performances de séparation de la membrane deux familles de solutés ont été examinées dans un même solvant (le toluène) : des colorants organiques rigides et des alcanes linéaires plus flexibles. Le choix des différents solutés a été fait de manière à avoir pour chaque colorant un alcane de masse molaire comparable, le but étant de s'affranchir des effets de la masse.

Les résultats de rétention résumés dans le Tableau C. 13 montrent des taux de rejet comparables pour les solutés de même masse molaire.

A première vue, ce résultat peut paraître cohérent. Néanmoins en s'attardant sur l'affinité de chacun des solutés vis-à-vis de la membrane on remarque une grande différence : quelque soit le couple colorant-alcane considéré le colorant a beaucoup moins d'affinité pour la membrane que l'alcane.

Ainsi, pour ce qui est des colorants, la faible affinité pour le réseau PDMS concorde avec les taux de rejet obtenus, variant à 15 bar de 35,7% pour le Sudan Blue à 100% pour l'Alphazurine FG.

Cependant pour les alcanes dotés d'une affinité très grande vis-à-vis de la membrane on se retrouve face à une contradiction :

Comment peut-on atteindre des taux de rejet comparables à ceux des colorants avec des solutés comme les alcanes ayant une si forte affinité pour la membrane?

Tableau C. 13 : Evolution du taux de rejet des colorants et des alcanes dans le toluène

Soluté	Masse molaire (g/mol)	Volume molaire (cm ³ /mol)	$ \delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Toluène}} $ (MPa) ^{0,5}	$ \delta_{\text{Soluté}} - \delta_{\text{Membrane}} $ (MPa) ^{0,5}	K	TR dans le toluène à 15 bar
Sudan Blue	350,4	295,1	2,82	5,62	0,39	35,7
n-tétracosane (C24)	338,65	425,3	1,76	1,04	1,59	39,6
Rouge SM1P	439	344,2	3,7	6,5	0,25	56,4
n-triacontane (C30)	422,81	524	1,65	1,15	1,71	60,6
Alphazurine FG	792,85	531,6	17,1	19,9	1,57E-04	99,2
n-pentacontane (C50)	703,34	853,3	1,45	1,35	1,99	100

Cette contradiction apparente peut trouver ses origines tout simplement dans le fait qu'on considère ici une seule composante pour expliquer le transport des solutés à savoir la sorption. L'autre composante relative à la diffusion pourrait en effet être la composante cinétiquement déterminante pour le transport des alcanes.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé aux calculs des coefficients de diffusion travers la membrane (D_{2m}) de 4 des 6 solutés testés, le calcul étant impossible pour les deux autres solutés à cause du rejet total.

Tableau C. 14: Coefficient des diffusions du Sudan Blue, Rouge SM1P, n-tétracosane et n-triacontane dans le toluène à travers la membrane PERVAPTM 4060, calculé par selon le modèle reformulé de la solution-diffusion.

Soluté	Sudan Bleu	n-tétracosane (C24)	Rouge SM1P	n-triacontane (C30)
D_{2m} (m ² /s)	9,15E-11	2,39E-12	1,26E-10	1,62E-12

Les coefficients de diffusion calculés viennent confirmer notre hypothèse : le n-tétracosane diffuserait dans la membrane 38 fois moins vite que le Sudan Blue et le n-triacontane 77 fois moins vite que le rouge SM1P.

Mais d'où viendrait donc cette grande différence de diffusion entre des molécules ayant les mêmes masses molaires ?

Une explication possible à cette différence est la différence de structure entre les deux types de solutés.

Dans le cas des colorants qui sont des molécules rigides, la molécule une fois en solution pourrait être approximativement assimilée à une sphère de rayon hydrodynamique connu.

Pour les alcanes linéaires, la situation est tout autre. La molécule est dans ce cas une molécule flexible qui a de plus beaucoup d'affinité pour le solvant. Ces deux caractéristiques font qu'une fois en solution, les chaînes moléculaires se répartissent dans l'espace en formant une sorte de « pelote statistique » et font ainsi augmenter le rayon hydrodynamique du soluté (Figure C. 26). Ainsi, en dépit de leur grande affinité vis-à-vis de la membrane, les alcanes ont plus de mal que les colorants à diffuser à travers celle-ci. Ils sont certes plus facilement sorbés dans la membrane mais mettent beaucoup plus de temps à diffuser, contrairement aux colorants qui auront plus de difficultés à être absorbés par la membrane mais dont la diffusion serait plus importante. La compensation des deux effets conduit à des taux de rejet équivalents pour les deux familles de solutés.

Ce résultat vient appuyer la conclusion avancée ultérieurement, selon laquelle la diffusion d'un soluté ne serait pas directement corrélée à sa masse molaire.

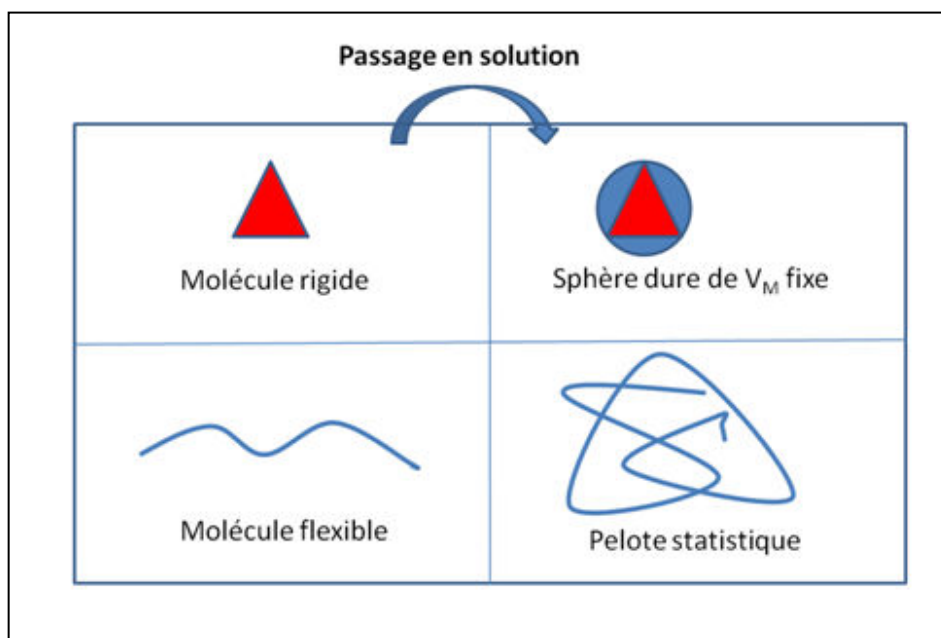


Figure C. 26 : Différence de comportement des molécules rigides et des molécules souples en solution

Un raisonnement proche de celui qu'on vient de faire a déjà été adopté dans la littérature pour mettre en évidence le rôle déterminant de la forme du soluté dans la séparation.

Zheng et al. [56] ont comparé la rétention d'acétates d'alkyles linéaires et ramifiés de même masse molaire dans le méthanol à travers deux membranes hydrophiles à base de polyimide (STARMEMTM 122 et STARMEMTM 240) et une membrane hydrophobe à base de PDMS (MPF-44). Ils ont rapporté des taux de rejet plus importants pour les molécules ramifiées pour toutes les membranes. En comparant par exemple la rétention de deux molécules de même masse molaire (144 g/l), l'une linéaire (acétate d'hexyle) et l'autre ramifiée (acétate de 2-éthylbutyle) à travers la membrane STARMEMTM 122, ils ont noté une augmentation du rejet de 17,8 % à 62% en passant de la molécule linéaire à la molécule ramifiée.

III.4.3. Effet de la pression sur le taux de rejet

Pour la majorité des systèmes étudiés, nous avons noté une augmentation du taux de rejet en fonction de la pression. Ce comportement a déjà été largement rapporté en nanofiltration organique. Whu et al.[22] ont par exemple étudié la rétention du Brillant Blue R dans le méthanol à travers une membrane dense hydrophobe (MPF-60) à 20°C. En augmentant la pression de 10 bar à 30 bar, le taux de rejet est passé de 54% à 93%. Robinson et al.[57] ont quant à eux rapporté l'augmentation avec la pression du taux de rejet de 5 solutés différents dans le xylène à travers une membrane composite PDMS/PAN.

Néanmoins lors de notre étude une particularité a été relevée : en portant le taux de rejet du Sudan Blue en fonction de la pression, des courbes en forme de « cloche » ont été obtenues. Comme le montrent les exemples illustrés dans la Figure C. 27 et la Figure C. 28 en augmentant la pression, le taux de rejet du Sudan Blue augmente jusqu'à un maximum avant de rechuter au dessus de cette valeur maximale.

Rappelons ici que chaque valeur de rejet est la moyenne d'au moins 3 valeurs obtenues à la même pression, afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences.

A notre connaissance ce comportement n'a encore jamais été rapporté dans la littérature. Cependant dans une étude de Volkov et al.[58] les auteurs ont rapporté pour la rétention du Safranin O dans l'éthanol à travers une membrane à base de PTMSP, une faible diminution du taux de rejet de 74% à 18 bar à 71% à 30 bar. Aucune explication à cette diminution n'a été avancée par les auteurs.

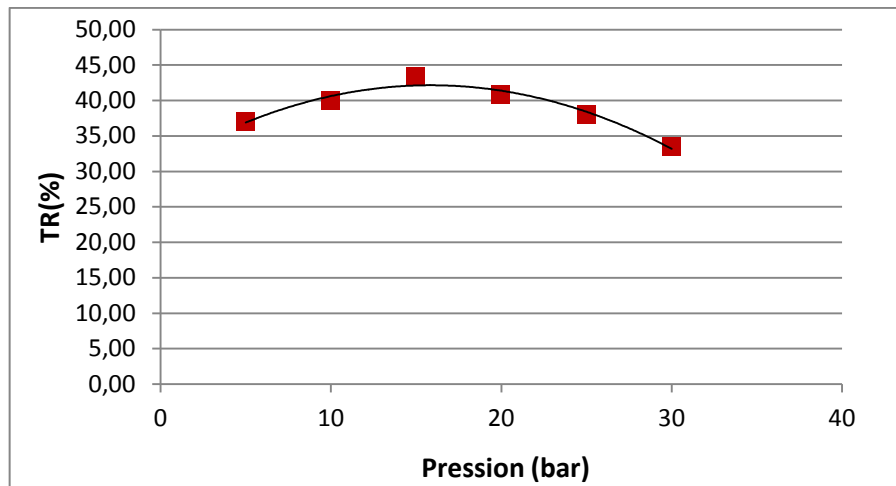


Figure C. 27 : Evolution du taux de rejet du Sudan Blue dans le toluène en fonction de la pression

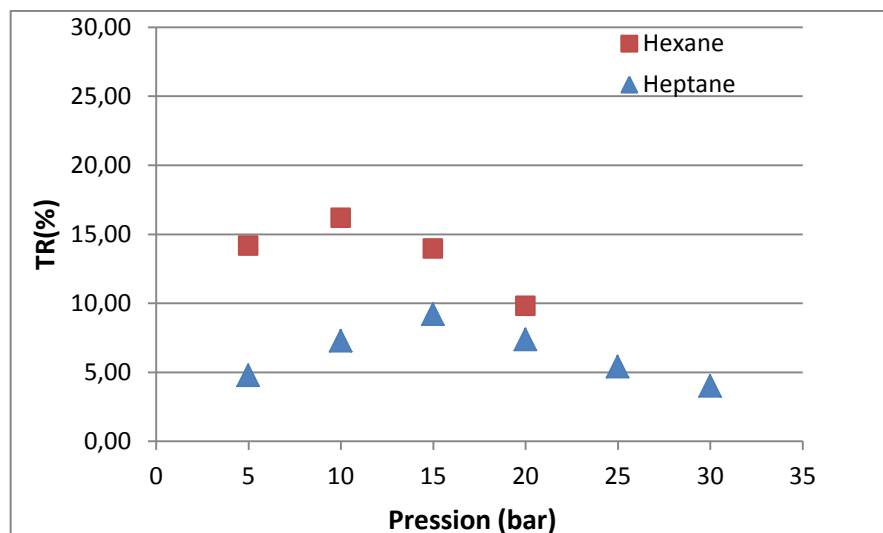


Figure C. 28 : Evolution du taux de rejet du Sudan Blue dans l'hexane et dans l'heptane en fonction de la pression

Pour mieux comprendre ce comportement, nous nous sommes intéressés de plus près à la variation des flux partiels du solvant et du soluté en fonction de la pression dans le cas du toluène.

Nous avons remarqué qu'entre 0 et 15 bar le flux du solvant augmente plus rapidement que celui du soluté ce qui explique l'augmentation du taux de rejet en fonction de la pression. A partir de 15 bar, pression à laquelle a été enregistré le taux de rejet maximum, le flux de solvant continue à augmenter linéairement mais la tendance entre les deux composés s'inverse et le flux du soluté se met à augmenter plus rapidement que celui du solvant.

Ceci se traduit expérimentalement par deux allures différentes des courbes de variations des flux partiels du solvant et du soluté en fonction de la pression (Figure C. 29) : pour le solvant

cette variation est linéaire tandis que le flux du soluté suit une courbe non linéaire avec une augmentation de la pente à partir de 15 bar.

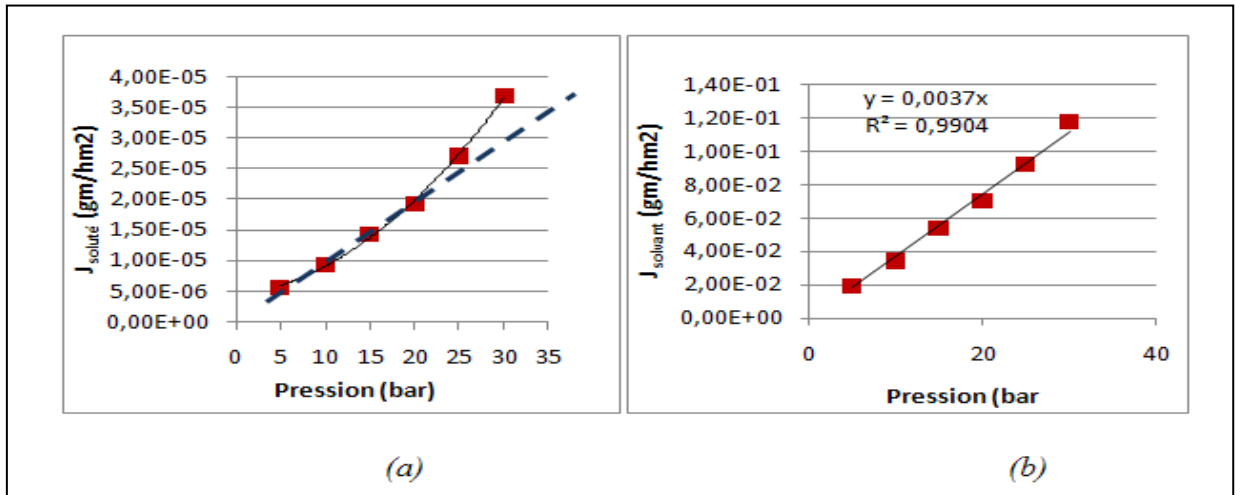


Figure C. 29 : Variation des flux partiels du (a) Sudan Blue et du (b) Toluène en fonction de la pression

Une telle allure de la courbe $J_{\text{soluté}} = f(\text{Pression})$, peut être interprétée comme la signature d'un couplage diffusionnel, qui fait augmenter le flux du soluté en présence d'un flux croissant du solvant. En effet, à partir de 15 bar, le flux du soluté traversant la membrane augmente plus rapidement ce qui fait chuter le taux de rejet comparé aux pressions précédentes, ce qui pourrait expliquer la courbe en forme de cloche obtenue quand on porte le taux de rejet en fonction de la pression.

Le fait que le flux du soluté varie avec la pression semble être en contradiction avec l'un des principes du modèle simple de solution-diffusion stipulant l'absence de tout couplage solvant-soluté. Ceci montre que le modèle simple n'est pas suffisant pour la description du transport des solutés en NFO.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette partie a été consacrée à l'étude du transport des solvants purs et des solutés en nanofiltration organique à travers une membrane composite dotée d'une couche dense en PDMS.

Pour les solvants purs

- ✓ Les flux de perméation enregistrés pour tous les solvants étudiés ont montré une relation linéaire avec la pression appliquée dont le coefficient directeur nous donne directement accès à la perméabilité.
- ✓ Les flux de perméation des solvants sont proportionnels aux gonflements correspondants de la membrane. Plus le paramètre de solubilité du solvant est proche de celui de la membrane, plus le gonflement de celle-ci est important et plus le flux de solvant enregistré est important. Le gonflement peut donc servir de base pour la prédiction qualitative des flux de solvants à travers une membrane donnée.
- ✓ La combinaison des résultats de flux et des résultats de gonflement obtenue dans la Partie B du manuscrit, a rendu possible le calcul des concentrations locales des solvants au niveau des faces amont et aval de la membrane. L'approche de Fick a pu donc être utilisée pour le calcul des coefficients de diffusion. Pour les 3 solvants, ces coefficients se sont avérés être conformes aux valeurs de diffusion rapportées lorsqu'un mécanisme de solution-diffusion est appliqué.
- ✓ De plus, les coefficients de diffusion obtenus pour les trois solvants induisant des gonflements très différents, sont du même ordre. Ce constat appuie nos conclusions précédentes quant à l'absence du caractère poreux des membranes fortement gonflées et permet de valider le mécanisme de solution-diffusion comme étant le mécanisme régissant le transport des solvants purs en NFO.

Pour les solutés

Deux séries de solutés ont été choisies de manière à pouvoir réaliser une étude comparative et d'isoler dans la mesure du possible chacun des paramètres intervenant dans la sélectivité en NFO : une série de colorants rigides de masses et de propriétés différentes, et une série d'alcanes linéaires de masses équivalentes.

Les différentes interactions solvant-membrane-soluté ont été examinées et les conclusions suivantes ont pu être tirées :

- ✓ Le solvant a un effet notable sur les performances de séparation de la membrane : une énorme variation du taux de rejet d'un même soluté a été notée d'un solvant à un autre. Cet effet ne semble pas être du à l'interaction solvant-membrane. Les taux de rejet ne sont pas directement liés aux taux de gonflement de la membrane. Les résultats obtenus nous ont permis d'écarter l'hypothèse stipulant que la sélectivité diminue pour les membranes fortement gonflées à cause de l'apparition d'une structure pseudo poreuse. Ainsi pour l'Alphazurine FG par exemple un taux de rejet quasi-total a été enregistré dans le toluène qui gonfle la membrane à plus de 110%.
- ✓ L'effet du solvant semble plutôt venir de son interaction avec le soluté : la rétention est favorisée par un coefficient de partage en faveur du solvant. En d'autres termes plus la solution solvant-soluté est thermodynamiquement stable, moins le soluté passe dans la membrane, ce qui augmente son rejet.
- ✓ L'affinité soluté-membrane semble être déterminante pour la sélectivité. Pour tous les systèmes sans exception, le taux de rejet augmente avec la diminution de l'affinité du soluté pour la membrane.
- ✓ La comparaison du rejet d'une série d'alcane linéaires avec des solutés aromatiques de masses molaires équivalentes a montré que le transport ne peut pas être interprété uniquement sur la base des affinités qui représentent l'étape de sorption. L'aspect cinétique lié à la diffusion doit aussi être pris en considération. Ainsi en dépit d'une affinité très élevée pour la membrane, les alcanes ont des taux de rejet importants dus à de faibles coefficients de diffusion.
- ✓ Le calcul des coefficients de diffusion des différents solutés dans la membrane au cours de la nanofiltration (D_{2m}) a donné des valeurs conformes aux coefficients de diffusion des solutés dans les matrices polymères rapportés dans la littérature. Ces valeurs sont beaucoup plus petites que les coefficients de diffusion dans les solvants purs (D_0), ce qui montre que même pour des taux de gonflement élevés, la membrane garde son caractère dense et la diffusion dans la matrice ne peut pas être assimilée à un transport diffusionnel dans des pseudo-pores remplis de solvant. Dans ce cas D_{2m} et D_0 devraient avoir le même ordre de grandeur.

- ✓ En examinant l'effet de la pression sur le rejet, des courbes aux allures particulières en forme de cloche ont été observées. Cette allure pourrait être la signature d'un couplage diffusionnel.

RéférencesBibliographiques

- [1] S. Sourirajan, « Separation of Hydrocarbon Liquids by Flow Under Pressure Through Porous Membranes », *Nature*, vol. 203, n° 4952, p. 1348-1349, 1964.
- [2] D. R. Paul et O. M. Ebra-Lima, « Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 14, n° 9, p. 2201-2224, 1970.
- [3] D. R. Paul et O. M. Ebra-Lima, « The mechanism of liquid transport through swollen polymer membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 15, n° 9, p. 2199-2210, 1971.
- [4] D. R. Paul, J. . Paciotti, et O. M. Ebra-Lima, « Hydraulic permeation of liquids through swollen polymeric networks. II.Liquid mixtures », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, p. 1837-1845, 1975.
- [5] W. J. Adam, B. Luke, et P. Meares, « The separation of mixtures of organic liquids by hyperfiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 13, n° 2, p. 127-149, 1983.
- [6] J. P. Robinson, E. S. Tarleton, C. R. Millington, et A. Nijmeijer, « Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 230, n° 1-2, p. 29-37, 2004.
- [7] M. F. J. Dijkstra, S. Bach, et K. Ebert, « A transport model for organophilic nanofiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 286, n° 1-2, p. 60-68, 2006.
- [8] D. F. Stamatialis, N. Stafie, K. Buadu, M. Hempenius, et M. Wessling, « Observations on the permeation performance of solvent resistant nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 279, n° 1-2, p. 424-433, 2006.
- [9] D. Bhanushali, S. Kloos, et D. Bhattacharyya, « Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solvent coupling », *J. Membr. Sci.*, vol. 208, n° 1-2, p. 343-359, 2002.
- [10] Iwama, Akio, Kihara, Yasuo, et Abe, Masao, « Selective permeable membrane and process for preparing the same », 4240914-1980.
- [11] L. Lin, K. C. Rhee, et S. S. Koseoglu, « Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization », *J. Membr. Sci.*, vol. 134, n° 1, p. 101-108, 1997.
- [12] Johan G. A. Bitter; Johannes P. et Haan;Hendrik C. Rijks, « Process for the separation of solvents from hydrocarbons dissolved in said solvents », 4,748,28831, 1988.

- [13] H. K. Lonsdale, U. Merten, et R. L. Riley, « Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, n° 4, p. 1341–1362, 1965.
- [14] J. G. Wijmans et R. W. Baker, « The solution-diffusion model: a review », *J. Membr. Sci.*, vol. 107, n° 1-2, p. 1-21, 1995.
- [15] Sherwood, T.K, Brian, P.L.T, et Fischer, R.E., « Desalination by Reverse Osmosis », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 6, p. 2-12, 1967.
- [16] E. A. Mason et H. K. Lonsdale, « Statistical-mechanical theory of membrane transport », *J. Membr. Sci.*, vol. 51, n° 1-2, p. 1–81, 1990.
- [17] A. M. Hidalgo, G. León, M. Gómez, M. D. Murcia, E. Gómez, et J. L. Gómez, « Application of the Spiegler–Kedem–Kachalsky model to the removal of 4-chlorophenol by different nanofiltration membranes », *Desalination*, vol. 315, p. 70-75, 2013.
- [18] L. S. White, « Transport properties of a polyimide solvent resistant nanofiltration membrane », *J. Membr. Sci.*, vol. 205, n° 1-2, p. 191-202, 2002.
- [19] I. F. J. Vankelecom, K. De Smet, L. E. M. Gevers, A. Livingston, D. Nair, S. Aerts, S. Kuypers, et P. A. Jacobs, « Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solvents through dense silicone membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 231, n° 1-2, p. 99-108, 2004.
- [20] L. Hesse, J. Mićović, P. Schmidt, A. Górak, et G. Sadowski, « Modelling of organic-solvent flux through a polyimide membrane », *J. Membr. Sci.*, vol. 428, p. 554-561, 2013.
- [21] W. Ogieglo, H. van der Werf, K. Tempelman, H. Wormeester, M. Wessling, A. Nijmeijer, et N. E. Benes, « n-Hexane induced swelling of thin PDMS films under non-equilibrium nanofiltration permeation conditions, resolved by spectroscopic ellipsometry », *J. Membr. Sci.*, vol. 431, p. 233-243, 2013.
- [22] J. A. Whu, B. C. Baltzis, et K. K. Sirkar, « Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions », *J. Membr. Sci.*, vol. 170, n° 2, p. 159-172, 2000.
- [23] D. R. Machado, D. Hasson, et R. Semiat, « Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes: Part II. Transport model », *J. Membr. Sci.*, vol. 166, n° 1, p. 63-69, 2000.
- [24] X. . Yang, A. . Livingston, et L. Freitas dos Santos, « Experimental observations of nanofiltration with organic solvents », *J. Membr. Sci.*, vol. 190, n° 1, p. 45-55, 2001.

- [25] J. P. Robinson, E. S. Tarleton, C. R. Millington, et A. Nijmeijer, « Evidence for swelling-induced pore structure in dense PDMS nanofiltration membranes », *FILTRATION*, vol. 4, p. 50-56, 2004.
- [26] B. Van der Bruggen, J. Geens, et C. Vandecasteele, « Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 13, p. 2511-2518, 2002.
- [27] D. Bhanushali, S. Kloos, C. Kurth, et D. Bhattacharyya, « Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling », *J. Membr. Sci.*, vol. 189, n° 1, p. 1-21, 2001.
- [28] J. Geens, B. Van der Bruggen, et C. Vandecasteele, « Transport model for solvent permeation through nanofiltration membranes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 48, n° 3, p. 255-263, 2006.
- [29] S. Darvishmanesh, A. Buekenhoudt, J. Degève, et B. Van der Bruggen, « General model for prediction of solvent permeation through organic and inorganic solvent resistant nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 334, n° 1-2, p. 43-49, 2009.
- [30] D. R. Paul, M. Garcin, et W. E. Garmon, « Solute diffusion through swollen polymer membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 20, p. 609-625, 1976.
- [31] N. Stafie, D. . Stamatialis, et M. Wessling, « Insight into the transport of hexane-solute systems through tailor-made composite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 228, n° 1, p. 103-116, 2004.
- [32] J. Geens, A. Hillen, B. Bettens, B. Van der Bruggen, et C. Vandecasteele, « Solute transport in non-aqueous nanofiltration: effect of membrane material », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, n° 12, p. 1371-1377, 2005.
- [33] E. S. Tarleton, J. P. Robinson, C. R. Millington, A. Nijmeijer, et M. L. Taylor, « The influence of polarity on flux and rejection behaviour in solvent resistant nanofiltration—Experimental observations », *J. Membr. Sci.*, vol. 278, n° 1-2, p. 318-327, 2006.
- [34] E. Gibbins, M. D' Antonio, D. Nair, L. S. White, L. M. Freitas dos Santos, I. F. J. Vankelecom, et A. G. Livingston, « Observations on solvent flux and solute rejection across solvent resistant nanofiltration membranes », *Desalination*, vol. 147, n° 1-3, p. 307-313, 2002.
- [35] L. E. M. Gevers, G. Meyen, K. De Smet, P. Van De Velde, F. Du Prez, I. F. J. Vankelecom, et P. A. Jacobs, « Physico-chemical interpretation of the SRNF transport

- mechanism for solutes through dense silicone membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 274, n° 1-2, p. 173-182, 2006.
- [36] D. . Paul, « Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis », *J. Membr. Sci.*, vol. 241, n° 2, p. 371-386, 2004.
- [37] J. H. Hildebrand, « Solubility of non-electrolytes », *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 55, n° 34, p. 665-665, 1936.
- [38] D. W. van Krevelen et K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier, 2009.
- [39] M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, T. Renouard, D. Delaunay, et M. Camus, « Comparison of two nanofiltration membrane reactors for a model reaction of olefin metathesis achieved in toluene », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 116, p. 46-60, 2013.
- [40] G. Natarajan et D. S. Viswanath, *Data book on the viscosity of liquids*. New York: Hemisphere Pub. Corp., 1989.
- [41] D. R. Machado, D. Hasson, et R. Semiat, « Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of parameters affecting solvent flux », *J. Membr. Sci.*, vol. 163, n° 1, p. 93-102, 1999.
- [42] S. Claes, P. Vandezande, S. Mullens, R. Leysen, K. De Sitter, A. Andersson, F. H. J. Maurer, H. Van den Rul, R. Peeters, et M. K. Van Bael, « High flux composite PTMSP-silica nanohybrid membranes for the pervaporation of ethanol/water mixtures », *J. Membr. Sci.*, vol. 351, n° 1-2, p. 160-167, 2010.
- [43] S. Chovau, S. Gaykawad, A. J. J. Straathof, et B. Van der Bruggen, « Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 2, p. 1669-1674, 2011.
- [44] S. J. Lue, W. W. Chen, et S. F. Wang, « Vapor Permeation of Toluene, m-Xylene, and Methanol Vapors on Poly(Dimethylsiloxane) Membranes », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 14, p. 3412-3434, 2009.
- [45] G. van Zee et J. De Graauw, « Determination of the diffusivity in elastomer solutions by batch sorption studies from a dilute liquid phase », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, n° 2, p. 347-353, 1997.
- [46] X. Zhan, J.-D. Li, J.-Q. Huang, et C.-X. Chen, « Pervaporation Properties of Pdms Membranes Cured with Different Cross-Linking Reagents for Ethanol Concentration from Aqueous Solutions », *Chin. J. Polym. Sci.*, vol. 27, n° 4, p. 533-542, 2009.

- [47] K.-P. Chao, V.-S. Wang, H.-W. Yang, et C.-I. Wang, « Estimation of effective diffusion coefficients for benzene and toluene in PDMS for direct solid phase microextraction », *Polym. Test.*, vol. 30, n° 5, p. 501-508, 2011.
- [48] S. Han, L. Puech, R. V. Law, J. H. G. Steinke, et A. Livingston, « Selection of elastomeric membranes for the separation of organic compounds in acidic media », *J. Membr. Sci.*, vol. 199, n° 1-2, p. 1-11, 2002.
- [49] E. Boscaini, M. L. Alexander, P. Prazeller, et T. D. Mark, « Investigation of Fundamental Physical Properties of a Polydimethylsiloxane (pdms) Membrane Using a Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry (prtms) », *Int. J. Mass Spectrom.* 2392-3179-186, vol. 239, n° 2-3, 2004.
- [50] K.-S. Oh, Y.-M. Koo, et K.-W. Jung, « Characterization of a sheet membrane interface for sample introduction into a time-of-flight mass spectrometer », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 253, n° 1-2, p. 65-70, 2006.
- [51] J.-J. Lieter-Santos, B. Sierra-Martin, R. Vavrin, Z. Hu, U. Gasser, et A. Fernandez-Nieves, « Deswelling Microgel Particles Using Hydrostatic Pressure », *Macromolecules*, vol. 42, n° 16, p. 6225-6230, 2009.
- [52] S. R. Lustig et N. A. Peppas, « Solute diffusion in swollen membranes. IX. Scaling laws for solute diffusion in gels », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 36, n° 4, p. 735-747, 1988.
- [53] J. C. Giddings, *Unified separation science*. Wiley, 1991.
- [54] C. R. Wilke et P. Chang, « Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions », *AIChE J.*, vol. 1, n° 2, p. 264-270, 1955.
- [55] P. Schmidt, T. Köse, et P. Lutze, « Characterisation of organic solvent nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Membrane rejection maps and membrane selectivity maps for conceptual process design », *J. Membr. Sci.*, vol. 429, p. 103-120, 2013.
- [56] F. Zheng, C. Li, Q. Yuan, et F. Vrieskoop, « Influence of molecular shape on the rétention of small molecules by solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes: A suitable molecular size parameter », *J. Membr. Sci.*, vol. 318, n° 1-2, p. 114-122, 2008.
- [57] J. P. Robinson, E. S. Tarleton, K. Ebert, C. R. Millington, et A. Nijmeijer, « Influence of Cross-Linking and Process Parameters on the Separation Performance of Poly(dimethylsiloxane) Nanofiltration Membranes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, n° 9, p. 3238-3248, 2005.

- [58] A. V. Volkov, D. F. Stamatialis, V. S. Khotimsky, V. V. Volkov, M. Wessling, et N. A. Platé, « Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] as a solvent resistance nanofiltration membrane material », *J. Membr. Sci.*, vol. 281, n° 1-2, p. 351-357, 2006.

CONCLUSION GENERALE

Une revue de la bibliographie a permis de mettre en évidence le flou qui règne encore sur le mécanisme de séparation en nanofiltration organique. Ce procédé est défini comme étant un procédé à fort potentiel industriel mais dont le développement à très grande échelle est freiné par le manque de résistance des membranes en milieu organique ainsi que par l'incompréhension du mécanisme qui régit le transfert

La première partie de cette étude a été dédiée à la mise en œuvre de membranes polymères résistant aux solvants organiques et destinées à être utilisées pour la récupération d'un catalyseur organométallique de métathèse dissout dans le toluène. Notre démarche de synthèse s'est basée sur l'idée largement répandue dans la littérature selon laquelle les membranes fortement gonflées ont une sélectivité médiocre. Nous nous sommes ainsi fixé comme objectif la synthèse de matériaux assez rigides gonflant peu dans les solvants organiques.

La famille de polymères sur laquelle s'est fixé notre choix est la famille des polyuréthanes déjà étudiées au sein de notre équipe et dont les performances ont été prouvées pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation.

La méthode de polymérisation adoptée est la copolymérisation à bloc, sorte de mécano moléculaire qui permet le contrôle et l'ajustement des propriétés des matériaux par simple modulation de la nature et la proportion des monomères de départ.

Un protocole de synthèse des polymères a été mis en place et validé, faisant réagir un diisocyanate et un polyétherdiol dans un premier temps avant d'ajouter le polyglycérol-3, une molécule trifonctionnelle assurant la réticulation chimique.

Plusieurs formulations ont été obtenues grâce à l'utilisation de plusieurs diisocyanates et polyétherdiols de masses et de longueurs variables.

Des membranes denses autosupportées assez épaisses ont d'abord été synthétisées, afin de permettre une caractérisation physico-chimique des différents matériaux. Les différentes membranes ont montré une bonne résistance chimique aux différents solvants étudiés ainsi qu'une bonne résistance thermique. Une augmentation de leurs taux de gonflement avec la proportion du bloc souple dans le copolymère a été observée, confirmant l'extrême utilité de la méthode de copolymérisation pour la modulation des propriétés des polymères obtenus.

Deux formulations ont été par la suite sélectionnées pour la synthèse de membranes composites (*MDI-PEG400-PGL3* et *MDI-PEG1000-PGL3*) sur un support en PET-PAN prétraité dans la cyclomélicone pour éviter l'intrusion du polymère dans ses pores.

Le protocole de synthèse optimisé a permis la synthèse de membranes composites avec une couche active homogène sur toute la surface, ayant une bonne adhérence au support et sans pénétration dans les pores de celui-ci. Des épaisseurs assez faibles de l'ordre du micron ont pu être obtenues.

L'étude du transport des solvants purs à travers ces membranes a montré l'augmentation des flux de perméation en fonction de la pression et du taux de gonflement de la couche dense directement lié à la proportion du bloc souple dans le polymère.

La membrane MDI-PEG400-PGL3 a montré des flux de perméation assez faibles surtout dans le toluène, ce qui correspond aux objectifs visés quant à la synthèse de matériaux rigides.

Cependant, appliquée à la récupération du catalyseur Hoveyda-Grubbs du toluène, la membrane n'a pas montré les performances attendues. En dépit d'un taux de gonflement massique ne dépassant pas les 6%, le taux de rejet est de 48%. Ces valeurs de rétention non négligeables restent néanmoins faibles comparées à celle obtenues avec des membranes commerciales.

Cette démarche de synthèse n'est pas sans intérêt car en plus de nous avoir donné accès à des membranes résistantes aux solvants et dotées de bonnes caractéristiques physico-chimiques, elle nous a permis de remettre en question l'une des hypothèses les plus répandues en NFO qui explique les mauvaises sélectivités des membranes fortement gonflées par un caractère poreux acquis à de hauts taux de gonflement.

La partie suivante de l'étude a été donc consacrée à la recherche des variables physico-chimiques à prendre en considération pour une approche compréhensive des mécanismes de transport en NFO.

Dans un premier temps l'affinité solvant-membrane a été examinée et plus spécialement l'effet de la pression sur cette affinité. Des résultats contradictoires ont été rapportés dans la littérature quant à l'effet de la pression qui diminuerait le gonflement des membranes tout en augmentant leurs flux de perméation en NFO.

Deux appareils distincts de suivi du gonflement en fonction de la pression ont été conçus et mis en place au cours de cette étude pour offrir des conditions expérimentales mimant les conditions de pression amont et aval d'une expérience de nanofiltration.

Les résultats obtenus avec des membranes denses en PDMS, synthétisées au cours de cette étude, dans différents solvants organiques ont clairement établi que l'équilibre amont n'est pas

modifié par la pression tandis que la sorption à l'interface aval diminue fortement avec la pression. L'augmentation des flux de perméation avec la pression semble donc être due à une augmentation du gradient de gonflement entre les deux interfaces de la membrane.

Des expériences de nanofiltration ont ensuite été menées sur une membrane composite PDMS-PAN. Combinées aux résultats de gonflement déjà établis, les résultats de perméation ont permis le calcul des concentrations locales des solvants au niveau des faces amont et aval de la membrane et des coefficients de diffusion des solvants purs dans la membrane par l'application de l'approche de Fick. Pour tous les solvants étudiés, ces coefficients se sont avérés être conformes aux valeurs de diffusion rapportées lorsqu'un mécanisme de solution-diffusion est appliqué. Ce résultat appuie nos conclusions précédentes quant à l'absence du caractère poreux des membranes fortement gonflées et permet de proposer le mécanisme de solution-diffusion comme mécanisme de transport des solvants purs en NFO.

Outre ces valeurs de coefficients de diffusion conformes, plusieurs autres preuves de l'absence de l'apparition de pseudo-pores dans les membranes très gonflées ont pu être observées au cours de cette étude :

- L'étude de la cinétique de gonflement à pression atmosphérique pour le système heptane-PDMS a permis de calculer à deux degrés de gonflement différents, des coefficients de diffusion du solvant dans la membrane assez proches. S'il y avait réellement apparition de pseudo-pores, des valeurs de D beaucoup plus grandes auraient dûes être obtenues pour le plus haut gonflement.
- Les valeurs calculées des coefficients de diffusion des solvants dans la membrane sont beaucoup plus faibles que leurs coefficients d'auto-diffusion, ce qui confirme que la membrane continue d'exercer un effet d'obstruction sur la diffusion du solvant même à une fraction volumique très élevée.
- Les coefficients de diffusion obtenus pour trois solvants induisant des gonflements très différents, sont du même ordre. Si le gonflement changeait considérablement la structure de la membrane d'une structure dense à une structure poreuse, des valeurs de D beaucoup plus grandes auraient dû être obtenues pour les très bons solvants.

Cette démarche originale combinant les résultats de trois expériences différentes (suivi de la cinétique de gonflement à pression constante, suivi du gonflement sous pression, expériences

de perméation) nous a permis de valider le mécanisme de solution-diffusion pour le transport des solvants purs à travers de membranes denses et d'écarter l'hypothèse d'une structure poreuse d'une membrane initialement dense sous l'effet d'un fort gonflement.

Pour le transport des solutés en NFO l'étude est plus compliquée car on passe d'un système binaire à un système ternaire, ce qui augmente le nombre d'interactions à considérer. La séparation d'une série de colorants rigides et une série d'alcanes linéaire dans différents solvants organiques a été étudiée.

Un effet du solvant sur la sélectivité a été observé, dû, non pas à son affinité avec la membrane, mais plutôt à son affinité avec le soluté : la rétention est favorisée par un coefficient de partage en faveur du solvant.

L'affinité soluté-membrane s'est avérée aussi être d'une grande importance puisque pour tous les systèmes étudiés sans exception, une augmentation du taux de rejet avec la diminution de l'affinité du soluté pour la membrane a été observée.

Néanmoins plusieurs cas de figure, ont montré que l'affinité seule ne pouvait pas expliquer la sélectivité des membranes. Le transport étant le résultat d'une étape de sorption suivie d'une étape de diffusion, ces deux aspects doivent être considérés pour l'interprétation des résultats de rétention. Ainsi des molécules ayant des affinités très différentes vis-à-vis de la membrane peuvent être retenues dans les mêmes proportions grâce à un coefficient de diffusion beaucoup plus petit de la molécule la plus sorbée.

L'étude du transport des solutés a permis également d'apporter des preuves expérimentales supplémentaires à l'absence de pores dans la membrane :

- Pour certains solutés, le taux de rejet le plus important a été obtenu dans le solvant qui gonfle le plus la membrane. Ce résultat nous permet de rompre complètement avec l'idée d'une détérioration de la sélectivité avec le gonflement.
- La comparaison des coefficients de diffusion des différents solutés dans la membrane au cours de la nanofiltration (D_{2m}) avec les coefficients de diffusion dans les solvants purs (D_0) a montré une grande différence. Même à des taux de gonflement élevés, la membrane garde son caractère dense et la diffusion dans la matrice est freinée par rapport à la diffusion dans un solvant pur comparable à la diffusion dans un pore rempli de solvant.

A la lumière des différents résultats obtenus, la démarche de synthèse des membranes polyuréthanes peut être révisée en privilégiant les interactions du catalyseur avec la membrane et avec le solvant. Les paramètres de solubilité de la membrane et du catalyseur peuvent être calculés en décomposant les deux molécules en groupes chimiques élémentaires dont les paramètres de solubilité sont tabulés en appliquant des règles de somme selon l'une des méthodes de calculs disponibles (*Le modèle de Dunkel, Le modèle de Fedors...*).

La meilleure sélectivité devrait être obtenue avec la membrane ayant le moins d'affinité pour le soluté et dans le solvant ayant le plus d'affinité pour celui-ci.

Au-delà des conclusions obtenues sur le mécanisme de transport de composés en nanofiltration en milieu organique, le travail présenté dans ce mémoire ouvre une série de perspectives scientifiques plus larges :

- La validation du modèle de solution-diffusion, obtenue dans le cas d'un matériau élastomère (PDMS) sous l'effet d'une différence de pression, pourrait vraisemblablement s'appliquer de manière systématique aux *gels gonflés par un solvant*. Ce type de situation est rencontré dans de nombreux domaines (libération contrôlée de principes actifs, matériaux réservoirs, emballage...) mais l'étude d'autres systèmes mettant en jeu un gel constitué de différents types de polymères de nature élastomère est nécessaire pour confirmer cette hypothèse.
- Pour développer le caractère prédictif de la perméabilité du solvant dans une membrane élastomère, il serait très intéressant d'identifier les *variables intervenant dans la compressibilité d'un polymère gonflé par un solvant*. Des travaux théoriques, liant explicitement la compressibilité avec le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, pourraient être testés à cet effet. En cas de succès, la différence de concentration (fraction volumique) de solvant de part et d'autre de la membrane en fonction de la différence de pression pourrait être prédite pour un solvant donné. La possibilité d'accéder directement et de manière prédictive au terme de force motrice du processus de diffusion intramembranaire serait d'un grand intérêt pour aider à la sélection des matériaux membranaires en nanofiltration organique et développer des modèles de transport prédictifs et génériques.

- Dès lors que la différence de concentration en solvant dans la membrane aux interfaces est identifiée, la perméabilité du solvant peut être évaluée si le coefficient de diffusion du solvant dans le polymère gonflé est connu. Une *loi de transport donnant le coefficient de diffusion en fonction du taux de gonflement d'un gel* est donc nécessaire à ce stade pour finaliser la prédiction de la perméabilité d'un matériau membranaire à un solvant pur. Cette problématique a donné lieu à de nombreux travaux et un grand nombre de modèles de transport diffusionnel ont été proposés. Une analyse systématique des modèles les plus représentatifs pour les systèmes de nanofiltration organique permettrait d'aider à identifier les modèles les plus représentatifs.
- L'étude de la variation du taux de réjection avec la pression a montré le rôle joué par les *processus de couplage* dans l'efficacité de séparation. Cette problématique, typique des processus de transport membranaire, reste difficile à formaliser en explicitant le rôle des variables physico-chimiques du système (par exemple l'influence du flux de solvant, du taux de gonflement, de la taille des solutés, de l'affinité solvant/soluté/membrane...). Une étude détaillée de l'importance des effets de couplage en fonction de ces différentes variables, réalisée sur différents systèmes, pourrait éventuellement générer des modèles originaux permettant de mieux évaluer l'importance des effets de couplage sur les performances de séparation.
- Enfin, la démarche adoptée dans le cadre de cette thèse (étude de l'équilibre de gonflement, de la perméation du solvant puis de mélanges) devrait être entreprise pour des *matériaux vitreux*, qui constituent la majorité des membranes utilisées industriellement pour la nanofiltration en milieu organique. Etant donné les très grandes différences structurelles et mécaniques entre un matériau élastomère et un matériau vitreux, l'existence de processus de transport très différents de l'approche solution-diffusion n'est pas à exclure.

ANNEXE

Annexe 1 : Méthodes de calcul du paramètre de solubilité

La base de la théorie de solubilité fut créée en 1936 par Hildebrand qui a essayé de quantifier le comportement de solvabilité d'un solvant par une valeur numérique égale à la racine carrée de la densité d'énergie cohésive e_{coh} .

$$\delta = \sqrt{e_{coh}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}}$$

Cette théorie a été améliorée en 1966 par Charles Hansen qui avait divisé le paramètre global introduit par Hansen en 3 termes partiels : le paramètre δ_d représentant la contribution des forces de dispersion le paramètre δ_H pour la contribution des forces de liaisons d'hydrogène et le troisième paramètre δ_P pour la contribution des forces polaires.

Ainsi le paramètre de solubilité global serait défini par la relation ci-dessous :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_H^2 + \delta_P^2$$

Mais comment ce paramètre peut-il être utilisé pour la prédiction de la solubilité des polymères ?

En effet il existe une corrélation liant les paramètres de solubilité à l'enthalpie de mélange ΔH_M comme suit :

$$\Delta H_M = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)$$

Cette équation prédit donc une solubilité d'autant plus grande que les valeurs des paramètres de solubilité δ_1 et δ_2 seront proches.

Les valeurs des paramètres de solubilité des solvants conventionnels ainsi que d'un grand nombre de polymères usuels sont largement tabulées dans la littérature.

Dans le cas d'un polymère original ne figurant pas dans les tables de données, le paramètre de solubilité peut être estimé par la méthode dite des groupes. Le paramètre global δ et les paramètres partiels peuvent ainsi être calculés selon différents modèles, en décomposant la molécule en groupes chimiques élémentaires tabulés et en appliquant des règles de somme.

Parmi ces modèles on peut citer :

- ***Le modèle de Dunkel***

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta h_i}{V} - \frac{RT}{V}}$$

Ce modèle se base sur le principe que groupement d'atomes i d'une molécule a sa propre participation individuelle à son enthalpie de vaporisation Δh_i

Les valeurs de Δh_i sont largement répertoriées dans la littérature pour différents groupements et atomes.

- ***Le modèle de Fedors***

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} = \sqrt{\frac{\sum E_{coh_i}}{\sum V_i}}$$

Dans ce modèle ici à l'énergie de cohésion E_{coh} et le volume molaire V du polymère sont considérés respectivement comme étant la somme des énergies de cohésion et la somme des incréments volumiques molaires Δv_i de groupe d'atomes i.

- **Le modèle de Hoftyzer et Van Krevelen**

Ce modèle permet d'avoir accès aux paramètres partiel de Hansen.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{d_i}}{\sum V_i}$$

$$\delta_p = \frac{\sum F_{p_i}}{\sum V_i}$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\sum E_{h_i}}{\sum V_i}}$$

avec F_{p_i} et F_{d_i} : constantes d'attraction molaire liées aux forces polaires et aux forces de dispersion du groupement i

E_{h_i} : énergie de cohésion relatifs aux liaisons hydrogènes dans le groupement i

Publications et communications scientifiques

Publications internationales à comité de lecture

H. Ben Soltane, D.Roizard, E.Favre

Effect of pressure on the swelling and fluxes of dense PDMS membranes in nanofiltration: An experimental study. J. Membrane Sci.2013, 435, 110-119

Proceedings dans des conférences internationales

M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, D. Delaunay, A. Keraani, T. Renouard, D. Roizard, H. Ben Soltane, C. Fischmeister, J.L. Couturier, D. Dhaler,

Interests and challenges of organic solvent nanofiltration for sustainable chemistry: the case of homogeneous catalysis of metathesis, First international Conference on Sustainable Chemistry, Antwerp, Belgique, 6-8 Juillet 2011

Communications orales internationales

H. Ben Soltane, E. Favre, D. Roizard,

Experimental measurements of pressure induced sorption of liquid in polymeric membranes, PERMEA 2010, Tatranske Matliare, Slovaquie, 4– 8 Septembre 2010

Communications internationales par affiche

H. Ben Soltane, D. Roizard, E. Favre

Homogeneous metathesis catalysts recycling by Nanofiltration using Solvent Resistant polyurethane membranes, 3rd International Conference on Organic Solvent Nanofiltration, London, Angleterre, 13-15 Septembre 2010

H. Ben Soltane, D. Roizard, E. Favre

Synthèse de membranes polymères en polyuréthane pour la nanofiltration en milieu organique, Journée GFP GRAND-EST 2011, Luxembourg, 22 Juin 2011

H. Ben Soltane, E. Favre, D. Roizard

Study of the pressure effect on liquid sorption into SRNF membranes: an insight in the transport mechanism, ICOM 2011, Amsterdam, Pays-Bas, 23-29 Juillet 2011

H. Ben Soltane, E. Favre, D. Roizard

Study of feed pressure role on swelling of OSN dense membranes, Euromembrane 2012, London, Angleterre, 23-27 Septembre 2012

Communications nationales par affiche avec acte

H. Ben Soltane, D. Roizard, E. Favre

Synthèse de membranes polymères de nanofiltration en milieu organique pour le recyclage des catalyseurs organométalliques de métathèse en solution, MEMPRO IV, Aix-Marseille, France, 6-8 Octobre 2010.

Approche compréhensive de la perméation en nanofiltration organique par des membranes denses de type polyuréthane et polydiméthylsiloxane : Application au fractionnement de solutions diluées

La synthèse de matériaux polymères stables en milieu organique a été réalisée sur la base d'une série de copolymères à blocs de type polyuréthane. La synthèse de membranes denses autosupportées a permis la caractérisation des différents polyuréthanes et la sélection des formulations les plus adaptées pour l'obtention de membranes composites à peau dense. Les propriétés des membranes ont été ajustées par modulation des réactifs de départ. Une bonne résistance aux solvants organiques a été notée et les flux de perméation les plus importants ont été obtenus avec les matériaux les plus souples. Une membrane rigide a été testée pour la récupération du catalyseur Grubbs-HoveydaII du toluène. Malgré un faible taux de gonflement, le taux de rejet était limité à 48%, permettant de rompre avec l'idée liant la rigidité du réseau à une bonne sélectivité.

Une démarche compréhensive du mécanisme de transport en nanofiltration organique (NFO) a été menée sur des membranes en polydiméthylsiloxane (PDMS). L'effet de la pression sur le gonflement a été examiné à travers deux appareils mimant les conditions de pression en NFO. Il a été démontré que la pression n'affectait pas l'équilibre amont de sorption mais induisait une diminution du gonflement de l'interface aval de la membrane. Le gradient de gonflement a été proposé comme force motrice du transport des solvants. La perméation des solvants purs et des solutés a été ensuite étudiée. Le modèle de solution-diffusion a pu être proposé comme mécanisme de transport des solvants purs. La sélectivité des membranes s'est avérée être indépendante de l'affinité solvant-membrane mais dépendante de l'affinité soluté – solvant et soluté – membrane.

Mots clés : *Nanofiltration organique(NFO), membranes denses, polyuréthanes, PDMS, gonflement, Solution-Diffusion, affinité.*

Comprehensive study of organic nanofiltration permeation of dense membranes based on polyurethane or polydimethylsiloxane : Application to fractionation of diluted solution

The synthesis of polymeric solvent stable materials was carried out on the basis of block copolymers polyurethane. A series of self-supported dense membranes allowed characterizing the different polymers and the selection of the most suitable ones to prepare composite membranes with a dense top layer.

The properties of the membranes were adjusted by tailoring the starting reagents. Good resistance of the membranes in organic solvents was observed and the most important permeation flows were obtained with the softer materials. A rigid membrane was tested for the recovery of the Grubbs-HoveydaII catalyst from toluene. Despite a low swelling rate, the selectivity of the membrane was limited to 48%. This result is in contradiction with the common idea stating that high selectivity is due to rigid polymer network.

A comprehensive approach of the transport mechanism in organic solvent nanofiltration (OSN) was conducted using polydiméthylsiloxane membranes (PDMS). The effect of pressure on the swelling was examined using two devices mimicking the pressure conditions in OSN. It has been shown that the pressure does not affect the upstream equilibrium sorption but induced a decrease of the swelling of the downstream interface of the membrane. The swelling gradient between the two sides of the membrane was proposed as driving force of solvents transport. The nanofiltration of solvents and solutes were then studied. The results showed that the solution-diffusion model was fully valid for pure solvents transport. The selectivity of the membrane was found to be independent of the membrane-solvent interaction but affected by the solute-membrane affinity and solute-solvent interaction.

Key words: *Organic solvent nanofiltration (OSN), dense membranes, polyurethane, PDMS, swelling, Solution-Diffusion, affinity*