



Membranes fibres creuses innovantes:

Jean-Christophe Remigy

► To cite this version:

Jean-Christophe Remigy. Membranes fibres creuses innovantes:. Génie des procédés. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2012. <tel-04355384>

HAL Id: tel-04355384

<https://hal.science/tel-04355384v1>

Submitted on 20 Dec 2023

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

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



HAL Authorization

Habilitation à Diriger les Recherches de l'Université Paul Sabatier- Toulouse III
Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement
Ecole doctorale MEGEP : Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés

Membranes Fibres Creuses Innovantes: Conception, Elaboration, Applications

Jean-Christophe REMIGY

Maître de Conférences

Soutenue le 23 octobre 2012
Université Paul Sabatier

Jury

Pr Eric FAVRE	ENSIC –Nancy	Président
Pr. Bart Van der BRUGGEN	Université de Leuven - Belgique	Rapporteur
Pr. Mohamed KHAYET	Université Complutense de Madrid - Espagne	Rapporteur
Pr. Catherine FAUR	Université Montpellier II	Rapporteur
Pr. Laurent PRAT	ENSIACET –Toulouse	Examineur
Pr. Patrice BACCHIN	Université Paul Sabatier	Examineur
Dr. P. AIMAR	CNRS – Université Paul Sabatier	Examineur

Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, CNRS, INPT, UPS, Toulouse
Université Paul Sabatier (Toulouse III), Faculté des sciences et de l'ingénierie.

Table des matières

AVANT-PROPOS	1
I. FORMULATION DE LUBRIFIANTS FRIGORIFIQUES ADAPTES AUX REFRIGERANTS HFC.	3
I.1. Enjeux et contexte:	3
I.2. Approche thermodynamique de la miscibilité à basse température	5
I.3. Conclusions et liens avec l'élaboration de membranes	11
II. ÉTUDE DE LA FAISABILITE DE LA DESHYDRATATION D'ALCOOL ISOPROPYLIQUE PAR PERVAPORATION.	13
III. MODIFICATIONS DE SURFACE DE MEMBRANE	15
III.1. Enjeux et contexte :	16
III.2. Performances de quelques membranes produites:	21
III.3. Étude du procédé de photogreffage de fibre creuse:	26
III.4. Développements récents. Dépôts de polymère / couches denses photopolymérisées sur des fibres creuses.	45
III.5. Conclusions et perspectives:	47
IV. AUTRES VOIES ABORDEES	49
IV.1. Inversion de phase	49
IV.2. Nanostructuration	52
IV.3. Vers les membranes catalytiques.	54
V. MICROTOMOGRAPHIE DE RAYONNEMENT X	57
V.1. Principes de la tomographie de rayon X	57
V.2. Microtomographie de rayon X (SRμCT) appliquée aux membranes	61
V.2.1. Limites et conceptions d'expérience.	61
V.2.2. Observations structurales de fibres creuses	63
V.2.3. Evolutions récentes.	66
V.2.4. Conclusion	67

VI.	PROCEDES MEMBRANAIRES ETUDIEES	69
VI.1.	Nanofiltration	70
VI.2.	Contacteurs membranaires Gaz/Liq. et Liq./Liq.	70
VI.2.1.	Contacteur L/L pour l'extraction d'arôme – GIS INRA-CNRS Prosetia – Collaboration Inra Grignon.	71
VI.2.2.	Echantillonneur de gaz dissous. Projet DGA.	72
VI.2.3.	Contacteur Gaz/liquide pour le captage du CO ₂ ANR Cicadi.	74
VI.2.4.	Biofilm aéré sur membrane MABR	76
VII.	BILANS, SUGGESTIONS ET PERSPECTIVES	79
VII.1.	Analyse de la situation et suggestions: quelles membranes pour les procédés membranaires?	80
VII.1.1.	Filtration	80
a.	Les membranes non colmatantes ?	81
b.	Membrane à haut flux ?	84
c.	Durée de vie et vieillissement des membranes ?	85
d.	L'intégrité des membranes neuves ou au cours du vieillissement?	88
VII.1.2.	Contacteurs membranaires	92
VII.2.	Analyse de la situation et suggestions: Evolution des procédés d'élaboration ou nouvelles voies?	95
VII.2.1.	Inversion de phase	95
VII.2.2.	Modification de surface.	100
VII.2.3.	Nouvelles voies, nouveaux procédés.	102
VII.3.	Des collaborations pour de nouvelles applications des membranes	103
VII.4.	Perspectives conclusives	104

Table des figures

FIGURE 1: DOMAINE DE TEMPERATURE DE MISCIBILITE AVEC LE HFC-134A POUR DIFFERENTES FAMILLES	4
FIGURE 2: REPRESENTATION DU VOLUME DE SOLUBILITE SPHERIQUE (DIMENSIONS 2.8δ , δP , δH).	7
FIGURE 3: GAUCHE: DISTANCE D'INTERACTION CRITIQUE DU R134A EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. DROITE: DISTANCES D'INTERACTION HUILES/R134A AVEC LA TEMPERATURE.	11
FIGURE 4: POSITIONNEMENT DE L'ETAPE DE PHOTOGREFFAGE DANS UNE CHAINE DE FILAGE	18
FIGURE 5: SCHEMA ET PHOTOGRAPHIE DU PILOTE DE PHOTOGREFFAGE	19
FIGURE 6: SEUIL DE COUPURE ET TAUX DE REJET DU CALCIUM DES MEMBRANES PLANES EN POLYSULFONE MODIFIEES EN FONCTION DE LA PERMEABILITE A L'EAU DE CES MEMES MEMBRANES. LES MONOMERES UTILISES SONT LES CHLORURES DE DIALLYLDIMETHYL AMMONIUM (DA), DE 2- ACRYLOYLOXY TRIMETHYLAMMONIUM(AO) ET DE 2-METHACRYLOYLOXY TRIETHYLMETHYL (MO) DONT LES CONCENTRATIONS SONT INDIQUEES EN POURCENTAGE MASSIQUE.	22
FIGURE 7: RETENTIONS OBSERVEES DE SELS DE Na_2SO_4 ; $NaCl$ ET $CaCl_2$ EN FONCTION DE LA FORCE IONIQUE A L'AIDE UNE MEMBRANE GREFFEE PAR DU POLYSTYRENE SULFONATE DE SEUIL DE COUPURE 1200 DA.	23
FIGURE 8: ABATTEMENT EN CALCIUM POUR DE L'EAU DU RESEAU ENRICHEE EN $CaCl_2$ PAR UNE MEMBRANE FIBRE CREUSE EN POLYSULFONE GREFFEE PAR DU CHLORURE DE POLYDIALLYLDIMETHYLAMMONIUM. $LP=11,5 \text{ L.H}^{-1}.\text{M}^{-2}.\text{BAR}^{-1}$, $R(\text{PEG } 10 \text{ KDA})=98,5\%$, $R(\text{PEG } 1 \text{ KDA})=48\%$	23
FIGURE 9: MEMBRANE PLANE EN POLYSULFONE GREFFEE STYRENE SULFONATE: RETENTION DES COLORANTS ET FLUX OBTENUS LORS DE LA FILTRATION DE SOLUTION DE COLORANTS TEXTILES A 100 PPM EN FONCTION DU FACTEUR DE CONCENTRATION. DR80 : DIRECT ROUGE 80 (CHARGE -6, 1376 DA), RO16 : REACTIVE ORANGE 16 (CHARGE -1, 661 DA), AR4 : ACIDE ROUGE 4 (CHARGE -1, 400 DA), DB56 : DISPERSE BLEU 56 (CHARGE 0, 306 DA).	25
FIGURE 10: ÉVOLUTION DE LA PERMEABILITE A L'EAU DES MEMBRANES MODIFIEES EN FONCTION DE L'ENERGIE UV REÇUE OBTENUE PAR VARIATION DE L'INTENSITE UV.	26
FIGURE 11: SCHEMA DU FILM DE SOLUTION ENTRAINE A LA SORTIE DE LA SOLUTION DE MONOMERE	28
FIGURE 12: LIENS ENTRE LES DIFFERENTS FACTEURS ET LA MEMBRANE MODIFIEE. EN BLEU SONT LES PARAMETRES OPERATOIRES CORRESPONDANT AU PILOTE, EN ROUGE LES PARAMETRES DIMENSIONNANT ET EN VERT LES PARAMETRES CONTROLANT LES PROPRIETES DE LA MEMBRANE FINALE.	30
FIGURE 13: PROFIL DE CONCENTRATION DU MONOMERE (AA) A L'ENTREE DU REACTEUR POUR DIFFERENTES VITESSES DE DEFILEMENT ($CB = 10 \% W$, $HB = 0,6 \text{ M}$, $P/PNOM = 110\%$, LAMPE F)	31
FIGURE 14: PROFIL DE CONCENTRATION DU MONOMERE (AA) A L'ENTREE DU REACTEUR POUR DIFFERENTES VITESSES DE DEFILEMENT	33
FIGURE 15: A GAUCHE: EPAISSEUR DE SOLUTION CALCULEE EN FONCTION DE LA VITESSE: A DROITE: MASSE DE POLYMERE GREFFEE EN FONCTION DE LA VITESSE. SOLUTION D'ACIDE ACRYLIQUE A 50%W, LONGUEUR L DE SOLUTION=50 CM.	36
FIGURE 16: TEMPS CARACTERISTIQUE DU DEVELOPPEMENT DE L'INSTABILITE DE PLATEAU-RAYLEIGH ET TEMPS DE SEJOUR EN FONCTION DE LA VITESSE DE DEFILEMENT.	37
FIGURE 17: SCHEMA DE FERMETURE DES PORES LORS DU GREFFAGE	38
FIGURE 18: A DROITE, ÉVOLUTION DE LA PERMEABILITE EXPERIMENTALE ET SIMULEE EN FONCTION DE LA MASSE DE POLYMERE GREFFE. LA PERMEABILITE SIMULEE EST CALCULEE POUR UNE MEMBRANE DONT LA DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORE EST DONNEE PAR LA FIGURE DE GAUCHE	39
FIGURE 19: SEUIL DE COUPURE ET TAUX DE GREFFAGE EN FONCTION DE LA PERMEABILITE DES MEMBRANES MODIFIEES PAR DU STYRENE SULFONATE SODIUM. RETRAITEMENT DES DONNEES DE AKBARI ²⁹ .	40
FIGURE 20: DE GAUCHE A DROITE: SURFACE EXTERNE DE LA FIBRE B2B23 VIERGE, DE LA FIBRE B2B23 MODIFIEE PAR DE L'ACIDE ACRYLIQUE [ACIDE ACRYLIQUE]= 5%;[VINYL SULFONATE]= 30%, [RETICULANT] = 0.5% *[MONOMERE]; LAMP F ($I_{UVc}= 2900 \text{ MW/CM}^2$, 100% PUISSANCE NOMINALE); $V = 7.5 \text{ M/MIN}$,	41
FIGURE 21: A- ÉVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORE ET B- EVOLUTION DU SEUIL DE COUPURE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR GREFFEE POUR UNE MEMBRANE ($LP=101 \text{ L/H M}^2 \text{ BAR}$) AYANT UNE DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORE FINE ($R_m=5 \text{ NM}$, ECART TYPE=1.1, $N=2,1 \cdot 10^{14} \text{ PORES/M}^2$).	42
FIGURE 22: ÉVOLUTION DU SEUIL DE COUPURE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR GREFFEE.	43

FIGURE 23: ÉVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORE EN NOMBRE ET EN FLUX D'UNE MEMBRANE AYANT UNE DISTRIBUTION BIMODALE (MEMBRANE DE LA FIGURE II.23-B. A: DISTRIBUTIONS INITIALES, B: DISTRIBUTIONS POUR UNE EPAISSEUR GREFFEE DE 5 NN, C: DISTRIBUTIONS POUR UNE EPAISSEUR GREFFEE DE 10 NN.	44
FIGURE 24: ÉVOLUTION DE LA RETENTION INTRINSEQUE D'UN PEG 10KDA ET DE LA PERMEABILITE POUR UNE MEMBRANE PRESENTANT UNE DISTRIBUTION BIMODALE DE BON PORES ET DE DEFAULTS (RM= 5 NM, R DEFAULT= 50 NM, RAPPORT DU NOMBRE DE BON PORE SUR NOMBRE DE DEFAULT =10 ⁹)	44
FIGURE 25: COUCHES DE PTMP (A DROITE) ET DE TEFLON AF (A GAUCHE) SUR DES FIBRES CREUSES POREUSES OXYPHAN® PRODUITES PAR MEMBRANA. E: EPAISSEUR EN MICROMETRE. ⁶⁸	46
FIGURE 26: COUCHE DE POLYACRYLATE POLYMERISE A LA SURFACE D'UNE FIBRE CREUSE OXYPHAN®	47
FIGURE 27: STRUCTURES AUTO ASSEMBLEES FORMEES PAR DES COPOLYMERES A BLOCS. ⁹⁶	53
FIGURE 28: A GAUCHE: PERMEABILITE DE MEMBRANES OBTENUES PAR POLYMERISATION DE MICROEMULSION. A DROITE : IMAGE BRUTE DE DIFFUSION DE NEUTRON AUX PETITS ANGLES MONTRANT LA PRESENCE D'UNE STRUCTURE AU SEIN DE MEMBRANES OBTENUES PAR POLYMERISATION DE MICROEMULSION.	54
FIGURE 29: A GAUCHE: NANOPARTICULES CREES DANS LA COUCHE DE POLYSTYRENE SULFONATE GREFFEE A LA SURFACE D'UNE FIBRE CREUSE POLYETHERSULFONE (TEM). A DROITE: TAUX DE CONVERSION DU NITROPHENOL EN FONCTION DU FLUX POUR DEUX PRESSIONS DE FILTRATION	56
FIGURE 30 : PRINCIPE DE LA TOMOGRAPHIE DE RAYON X	58
FIGURE 31 : SCHEMA MONTRANT LES IMAGES OBTENUES EN TOMOGRAPHIE A PARTIR DE L'OBJET SITUE A GAUCHE. LES IMAGES OBTENUES POUR DES ANGLES EGAUX) 0, 45 ET 90°. CES IMAGES RESULTENT DE LA STRUCTURE INTERNE DE L'OBJET.	59
FIGURE 32: VISUALISATION DE LA STRUCTURE 3D D'UNE FIBRE DE MICROFILTRATION EN PVDF CORRESPONDANT AUX IMAGES DE LA FIGURE 33. DIMENSIONS DU VOLUME: 401 X 453 X 188 µM	60
FIGURE 33: IMAGES 2D BRUTES D'UNE FIBRE DE MICROFILTRATION EN PVDF: COUPE DANS L'EPAISSEUR D'UNE FIBRE CREUSE, A DROITE, PLAN XY, YZ ET XZ DU MEME VOLUME. DIMENSION DU CADRE ORANGE: 346X416X187 µM.	60
FIGURE 34: A) COUPE TOMOGRAPHIQUE PARALLELEMENT A LA SURFACE D'UNE FIBRE CREUSE DE MICROFILTRATION EN PVDF-COHFP PRESENTE AUX FIGURES FIGURE 33 ET FIGURE 32.	63
FIGURE 35: RESEAU POREUX RECONSTRUIT A PARTIR DES POROSITES OBSERVEES SUR L'IMAGE DE DROITE DE LA FIGURE 34. DIMENSIONS 250 X 250 X 250 µM	65
FIGURE 36: MISE EN EVIDENCE DE DEFAULT AU TRAVERS DE LA PEAU D'UNE FIBRE CREUSE D'ULTRAFILTRATION EN POLYSULFONE. A GAUCHE: IMAGE BRUTE MONTRANT UN TRAIT NOIR (PORE), AU TRAVERS DE LA PEAU BLANCHE, RELIE A UN MACROVIDE. A DROITE, STRUCTURE RECONSTRUIRE PRESENTANT LES MACROVIDES CONNECTES A L'EXTERIEUR (EN ROUGE) AU TRAVERS DE DEFAULT DE LA PEAU (EN VERT).	66
FIGURE 37: FONCTIONNEMENT SCHEMATIQUE D'UN CONTACTEUR MEMBRANAIRE ET PROFIL DE CONCENTRATION	71
FIGURE 38: FIBRE CREUSE EN PVDH-HFP ELABOREE AU LGC UTILISEE EN TANT QUE CONTACTEUR L/L A L'UMR GMPA. IL S'AGIT DE LA FIBRE CREUSE IMAGEE EN MICROTOMOGRAPHIE FIGURE 33, FIGURE 32 ET FIGURE 34	72
FIGURE 39 : MODULE J106 (BARRES D'ERREUR : 5%)	74
FIGURE 40:	76
FIGURE 41: BIOFILM AERE SUR MEMBRANE.	77
FIGURE 42: ACTIVITES DE RECHERCHE EN LIENS.	79
FIGURE 43: BLOCAGE DE PORE DANS UNE MEMBRANE A PORE NON COMMUNICANTS ET DANS UNE MEMBRANE A PORE COMMUNICANTS.	82
FIGURE 44: RELATION THEORIQUE ENTRE LA PROPORTION DE DEFAULT, LA TAILLE RELATIVE DES DEFAULTS ET L'IMPACT SUR LES PERFORMANCES DES MEMBRANES.	90
FIGURE 45: MODELE GENERIQUE DONNANT LA SELECTIVITE EN BLEU DE LA MEMBRANE COMPOSE D'UNE FRACTION A DE SURFACE SELECTIVE (FLUX JP, SELECTIVITE ST=0, 9999) ET D'UNE FRACTION DE DEFECTUEUSE (FLUX JD, SD=0,00001).	91

FIGURE 46: VERS UN SYSTEME EXPERT DE LA FABRICATION DE MEMBRANE: COMMENT ORIENTER LA FORMULATION?

Table des tableaux

TABLEAU 1: VARIATION DES PARAMETRES DE SOLUBILITE DU R134A AVEC LA TEMPERATURE.	9
TABLEAU 2: COMPARAISON DES DISTANCES D'INTERACTION ET DU CRITERE DE HILDEBRAND POUR DIFFERENTS COUPLES HUILE/R134A	9
TABLEAU 3 : CONFIGURATIONS ET CARACTERISTIQUES DES SYSTEMES DE PHOTOGREFFAGE UTILISEES.	20
TABLEAU 4: REPARTITION DU MONOMERE EN FONCTION DE LA VITESSE	32
TABLEAU 5: POROSITES ET TAILLES DE PORE DES DIFFERENTES COUPES DANS LA STRUCTURE DE LA FIGURE 32.	65

Avant-propos / Introduction

Cette HDR est longue, 105 pages pour le texte seul.

J'ai voulu écrire un texte qui, d'une part, reprend mes principaux travaux alors que j'ai soutenu ma thèse il y a 17 ans et qui, d'autre part, fait le lien entre les diverses thèses¹ consacrées par exemple à la modification de surface. La nécessité d'établir ce type de lien vient du souci de transmettre rapidement et dans son ensemble les conclusions issues des différentes thèses. Les doctorants, les post doctorants ont une lecture souvent partielle des informations acquises lorsqu'ils lisent mes articles ou les thèses du laboratoire: la cohérence des connaissances acquises et des évolutions techniques, ainsi que les limites du procédé ne leur apparaissent pas. Les questions sont récurrentes. De la nécessité de transmettre vient la longueur...

Deux principaux points d'études seront néanmoins développés:

- Le premier est consacré à la modification de surface par greffage ou par dépôt
- Le deuxième à la microtomographie

Les autres chapitres sont le reflet des recherches exploratoires ou de contrats de recherche. Petites excursions riches d'informations et d'expériences.

Le texte se termine par le chapitre "Bilan et Perspectives"...ma vision actuelle de l'avenir.

J'invite maintenant le lecteur disposant plus de temps à parcourir ce temps de recherches passées et à découvrir ce que pourrait être le futur.

¹ Encadrées ou co encadrées

Travaux de recherche

I. Formulation de lubrifiants frigorigènes adaptés aux réfrigérants HFC.

Doctorat: Université de Caen, Laboratoire de chimie Moléculaire et thio-organique, ISMRA, CNRS UMR 6507, Caen

Société Mobil Oil (devenu ExxonMobil), Notre Dame de Gravenchon

Co-Financement Mobil /ADEME.

1992-1995

Mots clefs: Miscibilité, Paramètres de Hansen, Formulation

I.1. Enjeux et contexte:

Mes recherches menées dans le cadre de ma thèse ont eu pour but de pallier une des conséquences des retombées des recherches menées dans les années 80 sur l'origine du "trou" dans la couche d'ozone. Ces recherches ont mis en évidence une diminution saisonnière de la couche d'ozone stratosphérique et mis en cause les composés chlorofluorocarbonés (CFC). Ces molécules, connues depuis les années 30, avaient permis l'essor de la réfrigération domestique de par leurs propriétés thermodynamiques et chimiques. Inertes chimiquement et faiblement toxiques, elles ont remplacé avantageusement l'ammoniac et le dioxyde de soufre. Au fil des années, leur domaine d'application s'est étendu et elles ont été employées notamment comme agents propulseurs, agents d'extinction, agents d'expansion ou comme solvants. Ces molécules gazeuses se sont retrouvées au fil du temps dans la haute atmosphère en quantités significatives et sont la cause de la diminution de la couche d'ozone.

La présence de la couche d'ozone dans la haute atmosphère est importante pour la vie sur terre. Un accroissement de la quantité de rayons ultraviolets parvenant à la surface de la terre causerait, selon les spécialistes, une augmentation du nombre de cancers de la peau et des cataractes chez les humains. La faune et la flore seraient, elles aussi, touchées.

Devant ce danger potentiel, et malgré les incertitudes qui subsistaient sur le plan scientifique, 49 nations, dont la plupart des pays européens, le Canada, les Etats-Unis et le Japon, ont signé le 16 septembre 1987 le protocole de Montréal. Par ce protocole, ces pays, qui consommaient près de 80 % des CFC, se sont engagés à prendre des mesures concrètes pour la protection de la couche d'ozone.

Ces mesures se traduisent par la limitation progressive de la production des molécules incriminées suivant un plan bien précis. Compte tenu du délai nécessaire à ces molécules pour atteindre la haute atmosphère et réagir, les décisions de limitation établies lors du protocole de

Montréal ont été durcies lors des révisions de Londres et de Copenhague. Ainsi la production de CFC a été arrêtée au 1^{er} Janvier 1996, ce qui a représenté une très courte échéance pour un changement aussi important.

L'utilisation intense des CFC dans le domaine de la réfrigération et leur abandon à très court terme a impliqué des changements technologiques importants et rapides. En premier lieu, il a été nécessaire de trouver des substituts aux CFC notamment au CFC-12 (CF_2Cl_2), le réfrigérant le plus utilisé. Les substituts à long terme ont été (sont) les composés hydrofluorocarbonés HFC, réfrigérants sans chlore, tels que le R134a (1,1,1,2 tétrafluoroéthane) ainsi que les composés hydrochlorofluorocarbonés HCFC (moins nocifs pour la couche d'ozone que les CFC) tels que le R22 (CHClF_2) et des mélanges de HCFC et HFC. La consommation des HCFC est arrêtée depuis 2010 tandis que celle des CFC l'est depuis 2001.

Le remplacement des CFC par les HFC a nécessité des modifications technologiques dues notamment aux différences de propriétés physico-chimiques entre ces composés. Ainsi, les lubrifiants des compresseurs frigorifiques ont dû être changés pour être compatibles avec les substituts. La notion de compatibilité des lubrifiants frigorifiques avec les fluides frigorigènes est essentiellement liée aux problèmes de miscibilité à basse température. Ainsi les huiles minérales ou les huiles de synthèse alkyl benzène ou α -polyoléfine, complètement immiscible avec le HFC-134a, ont dû être remplacées par des huiles à base d'esters de polyol (polyolesters) comme le montre la Figure 1².

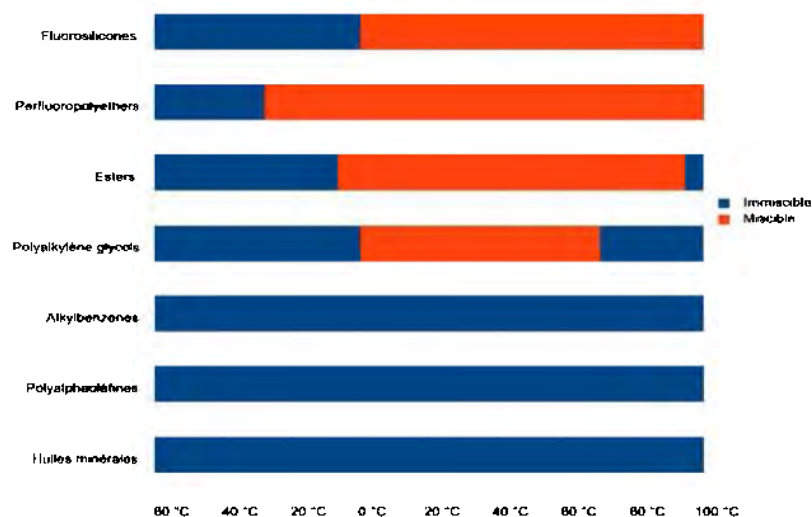


Figure 1: Domaine de température de miscibilité avec le HFC-134a pour différentes familles¹

² S. Komatsuzaki, A. Kishi, Lubricants for HFC-134a automobile air conditioners, Proc. Int. CFC Halon Alternatives Conf., Baltimore USA, 563-567 (1994).

Mes travaux ont donc porté sur l'utilisation des huiles à base d'esters de pentaérythritol (huile polyol esters), dont les bonnes propriétés tribologiques étaient connues par ailleurs ainsi que leur miscibilité avec le R134a, pour la formulation de lubrifiants frigorifiques. En particulier, la question du choix de la meilleure structure chimique des huiles polyolesters était posée. L'impact de la structure chimique de ces esters de polyols a donc été étudié sur deux aspects.

Le premier aspect concerne les propriétés tribologiques des huiles au travers de tests expérimentaux normalisés tels que les essais Falex ASTM D2670 et essais Falex ASTM D3233 ou Timken ASTM D2782 ainsi que l'évolution de la viscosité des huiles en fonction de leur teneur en gaz réfrigérants dissous.

Le second aspect a consisté à étudier expérimentalement la miscibilité des huiles avec le R134a à l'état liquide entre +60°C et -70°C (gaz sous une pression égale à sa pression de vapeur saturante à la température de mesure). Technologiquement, les résultats à basse température sont les plus intéressants pour l'application considérée. Les travaux, basés sur une approche thermodynamique de la miscibilité à basse température, ont également consisté à dégager des résultats un outil permettant d'interpréter les résultats puis de guider les choix futurs. La combinaison des résultats de ces deux aspects a permis de proposer des formulations répondant aux cahiers des charges posés par la société Mobil Oil.

De ces travaux a priori plutôt éloignés du domaine des membranes, seuls les travaux portant sur la miscibilité des huiles avec les réfrigérants sont en relation avec l'élaboration de membranes. Je ne présenterai ici que ce second aspect de ma thèse. Le premier aspect de la thèse a été abordé par une approche expérimentale dont les résultats ont été publiés, en partie, dans *Synthetic lubrication*³ ou présentés à *International Congress of Refrigeration*⁴.

I.2. Approche thermodynamique de la miscibilité à basse température

L'approche choisie a été d'utiliser les paramètres de solubilité de Hansen qui sont couramment utilisés en formulation pour tous les aspects liés à la miscibilité ou à la solubilité de molécules ou de polymères dans des solvants (le R134a pouvant être considéré comme un solvant à basse température). Les paramètres de Hansen présentent l'intérêt d'être facilement accessibles expérimentalement, de pouvoir être estimés à partir de la structure chimique des molécules et d'être calculés pour des mélanges de solvants. Ils se présentent donc comme un bon outil pour l'ingénieur, adapté au problème posé par la société Mobil Oil.

Partant des solutions régulières, Hansen^{5, 6, 7} a étendu la théorie développée par Hildebrand en décomposant l'énergie de cohésion d'un liquide en une somme d'énergies d'interactions

³ Remigy, J. -C.; Nakache, E.; Brechot, P. D. Structure effect of refrigeration polyolester oils for use in HFC-134a compressors. *Synthetic Lubrication* (1997), 14(3), 237-247, 1997

⁴ Brechot, Ph. D.; Remigy, J. C.; Buzdygon, K. J.; Johnston, G. J. Refrigeration oils for systems operating with ozone-friendly refrigerants key rig performance and field applications. *Proceedings - International Congress of Refrigeration*, 19th, The Hague, Aug. 20-25, 1995

⁵ C.M. Hansen, *J.Paint Techn.*, 38, N°503, 104 (1967).

liées aux interactions de Van Der Waals. Il a ainsi créé trois paramètres de solubilité: δ_d relié aux forces de dispersion (London), δ_p relié aux forces polaires (Debye, Keesom) et δ_h relié aux forces d'interactions spécifiques (du type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur). Les trois paramètres sont reliés, en première approximation, au paramètre de Hildebrand δ :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Équation 1}$$

Ces paramètres qui sont des propriétés des corps, permettent de calculer l'enthalpie de mélange entre une molécule et un solvant à partir des nombres de moles n_i , volumes molaires V_i et fractions volumiques ϕ_i :

$$\Delta H_m = (n_1 V_1 + n_2 V_2) \left((\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \right) \Phi_1 \Phi_2 \quad \text{Équation 2}$$

et donc de calculer l'énergie libre de mélange qui doit être négative ou nulle pour que deux corps soit miscibles.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \leq 0 \quad \text{Équation 3}$$

Compte tenu que le terme entropique est toujours négatif (dû à la création d'entropie lors du mélange) et donc favorable au mélange, il est nécessaire que le terme enthalpique soit le plus petit possible, de préférence nul⁸, pour que le mélange se fasse. On en déduit aisément le critère de miscibilité de Hansen:

$$(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \approx 0 \quad \text{Équation 4}$$

Cette équation montre qu'il est nécessaire que les trois paramètres de Hansen soit proches pour que la miscibilité ait lieu. Les forces d'interaction entre molécules doivent être donc du même type et du même ordre de grandeur. Néanmoins, cette approche est limitée car elle ne définit pas à partir de quel moment le terme de gauche de l'Équation 4 peut être considéré comme nul.

⁶ C.M. Hansen, J.Paint Techn., 39, N°504, 505 (1967).

⁷ C.M.Hansen, Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., 8, (1), 2 (1969).

⁸ Pour des solutions régulières, l'enthalpie de mélange ne peut être que positive ou nulle.

A partir d'observations expérimentales sur la solubilité de polymères, Hansen a défini un volume de solubilité dans l'espace à trois dimensions constitué par les trois paramètres de Hansen. Un corps est représenté par un point, dont les coordonnées sont ses paramètres de Hansen dans cet espace. Le volume de solubilité d'un polymère représente le volume incluant les solvants dans lesquels le polymère est miscible / soluble tandis que les solvants immiscibles sont situés à l'extérieur de ce volume. Il est représenté par une sphère (dans l'espace $2\delta_d, \delta_p, \delta_h$) de rayon R_0 et dont les coordonnées du centre sont les paramètres de solubilité du polymère (Figure 2).

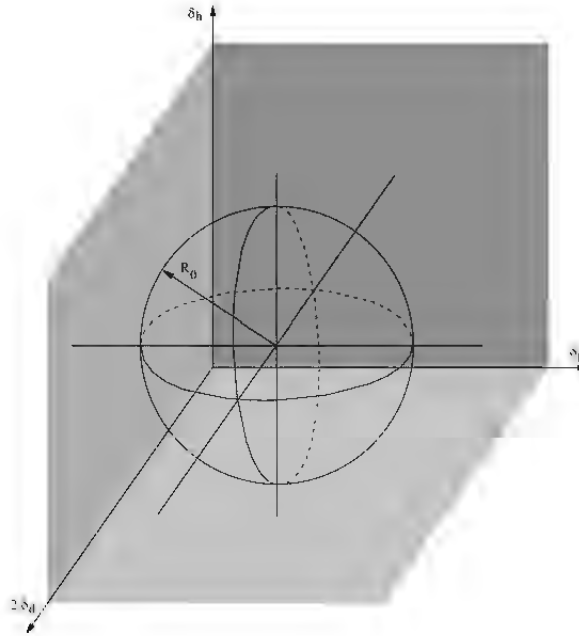


Figure 2: Représentation du volume de solubilité sphérique (dimensions $2\delta_d, \delta_p, \delta_h$).

L'Équation 4 n'est autre que la distance au carré, dans l'espace 3D, entre les points représentant les corps 1 et 2. Cette distance est appelée distance d'interaction. Compte tenu de la définition du volume de solubilité, l'Équation 4 est alors remplacée par:

$$\sqrt{(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2} \leq R_0 \quad \text{Équation 5}$$

On introduit ainsi un critère définissant à partir de quelle valeur de l'Équation 4 la miscibilité est effective. La distance d'interaction, entre un polymère et un solvant, doit être inférieure au rayon R_0 du volume de solubilité pour que le polymère soit soluble dans un solvant donné. Le rayon R_0 est aussi appelé rayon ou distance d'interaction critique. Pratiquement, le rayon R_0 est déterminé expérimentalement et sa définition est donnée par l'expérimentateur. Par exemple, dans le cas de polymère, l'expérimentateur peut définir comme critère de compatibilité d'un solvant vis à vis d'un polymère le fait qu'un solvant soit capable de gonfler

le polymère ou bien de le dissoudre complètement. Ceci constitue une difficulté d'utilisation des rayons R₀ de la bibliographie. Les paramètres de solubilité ne dépendent par contre pas du critère de compatibilité.

Les paramètres de solubilité se déterminent alors expérimentalement en faisant de simples tests de solubilisation. Les données ainsi obtenues sont regroupées dans des bases de données tels que "Polymer Handbook"⁹ ou créées par Hansen^{10, 11}. La détermination est également possible à partir de mesures physico-chimiques (enthalpie de vaporisation, indice de réfraction, ...) et de corrélations⁹. Des méthodes de contribution de groupe comme celle de Hoy ou Van Krevelen permettent de les estimer à partir de la structure de molécules. Des travaux plus récents permettent de calculer ces paramètres par simulation de la dynamique des molécules¹².

Les lois de mélanges consistent à pondérer les paramètres de solubilité par la fraction volumique des composants du mélange. Il est donc possible d'estimer la solubilité d'un corps dans un mélange de solvant. Cette approche est très utilisée en formulation de peintures, de produits cosmétiques ou de médicaments¹³.

Nous avons donc appliqué cette approche aux huiles frigorigères afin d'établir une base de données et de vérifier l'applicabilité de cette approche sur une large gamme de températures (+60/-70°C) lors de la miscibilité du R134a et d'huiles frigorigères à base de polyols.

La méthode mise au point consistait en l'observation de la miscibilité huile/R134a dans une centaine de solvants et mélange de solvants à différentes températures. Elle incluait la mise au point d'un outil statistique sur Excel permettant de déterminer avec une bonne précision et de manière reproductible le volume de solubilité (défini par un ellipsoïde) d'un corps ainsi que les paramètres de solubilité. La méthode a été publiée ainsi que les résultats suivants dans¹⁴. Elle a également été utilisée pour l'établissement de corrélation entre les HLB de tensioactifs et les paramètres de solubilité¹⁵.

Le Tableau 1 montre un exemple de données obtenues pour le R134a. Les mêmes données ont été obtenues pour 12 huiles frigorigères et un réfrigérant. Elles ont permis de confirmer que le R134a interagissait via des interactions polaires (moment dipolaire = 2 Debye) mais aussi via des interactions de type liaisons hydrogène comme le montre un δ_h de l'ordre de 10 MPa^{1/2}, ce qui était moins évident. Ainsi le R134a n'est pas miscible avec les huiles

⁹ Polymer Handbook, Wiley-Interscience (1999) ISBN-13: 978-0471166283

¹⁰ <http://hansen-solubility.com/index.php>, 01/02/2012

¹¹ Hansen, C. M., Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999

¹² Belmares et al. • J Comput Chem 25: 1814–1826, 2004

¹³ Techniques de l'Ingenieur : Fascicules, J2270, J2190 (2012).

¹⁴ Remigy, J.-C., Nakache, E., Brechot, P. D. Computer-Aided Method for the Determination of Hansen Solubility Parameters. Application to the Miscibility of Refrigerating Lubricant and New Refrigerant. Industrial & Engineering Chemistry Research (1999), 38(11), 4470-4476

¹⁵ Poulain, N., Nakache, E., Remigy, J.-C. Experimental correlations between HLB and solubility parameters in oil-in-water emulsions. Journal of Dispersion Science and Technology (1997), 18(5), 489-502.

minérales, alkyl benzène ou polyoléfines, qui sont apolaires et qui ne peuvent interagir via des liaisons hydrogène. Ces valeurs des paramètres de solubilité sont également en accord avec la formation d'hydrate de R134a¹⁶ où l'eau est associée avec la molécule fortement fluorée qu'est le R134a.

Température °C	δ (MPa ^{1/2})	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
0 °C	16.9	9.7	9.8	9.7
-20 °C	17.7	9.9	10.6	10.1
-40 °C	18.5	10.2	11.3	10.6

Tableau 1: Variation des paramètres de solubilité du R134a avec la température.

Les données obtenues ont été confrontées aux critères de Hildebrand et de Hansen (cf. Tableau 2). Le critère de Hildebrand stipule que la différence entre les paramètres globaux $|\delta_1 - \delta_2|$ doit être inférieure à 2 MPa^{1/2} pour que les corps soient miscibles. Cette limite est empirique. On observe que ce critère est respecté pour le R134a mais n'est pas corrélé avec la température de miscibilité des huiles. Le critère de Hansen énonce que la distance d'interaction, calculée à partir de l'Équation 5, doit être la plus petite possible et, a minima, inférieure à la distance d'interaction critique R_0 définie précédemment. Le critère de Hansen est apparu comme plus fiable que le critère de Hildebrand dans les différents cas étudiés.

Réfrigérants	HFC-134a			
Huiles	Température de miscibilité*	Distance d'interaction critique R_0 (MPa ^{1/2})	Distance d'interaction (MPa ^{1/2})	$ \delta_1 - \delta_2 $ (MPa ^{1/2})
PAO	> + 60 °C	14,2	14,8	3,1
AB	> + 60 °C	12,8	13,4	4,2
PE-nC9	> + 60 °C	13,6	10,1	1,3
PE-iC9	- 32 °C	13,6	9,1	0,8
PE-nC5	< - 70 °C	12,6	7,9	1,4

* température à laquelle un mélange composé de 10% d'huile et de réfrigérant démixe.

Tableau 2: Comparaison des distances d'interaction et du critère de Hildebrand pour différents couples huile/R134a

¹⁶ makoto sugaya* and yasuhiko h. ori, behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state chemical engineering science, vol 51, no 13. pp. 3505 -3517, 1996

En partant du principe qu'à la température de miscibilité, la distance d'interaction d'une huile avec le R134a est égale au rayon d'interaction critique du R134a, nous avons pu établir l'évolution de R_0 pour le R134a avec la température à partir des résultats expérimentaux.

La figure 3 montre la variation du rayon d'interaction critique du R134a à gauche et sa comparaison avec les variations des distances d'interaction entre les huiles et le R134a. Le rayon d'interaction critique diminue avec la température ce qui correspond à un volume de solubilité qui diminue: il devient de plus en plus difficile de dissoudre un composé dans le R134a. Il est alors nécessaire que les interactions entre le R134a et un autre composé soient très proches. Néanmoins, cette approche ne prend pas en compte l'entropie de miscibilité qui doit diminuer avec la température. Rappelons que le terme entropique est favorable à la miscibilité (cf. Equation 3), la diminution du terme entropique viendrait alors renforcer les effets de l'évolution du terme enthalpique défavorisant la miscibilité.

Les variations des distances d'interaction entre huiles et le R134a sont diverses. Elles peuvent être stables comme pour le couple (PE-iC8/R134a), augmenter pour le couple (PAO/R134a) ou encore décroître pour le couple (PE-nC5/R134a). Ces effets sont liés aux évolutions des paramètres de solubilité des corps avec la température. Ces évolutions sont calculables à l'aide des équations de la référence¹⁷ dans lesquelles les coefficients d'expansion thermique des corps interviennent. Les valeurs des coefficients d'expansion thermique des différents corps sont proches, ce qui induit que les paramètres de solubilité évoluent dans le même sens et avec la même amplitude: la distance d'interaction évolue peu et cette évolution est liée aux grandeurs relatives des coefficients d'expansion thermique des corps.

La Figure 3 montre que les corps apolaires (PAO, AB) ne sont pas miscibles: ils ont une distance d'interaction très grande au regard de la distance d'interaction critique du R134a, et ce quelle que soit la température. D'autres corps comme le Pe-iC8 sont miscibles à haute température et non miscibles à basse température comme le montre l'intersection des deux courbes vers -15/-20°C (l'intersection correspondant à la température de miscibilité). Les autres corps sont miscibles quelle que soit la température.

¹⁷ C. M. Hansen and A. Beerbower Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., A. Stanley, Ed. Wiley, New York, Suppl. Vol., pp. 889-910 (1971).

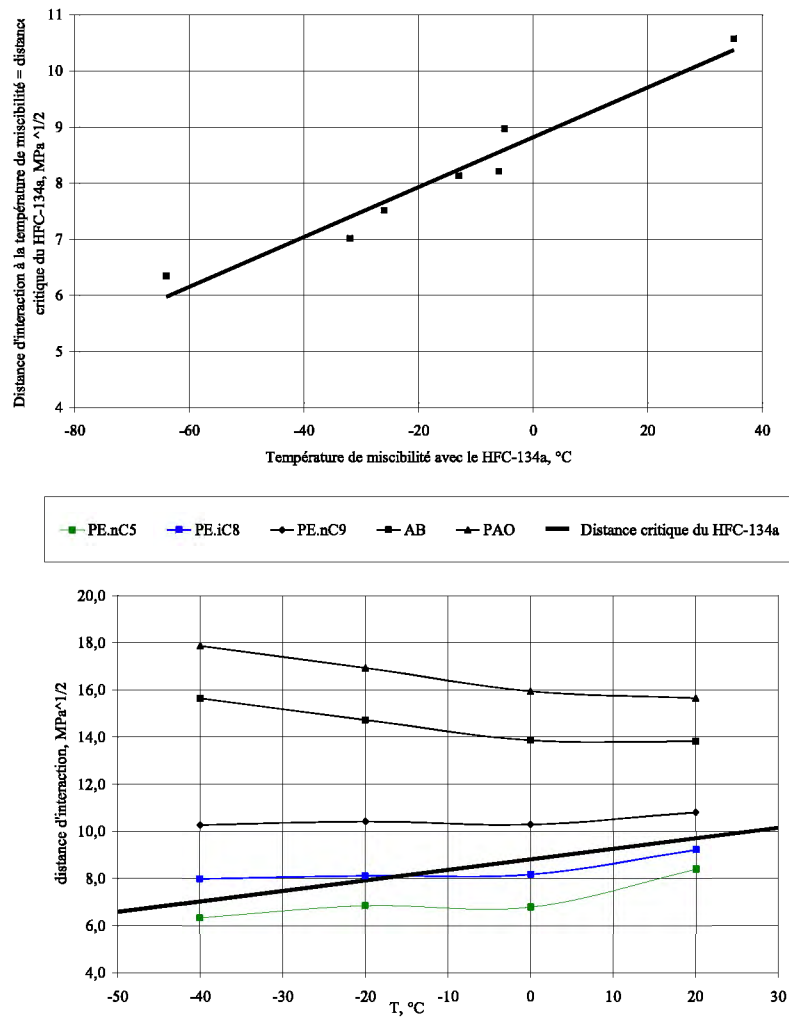


Figure 3: Gauche: distance d'interaction critique du R134a en fonction de la température. Droite: Distances d'interaction huiles/R134a avec la température.

I.3. Conclusions et liens avec l'élaboration de membranes

Ce travail essentiellement expérimental a permis de montrer l'intérêt des paramètres de solubilité de Hansen appliqués à la miscibilité des couples huile/réfrigérant à basse température. La définition de la distance d'interaction critique du R134a permet de prédire, approximativement et au moins qualitativement, la température de miscibilité à partir des paramètres de Hansen.

La détermination expérimentale des paramètres est simple bien que potentiellement longue. La détermination est basée sur une observation statistique et il est donc nécessaire de multiplier les tests pour avoir une détermination fiable. Ce point est une limite de cette méthode pour celui qui débute; il est parfois plus rapide de déterminer directement la

miscibilité. L'obtention de bases de données regroupant les paramètres obtenus dans la bibliographie ou par expérimentation est alors cruciale.

L'estimation des paramètres de solubilité donne de bons résultats à partir de méthodes de contribution de groupes à condition de connaître la structure des molécules. Les paramètres dispersifs et polaires sont bien estimés. La composante de liaison hydrogène est la plus difficile à estimer du fait que ce sont des interactions stéréo-spécifiques; des effets de recouvrement de chaînes peuvent également intervenir dans le cas des polymères par exemple. Les paramètres de Hansen ne prennent pas en compte les interactions entre charges (cas des molécules ionisées) ni même la formation de complexes¹⁸. Il convient donc, lors de l'utilisation des paramètres de Hansen, de connaître la structure chimique des molécules et de considérer la formation de complexes. Hansen et son groupe ont développé depuis un logiciel permettant d'estimer et d'utiliser les paramètres de Hansen¹⁹.

Les paramètres de Hansen sont très utiles en formulation pour la sélection de solvants ab initio. Lorsque la question du choix d'un solvant, ou d'un mélange de solvants, est posée, l'utilisation de ces paramètres permet, a minima, de discriminer les solvants et d'orienter fortement le choix, limitant ainsi le nombre de degrés de liberté possible. Ils sont également utilisés pour interpréter des résultats expérimentaux. Diverses publications portant sur l'élaboration de membranes les utilisent à ces fins. Par exemple, Ravindra et al. les utilisent pour sélectionner un polymère adapté à la pervaporation^{20, 21} et pour interpréter les résultats expérimentaux²². Yang les utilise pour sélectionner le solvant permettant de fabriquer des fibres creuses par le procédé TIPS²³ ou pour vérifier la compatibilité entre les solvants utilisés en distillation membranaire et les membranes permettant de réaliser l'opération²⁴.

Les paramètres de Hansen sont donc utilisés en tant qu'outil de sélection de solvants ou polymère ou en tant qu'appui à l'interprétation de résultats observés. Ils ne sont pas utilisés pour modéliser les processus.

18 Lors de la détermination expérimentale à partir des enthalpies de vaporisation pour δ , des indices de réfraction pour δ_d et de la polarité pour δ_p , la formation de complexes est imputée au paramètre δ_h qui est obtenu par déduction des autres.

¹⁹ <http://hansen-solubility.com/index.php?id=13>, 01/02/2012

²⁰ Rappelons que le mécanisme de séparation en pervaporation est celui dit de sorption diffusion. La sorption des molécules dans le polymère est alors un mécanisme sélectif similaire à la solubilité.

²¹ Ravindra, R; Sridhar, S; Khan, A; Rao, A, Pervaporation of water, hydrazine and monomethylhydrazine using ethylcellulose membranes, *Polymer* (2000) 41 (8):2795-2806

²² Ravindra, R; Sridhar, S; Khan, A, Separation studies of hydrazine from aqueous solutions by pervaporation, *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics* (199) 37 (16):1969-1980 1999.

²³ Yang, J; Wang, X; Tian, F; Lin, Y; Wang, Z, Diluent selection of pvdf membrane prepared via thermally induced phase separation, *Chemical Journal Of Chinese Universities* (2008) 29 (9):1895-1900

²⁴ Yang, Zh; Zhang, Gl; Liu, Fn; Meng, Q, Physicochemical characteristics of hollow fiber structured packings in isopropanol/water distillation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2010) 49 (22):11594-11601

II. Étude de la faisabilité de la déshydratation d'alcool isopropylique par pervaporation.

ATER : IUT de Caen, Département Génie Chimique. Groupe de Recherche en Génie des Séparations

Financement du projet: Société Hercules.

1995-1996

Mots clefs: Pervaporation, lois expérimentales de transfert de matière, applications industrielles.

En Septembre 1995, j'ai intégré le Groupe de Recherche en Génie des Séparations (GRS, devenu le Laboratoire Procédés Matériaux) sous la direction de Pr. P. Schaetzel à l'IUT de Caen. J'ai été chargé d'une étude, à caractère industriel, visant à définir la faisabilité d'une unité industrielle de déshydratation d'alcool isopropylique, en présence de sels, par pervaporation (20T/h) dans le cadre d'un contrat liant le GRGS et la société Hercules.

La distillation directe du mélange eau/alcool isopropylique conduit à la formation d'un azéotrope rendant difficile la séparation eau/ alcool. Classiquement la séparation d'azéotrope se fait par couplage de colonnes à distiller ou par couplage colonne à distiller / extraction L/L ce qui conduit à des procédés énergivores. Une alternative à ces procédés est d'utiliser la pervaporation pour lesquels les azéotropes n'existent pas.

La pervaporation est un procédé de séparation par vaporisation de composés travers d'une membrane dense à basse température. Le transfert de matière se fait par un mécanisme de sorption-diffusion. La sélectivité vient de l'affinité des composés pour la membrane (déterminée par un équilibre de sorption) et de la différence de diffusivité des molécules au sein du matériau; le moteur du transfert de matière étant la différence d'activité de part et d'autre de la membrane.

Les précurseurs de la pervaporation, notamment J. Néel en France, ont montré²⁵ que l'utilisation de la pervaporation seule n'était pas pertinente mais que le couplage distillation / pervaporation était un procédé très performant sur le plan énergétique. Le procédé retenu utilise donc un couplage entre la pervaporation et la distillation avec recirculation du perméat en tête de colonne. La distillation conduit à la formation d'un azéotrope. L'azéotrope est alors envoyé sur un pervaporateur permettant de le déshydrater.

Le dimensionnement des installations de pervaporation nécessite l'établissement des lois décrivant les flux de matière et la sélectivité de la membrane en fonction des concentrations et de la température. Ces lois sont déterminées expérimentalement du fait des interactions spécifiques que peuvent avoir les molécules diffusantes entre elles ou avec les matériaux

²⁵ Pervaporation, Jean Néel, Tec & Doc (Editions), ISBN: 2-7430-0213-1, (1997)

constituant la membrane. Ces interactions conduisent à la plastification des membranes et à des flux et sélectivités évoluant non linéairement avec les concentrations.

Mes travaux essentiellement expérimentaux ont consisté, de manière classique, à l'établissement de ces lois liant le flux de perméat (flux traversant la membrane) à la température et à la composition de la charge. Cette étude a d'abord été effectuée sur des cellules de laboratoire (surface de membrane de 30 cm²). Les modèles établis ont été confirmés sur un pilote de 1 m² de membrane.

Ces travaux qui m'apparaissent aujourd'hui d'un intérêt scientifique relativement limité, m'ont permis d'enrichir mes connaissances par la découverte d'un procédé et des mécanismes de transfert de matière impliqués en relation avec les matériaux utilisés. Il s'agissait également de ma première approche pratique des membranes et des procédés membranaires, de leurs performances et contraintes.

Ces travaux ont fait l'objet de communications^{26, 27}.

²⁶ Tarjus, H., Vauclair, C., Remigy, J.C, Niang, M., Schaetzel, P., Fractionnement de mélanges aqueux d'alcools supérieurs par le couplage de la pervaporation et de la distillation, International Congress On Electricity Applications, Birmingham, Grande-Bretagne, 16-20 juin 1996

²⁷ ACS AICHE 99118-coupling multistage distillation and pervaporation; schaezel, p; remigy, jc. conference information: 235th american-chemical-society national meeting, apr 06-10, 2008 new orleans la; abstracts of papers of the american chemical society volume: 235 meeting abstract: 99118-acsa published: 2008

III. Modifications de surface de membrane

Maitre de conférences, Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique, INPT, CNRS UMR 5503, Toulouse.

Financements:

Projet région "Elaboration de membrane de NF fibres creuses par photogreffage. (Polymem / LGC)

Projet Craft Surfmod (LGC, DTU, Ellipsa, Polymem, HonleUV, DSS)

Projet ANR CICADI (LRGP, LGC, CEP, TIPS, Polymem)

Projet ANR Amélie (LRGP, LGC, CEP, EDF, Polymem)

Bourses de thèse MESR, Gouvernements Iranien-SFERE, Congolais, Mexicain.

1998- ce jour

Mots clefs: Modification de surface, procédé de photogreffage, procédé de dépôt de polymère, caractérisation de membrane, nanofiltration, contacteur G/L, colmatage,

Le thème de la modification de surface des membranes a constitué mon activité de recherche principale au travers des thèses de S. Bequet²⁸, A. Akbari²⁹, T. Goma Bilongo³⁰ et L. Quezada³¹, de l'encadrement de différents stagiaires (S. Second-2000, S. Vu-2004, N. Meyer-2005), de DEA (T. Goma Bilongo-2003) et du projet européen Craft Surfmod (2001-2004) regroupant deux laboratoires (le LGC et l'Université de Technologie du Danemark DTU) et quatre industriels. Le projet Craft Surfmod visait à industrialiser des procédés de photomodification de membranes pour l'élaboration de membranes peu colmatantes (DSS, Dk), des membranes de NF (Polymem, Fr) ou des membranes d'affinité (Ellipsa, De) avec la participation d'un fabricant de systèmes UV (Honle UV France). Les premiers travaux ont conduit au dépôt d'un brevet et à son extension à un niveau international³².

Les différents travaux ont porté sur la modification de membranes d'ultrafiltration (UF) en polysulfone, de géométrie plane ou de fibres creuses, afin de produire des membranes de nanofiltration (NF) peu colmatantes. Les applications de ces membranes ont porté sur la

²⁸ Stéphane BEQUET (2003). Procédé d'élaboration et modification de membranes fibres creuses par greffage UV : application à la nanofiltration. Direction : P. Aptel

²⁹ Ahmad AKBARI (2003). Elaboration de fibres creuses de nanofiltration par photogreffage : application au traitement de solutions de colorant. . Direction : P. Aptel

³⁰ Tchikaya GOMA BILONGO (2006). Modification de la surface de membranes fibres creuses par photogreffage en continu : simulation du procédé. Direction : M. Clifton

³¹ Laura QUEZADA (2007). Photogreffage de membranes et distribution initiale de taille de pores : mise en évidence des limitations. Direction J.C. Remigy

³² Remigy, Jean-Christophe; Aptel, Philippe; Desclaux, Sandrine; Ricard, Alain. Nanofiltration membrane and its production. PCT Int. Appl. (2001), WO 2001096004

rétenion d'ions (adoucissement) ou de molécules organiques de faibles masses telles que les colorants textiles. Ce travail peut s'analyser sous deux aspects:

- L'élaboration de membranes en montrant la faisabilité du concept et la détermination des performances.
- L'analyse du procédé et la mise en évidence des paramètres de fonctionnement.

La confrontation de ces deux aspects permet d'appréhender le potentiel et les limites du procédé de modification de surface.

III.1. Enjeux et contexte :

La modification de surface de membrane par photogreffage a fait l'objet de nombreuses publications en particulier dans les années 1990-2000; d'autres méthodes comme les modifications chimiques ou par plasma ont également été étudiées. Dans le domaine de la filtration, domaine privilégié par le laboratoire, les premiers travaux publiés par Nyström et al.,³³ portaient sur la limitation du colmatage par des protéines par greffage de monomères hydrophiles ou sur la réduction de l'adsorption de protéines³⁴. Ulbricht a montré qu'il était possible de moduler la perméabilité des membranes³⁵.

Un des premiers intérêts de la modification de surface a donc été l'élaboration de membranes peu colmatantes par greffage de différents monomères hydrophiles. Ainsi Belfort³⁶, Jonsson³⁷ ont modifié des membranes d'UF dans ce but et ont publié divers effets des paramètres opératoires.

La photomodification de membrane repose sur la synthèse, directement sur la membrane, d'un nouveau polymère par polymérisation radicalaire. Elle peut se faire en solution (immersion process) ou après trempage de la membrane dans une solution de monomères (dip coating process).

L'amorçage de la réaction est fait soit par l'incorporation de photoamorceur³⁸, soit par l'utilisation d'un polymère photosensible, comme les polysulfones et polyethersulfones, constituant la membrane^{28, 29}. Le photoamorceur lorsqu'il est utilisé peut être ajouté dans la

³³ M. Nyström et al., 1991 Modification Of Polysulfone Ultrafiltration Membranes With Uv Irradiation And Hydrophilicity Increasing Agents, J. Membr. Sci., 30 (2-3) (1991) 275-296

³⁴ H. Yamagishi, J. V. Crivello, G. Belfort, Development of a novel photochemical technique for modifying poly(arylsulfone) ultrafiltration membranes, J. Membr. Sci. 105 (1-3) (1995) 237-247.

³⁵ M. Ulbricht, Reactive and Functional Polymers, 31 (2) (1996), 165-177

³⁶ J. Pieracci, J.V. Crivello, G. Belfort, Increasing membrane permeability of UV-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes, J. Membr. Sci. 202 (2002) 1-16.

³⁷ B. Kaeselev, P. Kingshott, G. Jonsson, Influence of the surface structure on the filtration performance of UV-modified PES membranes, Desalination 146 (2002) 265-271

³⁸ H. Ma, R.H. Davis, C.N. Bowman, A new sequential photo-induced living graft polymerization, Macromolecules 33 (2000) 331-335

solution de monomère ou déposé sur la membrane³⁸ avant la mise en contact avec la solution de monomère.

Ces différentes méthodes d'amorçage permettent de faire varier le lieu où les radicaux vont se créer: à la surface, dans les pores de la membrane ou dans la solution déposée sur la membrane. Pour assurer la pérennité de la modification, la formation de liaisons covalentes entre le polymère greffé et la membrane est recherchée. Ainsi, le dépôt de photoamorceurs à la surface de la membrane ou l'utilisation de polymères photoamorceurs ont pour but d'assurer la création des radicaux libres à la surface de la membrane. A l'inverse, l'utilisation de solutions de monomères contenant le photoamorceur conduit à la génération d'une couche de polymère ayant peu de liaisons covalentes avec la membrane; les radicaux sont créés dans la solution conduisant à des chaînes de polymères non greffés. L'utilisation de réticulant permet de former un réseau tridimensionnel peu soluble dans les solvants. Les publications^{39, 40} décrivent des modifications effectuées à l'échelle du laboratoire, selon des procédés discontinus, conduites en l'absence d'oxygène qui est un inhibiteur de la polymérisation radicalaire. La géométrie de membranes photo-modifiées dans la bibliographie est plane.

A l'échelle du LGC, les premiers travaux ont été initiés par P. Aptel (projet région Midi Pyrénées et DEA de Abenoza-1998), continués en collaboration avec la société Polymem lors du projet Surfmod et poursuivis depuis 2004 sur fonds propres au laboratoire. L'approche initiale a été de trouver une voie de fabrication de fibres creuses de nanofiltration à partir de membranes d'ultrafiltration; en particulier à l'issue de leur production. Le contexte industriel imposait la recherche d'un procédé rustique et peu coûteux. Les conditions de greffage devaient donc être les plus simples possibles afin de réduire les coûts opératoires et de pouvoir s'inscrire à la suite d'une chaîne de filage comme le montre la figure I.5.

En utilisant la technique d'inversion de phase en voie sèche humide, une fibre creuse est produite à partir d'une solution de polymère qui est coagulée par passage dans un non-solvant. La fibre creuse est ensuite lavée par rinçages à l'eau avant d'être bobinée. Les vitesses industrielles sont de l'ordre de 10 à 50 m/min. Le procédé de modification UV est conçu pour s'insérer dans la chaîne de filage : la fibre lavée passe successivement dans un bain de monomère, le réacteur UV puis dans un bain de lavage avant d'être bobinée (cf. Figure 4). Au laboratoire, le procédé étudié et développé utilise des bobines de fibres creuses humides qui remplacent la chaîne de filage comme le montre la Figure 5. Nous avons choisi de travailler en présence d'oxygène (air) et avec des solutions de monomères non purifiés; c'est à dire contenant les inhibiteurs de polymérisation inclus dans les produits vendus. Ces deux derniers points sont connus pour perturber la polymérisation en limitant la taille des chaînes formées.

³⁹ J. Denga, L. Wang, L. Liua, W. Yanga Progress in Polymer Science 34 (2009) 156–193

⁴⁰ D. He, H. Susanto, M. Ulbricht, Progress in Polymer Science, 34 (1) (2009), 62–98

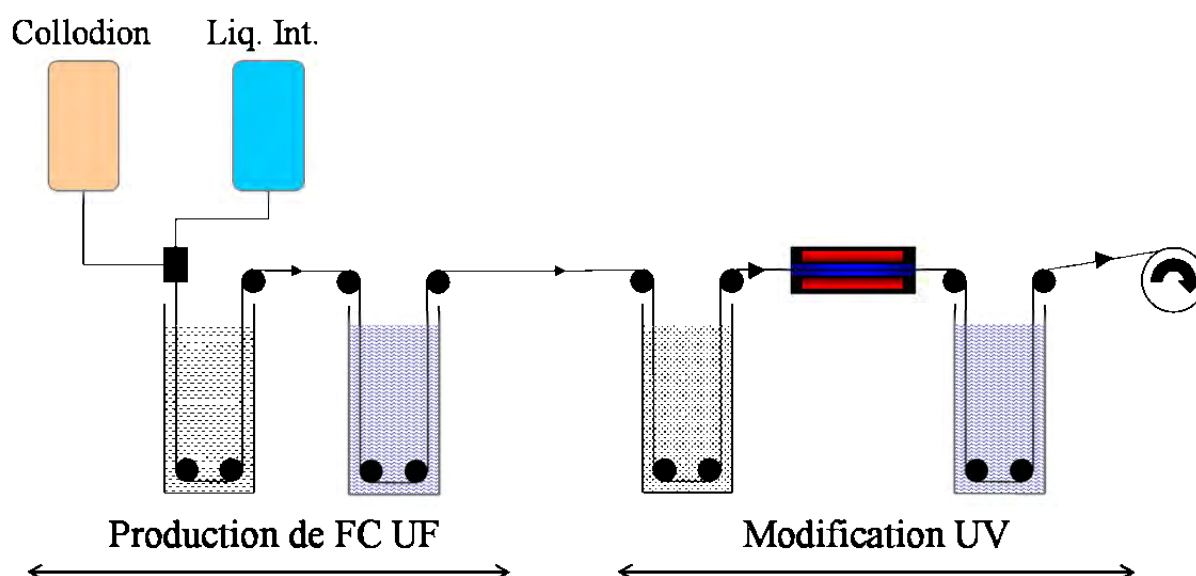


Figure 4: Positionnement de l'étape de photogreffage dans une chaîne de filage

Pour répondre aux contraintes normatives liées au domaine d'application (eau destinée à la consommation humaine), les monomères choisis figurent dans la liste positive des monomères permettant de produire des polymères pouvant être mis en contact avec des aliments (Food Contact Materials, Sanco D3/LR D(2002)). Cette même liste n'autorise pas l'utilisation de photoinitiateurs. L'utilisation de polysulfone, polymère photosensible, a permis de s'accommoder de cette contrainte

Trois monomères ont été sélectionnés parmi ceux présents dans les listes positives: le chlorure de diallyldimethyldiammonium DADMAC, le vinyle sulfonate de sodium VSA, le styrène sulfonate de sodium SSA. Ces monomères ont été choisis de manière à apporter des charges à la surface de la membrane afin d'apporter la répulsion électrostatique ou permettre l'existence d'un équilibre de Donnan nécessaire à la rétention d'ions^{41,42}; les charges devant être indépendantes pour une grande gamme de pH. L'acide acrylique est également utilisé comme monomère modèle connu dans la bibliographie pour sa grande réactivité.

⁴¹ Van der Bruggen B; Schaep J; Wilms D; et al., Journal Of Membrane Science 156 (1) (1999) 29-41

⁴² : Schaep, J; Vandecasteele, C. Mohammad, AW; Bowen, WR, Separation Science And Technology 34 (15), 3009-3030.

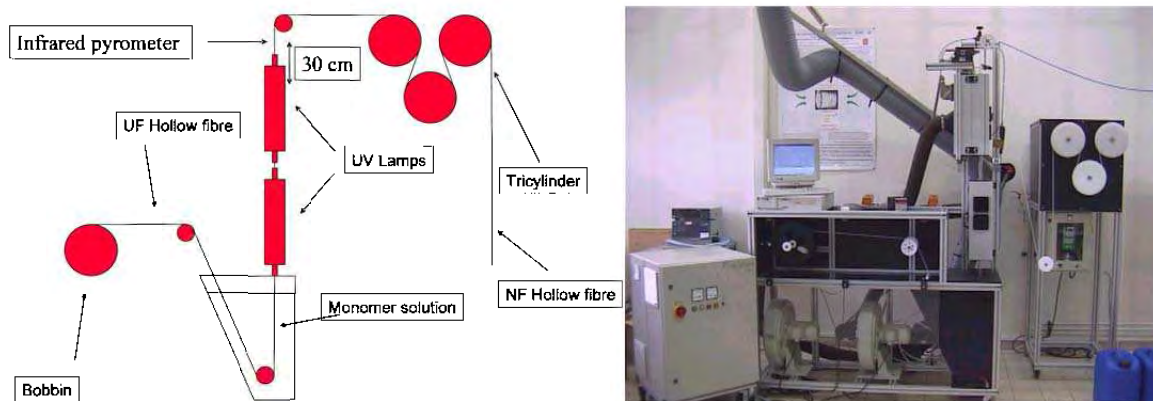


Figure 5: Schéma et photographie du pilote de photogreffage

Les premiers travaux ont débuté par une approche purement expérimentale²⁸ qui a porté sur la modification de membranes planes puis très rapidement sur la modification de fibres creuses. Un pilote a été conçu puis construit lors de ces premiers travaux dont le schéma et la photo apparaissent sur la Figure 5. Deux applications des membranes produites ont été étudiées : l'adoucissement de l'eau²⁸ et la rétention de colorants textiles²⁹.

Diverses configurations ont donc été utilisées. Elles sont brièvement rappelées dans le Tableau 3. Ces configurations permettent de modifier des membranes planes ou fibres creuses, en statique ou en continu, avec différents spectres et intensités UV.

Membrane	Systèmes UV				Conditions de photogreffage				
Géométrie	Modèle *	Lampe	Intensité UV** UVA/UVB/UVC mW/cm ²	Filtre***	Méthode	Dynamique	Vitesse défilement	Temps d'irradiation	Oxygène
Plane	Laboratoire Heraeus TQ 150	Hg basse pression polychromatique	52/43/52	quartz pyrex	irradiation en immersion	statique	-	Secondes à heures	oui ou non
Plane	Industrielle Honle UVA PRINT S	Hg basse pression polychromatique Type H, F, Bi	360/300/500	quartz pyrex	trempe puis irradiation	Irradiation en pseudo-continu	0-40 m/min	Secondes à qq minutes	oui
Fibre Creuse	Industrielle Honle UVA PRINT LE	Hg basse pression polychromatique Type H, F, Bi	1900/1900/2650	quartz pyrex	trempe puis irradiation	Irradiation en continu	0-40 m/min	0,3- 10 secondes	oui

* <http://www.heraeus-noblelight.com>, <http://www.honleuv.fr/>

** Lampe H à 100% de la puissance nominale ; répartition spectrale selon le dopage des lampes (type H, F, Bi)

*** spectre transmis : Quartz $\lambda > 220$ nm , Pyrex $\lambda > 290$ nm

Tableau 3 : Configurations et caractéristiques des systèmes de photogreffage utilisées.

III.2. Performances de quelques membranes produites:

Les travaux menés par Abenzoa au cours de son DEA puis par Bequet sur géométrie plane ont montré qu'il était possible de fabriquer des membranes de nanofiltration à partir de membranes d'ultrafiltration ayant un seuil de coupure inférieur à 10kDa (PEG). Les résultats présentés sur la Figure 6 montrent les seuils de coupures de différentes membranes obtenues à partir de différents monomères possédant des ammoniums quaternaires en fonction de la perméabilité à l'eau pure. Les polymères greffés sont alors chargés positivement en solution et permettent la répulsion électrostatique des cations comme le calcium. Ainsi les taux de rejet observés du calcium approchent les 90% pour une perméabilité allant de 5 à 10 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. Le seuil de coupure des membranes est inférieur à 1000 Da (PEG) pour ces mêmes perméabilités. Il s'agit donc bien de membranes de NF selon la définition de l'European Society of Membrane Science and Technology⁴³.

Selon la nature du monomère utilisé, les membranes fabriquées sont des membranes composites dont la couche active est composée d'un polycation ou d'un polyanion. La rétention d'ions se fait donc par un mécanisme impliquant des interactions électrostatiques. Les rétentions observées sont en accord, au moins qualitativement, avec un mécanisme d'exclusion de Donnan. La Figure 7 montre la rétention de sels seuls, à l'aide d'une membrane greffée par du polystyrène sulfonate et dont le seuil de coupure est de 1200 Da, en fonction de la force ionique de la solution. La membrane est chargée négativement et favorise la rétention d'anions multivalents sulfates (Na₂SO₄) par rapport aux ions chlorures (NaCl). De manière identique, les cations multivalents calcium (CaCl₂) passent préférentiellement au travers de la membrane relativement aux ions sodium (NaCl).

La rétention des sels diminue systématiquement lorsque la force ionique augmente: la répulsion électrostatique diminue puis disparaît suite à l'écrantage des charges de la membrane par les sels présents en solution. Un exemple (Figure 8) est donné dans le cas de l'adoucissement pour une membrane greffée avec des ammoniums quaternaires: l'abattement passe de plus de 85% pour des eaux très douces à moins de 30% pour des eaux très dures (300 °F)... La rétention des sels n'est donc obtenue que pour des solutions relativement peu salines. Ces membranes retiennent donc des molécules neutres de masses supérieures à 1000 Da environ mais ne retiennent pas ou peu les sels lorsque la force ionique du milieu est importante. Ce comportement constitue une limite de l'application directe de ce type de membrane.

43 "Nomenclature and symbols in membrane science and technology", G.H Koops, 1995, European Society of Membrane Science and Technology. ISBN 90-365-0768-5

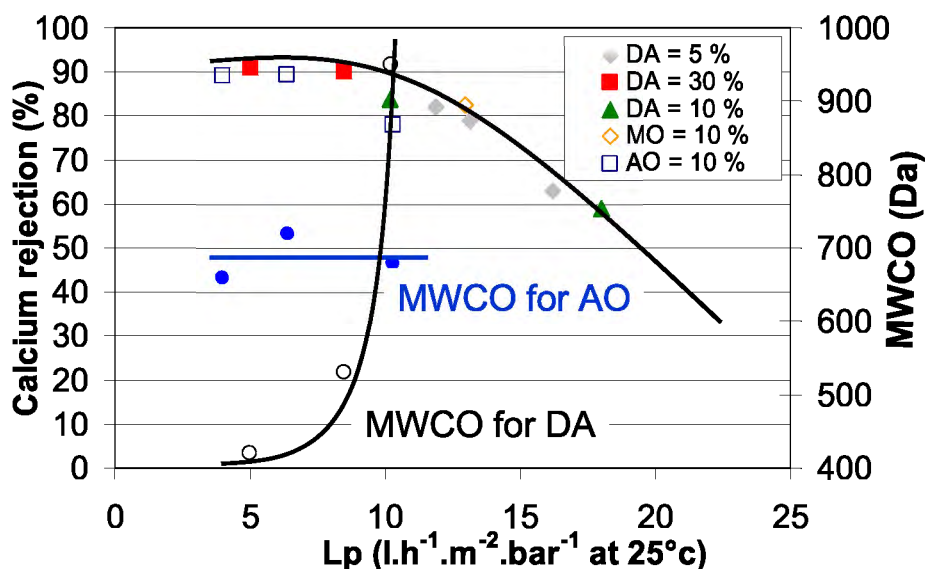


Figure 6: Seuil de coupure et taux de rejet du calcium des membranes planes en polysulfone modifiées en fonction de la perméabilité à l'eau de ces mêmes membranes. Les monomères utilisés sont les chlorures de diallyldiméthyl ammonium (DA), de 2-acryloyloxy triméthylammonium(AO) et de 2-méthacryloyloxy triéthylmethyl (MO) dont les concentrations sont indiquées en pourcentage massique.

Conditions de photogreffage [NBA] = 1%, P = 110 %, lampe H, v = 0,5-4 m.min⁻¹)

NBA : N méthyl bis acrylamide

MWCO déterminé selon la méthode décrite par Causserand⁴⁴

Taux de rejet du Calcium mesuré sous une pression de 4 bars.

Une application intéressante est le traitement des effluents colorés de l'industrie textile. Du fait des procédés de teinture, les effluents de ces industries sont des eaux colorées salines. Les colorants sont en faible concentration (une centaine de ppm) tandis que la concentration en sels se situe entre 0,05 et 0,5 mol l⁻¹. Les colorants textiles sont des molécules organiques ioniques, ou non, ayant des masses molaires comprises entre 300 et 1500 Da. Les membranes de NF commerciales ont des seuils de coupure suffisamment bas pour retenir les colorants ainsi que les sels. La rétention des sels entraîne alors une forte augmentation de la pression osmotique et nécessite donc des pressions transmembranaires élevées et donc une dépense énergétique plus importante.

Les colorants textiles sont adaptés à la teinture de polymères tels que les polyamides composant les membranes de NF commerciales. La filtration de colorants textiles conduit donc à un fort colmatage irréversible des membranes suite à l'adsorption des colorants sur la polyamide comme nous l'avons montré dans l'étude publiée dans J. Membrane Sci.⁴⁵.

⁴⁴ Causserand C; Rouaix S; Akbari A; et al., Improvement of a method for the characterization of ultrafiltration membranes by measurements of tracers retention, Journal Of Membrane Science (2004) 238 (1-2), 177-190

⁴⁵ Akbari, A; Remigy, JC; Aptel, P, Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane Chemical Engineering And Processing, 41, 7, 601-609 (2002)

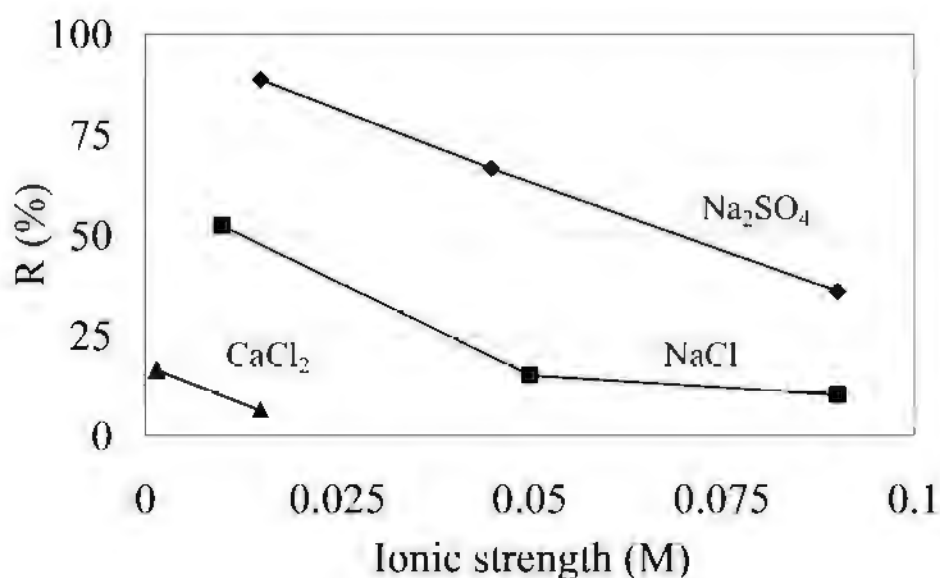


Figure 7: Rétentions observées de sels de Na₂SO₄ ; NaCl et CaCl₂ en fonction de la force ionique à l'aide une membrane greffée par du polystyrène sulfonate de seuil de coupure 1200 Da.

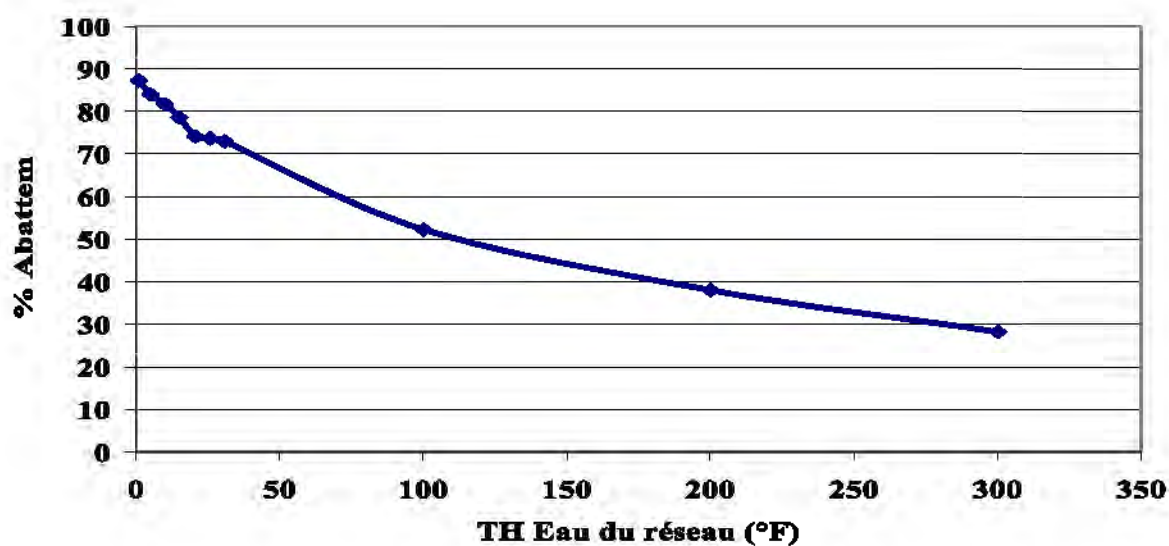


Figure 8: Abattement en calcium pour de l'eau du réseau enrichie en CaCl₂ par une membrane fibre creuse en polysulfone greffée par du chlorure de polydiallyldiméthylammonium. $L_p=11,5 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, $R(\text{PEG } 10 \text{ kDa})=98,5\%$, $R(\text{PEG } 1 \text{ kDa})=48\%$

Van der Bruggen⁴⁶ a décrit les caractéristiques d'une membrane idéale adaptée au traitement des effluents textiles : elle doit retenir les colorants et laisser passer les sels tout en étant peu colmatante. Le seuil de coupure doit être de l'ordre de 1000 Da afin d'éliminer la pollution colorée et de limiter la pression osmotique due aux sels. Les membranes fabriquées par photogreffage au laboratoire sont donc bien adaptées.

La Figure 9 donne un exemple de membranes planes greffées avec du styrène sulfonate de sodium. Elles sont donc chargées négativement aux pH expérimentaux. La manipulation consiste à filtrer une solution de colorant et de sels. Les colorants utilisés sont anioniques comme la membrane. La solution se concentre au cours du temps tandis que les retentions et perméabilités sont mesurées. Les rétentions des colorants sont supérieures à 99% tandis que la rétention des sels est basse (10% pour NaCl, 30 à 50% pour Na₂SO₄). Les rétentions des colorants ne changent pas lorsque le facteur de concentration augmente: les colorants sont à faibles concentrations (inférieures à 700 ppm) tandis que la concentration en sels ne change pas (ou peu) car ils ne sont pas (ou peu) retenus. Les pressions osmotiques sont donc constantes.

Le flux ne change pas lorsque le facteur de concentration passe de 1 à 7: la pression osmotique reste constante et le colmatage par adsorption des colorants ne se produit pas. Les colorants sont des molécules organiques chargées négativement comme la membrane greffée sulfonate. Des résultats identiques ont été obtenus par greffage de styrene sulfonate sur des fibres creuses en polysulfone fabriquées au laboratoire⁴⁷.

Le procédé permet donc la production de membranes de nanofiltration dont la rétention est basée sur des effets stériques. Expérimentalement, il a été difficile d'abaisser le seuil de coupure sans que la perméabilité ne devienne trop faible. Cette observation est probablement liée à la qualité de la membrane support relativement à la manière dont croissent les chaînes de polymère. Le lecteur se reportera à la partie Impact des caractéristiques de la membrane vierge page 35 pour plus de détails.

⁴⁶ Van der Bruggen B, Curcio E, Drioli E. Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology. *Journal Of Environmental Management*. 73, 3,267-274 (2004)

⁴⁷ Akbari, A; Desclaux, S; Rouch, JC et al, Application Of Nanofiltration Hollow Fibre Membranes, Developed By Photografting, To Treatment Of Anionic Dye Solutions. *journal of membrane science* 297, 1-2, 243-252 (2007)

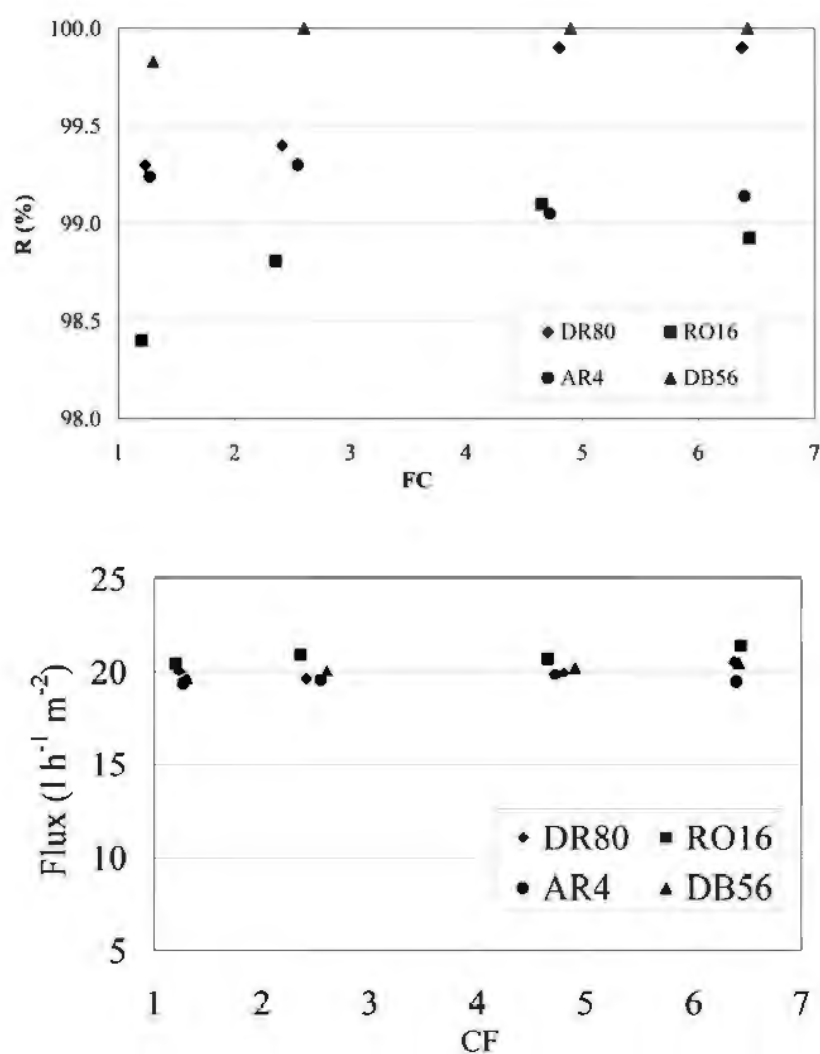


Figure 9: Membrane plane en polysulfone greffée styrène sulfonate: rétention des colorants et flux obtenus lors de la filtration de solution de colorants textiles à 100 ppm en fonction du facteur de concentration. DR80 : Direct Rouge 80 (charge -6, 1376 Da), RO16 : Réactive Orange 16 (charge -1, 661 Da), AR4 : Acide Rouge 4 (charge -1, 400 Da), DB56 : Disperse Bleu 56 (charge 0, 306 Da).

III.3. Étude du procédé de photogreffage de fibre creuse:

Les performances des membranes, produites à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle pilote, ont été rapprochées des conditions opératoires et comparées avec la bibliographie. La bibliographie, portant sur des membranes planes et des procédés discontinus, indique que l'énergie UV reçue par la membrane est le paramètre fixant les propriétés des membranes greffées pour une formulation de monomères fixée. La Figure 10 montre l'évolution de la perméabilité à l'eau des membranes en fonction de l'énergie reçue pour différentes vitesses de défilement. De manière surprenante pour une énergie reçue donnée, la perméabilité⁴⁸ est d'autant plus basse que la vitesse de défilement est rapide. Cette observation n'est pas décrite dans la bibliographie. Des observations ont émergé un certain nombre de questions :

Comment choisir la longueur d'onde du rayonnement ou, tout du moins, choisir la lampe et le filtre utilisé?

Comment et pourquoi des gouttes de solution apparaissent le long de la fibre conduisant à une hétérogénéité du greffage le long de la fibre?

Quel est l'impact du support sur la qualité de la fibre obtenue ou comment assurer la reproductibilité des photogreffages?

Où se greffe le monomère?

Quelle est l'épaisseur greffée?

...

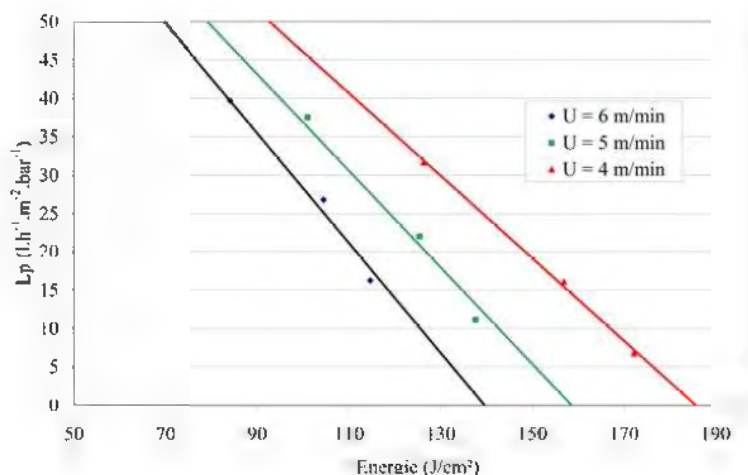


Figure 10: Évolution de la perméabilité à l'eau des membranes modifiées en fonction de l'énergie UV reçue obtenue par variation de l'intensité UV.

[Acide Acrylique] = 5%; [Réticulant] = 0,5% * [AA]; Lampe F, $L_{p0} = 100 \text{ l.h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$.

⁴⁸ Une première approche consiste à corréler la baisse de perméabilité au fait que les membranes sont plus ou moins greffées; c'est-à-dire que les pores sont plus ou moins bouchés. La réalité est plus compliquée que cela.

Répondre à ces questions impose de comprendre les différents mécanismes et phénomènes mis en jeu dans le procédé qui se décompose en différentes étapes. L'approche purement expérimentale montre alors ses limites du fait des conditions expérimentales (UV, haute température, cinétique rapide, géométrie de la fibre ...) qui ne permettent pas de mesure in situ. La modélisation du procédé est alors nécessaire.

Idéalement, il s'agit de relier, par la modélisation et la simulation, les conditions opératoires du photogreffage aux performances de la membrane. Ces dernières sont définies par rapport aux propriétés de transport (perméabilité, rétention) et dépendent de la structure du matériau (porosité, distribution de la taille des pores, ...). Le photogreffage consiste à modifier un matériau en mettant en œuvre des phénomènes couplant la réaction, le transfert de chaleur et de matière.

Relier par la simulation les performances des membranes aux conditions opératoires implique d'être capable de modéliser le procédé de photogreffage afin de décrire les changements structuraux induits (variation de l'épaisseur greffée selon l'espace induisant la modification de la taille des pores) ainsi que le transfert de matière au travers d'un milieu poreux dont la structure initiale est mal connue. Relier les conditions expérimentales du photogreffage aux performances des membranes nécessite donc le couplage de deux modèles dont la fidélité n'est pas certaine; ce qui apparaît comme étant relativement hasardeux.

L'approche retenue a été de considérer chaque partie indépendamment⁴⁹ afin de dégager les tendances permettant de comprendre les résultats expérimentaux, de déterminer les limites du procédé et de dégager des axes expérimentaux. Cette approche a permis d'améliorer la mise en œuvre du procédé et son contrôle. Cette étude a été conduite au travers de deux thèses et d'un post doc:

Goma Bilongo s'est intéressé à la modélisation du pilote de photogreffage en reliant les paramètres opératoires à la quantité de polymère greffée.

Laura Quezada a étudié l'impact de la structure initiale de la membrane sur l'efficacité de la modification.

Elsa Lasseuguette s'intéresse, à l'heure actuelle, à la maîtrise des couches des solutions déposées et à la formation de gouttes

Les simulations faites par Goma^{30,50}, en collaboration avec M. Clifton, ont permis de comprendre les comportements observés, au moins qualitativement. Le modèle utilisé par Goma est un modèle unidimensionnel et transitoire prenant en compte le transfert de matière, le transfert thermique dû au rayonnement infrarouge (IR) émis par les lampes et la polymérisation. Le lecteur trouvera les équations complètes et leur discrétisation ainsi que les hypothèses dans la thèse de Goma ou dans l'article publié dans J. Membrane Sci.⁵⁰. Nous décrirons, dans ce qui suit, rapidement le procédé et les principaux résultats.

⁴⁹ Sans coupler les deux modèles bien que quelques calculs aient été menés dans la thèse de Goma Bilongo

⁵⁰ Goma-Bilongo, T., Akbari, A., Clifton, M. J., Remigy, J.-C. Numerical simulation of a UV photografting process for hollow-fiber membranes. Journal of Membrane Science (2006), 278(1+2), 308-317

Lors du processus conduisant à sa modification, la fibre subit différentes phases:

- Passage de la fibre initialement humide dans le bain de monomère : Diffusion du monomère à température ambiante de la solution⁵¹ de monomère dans les pores de la membrane, dépôt d'un film de solution de monomère (Figure 11).
- Passage de la fibre entre le bain de monomère et la lampe UV: Diffusion du monomère à température ambiante du film de solution de monomère dans les pores de la membrane.
- Passage de la fibre dans le réacteur UV: Diffusion semi-infini du monomère à température ambiante du film⁵² de solution de monomère vers les pores de la membrane, polymérisation dans la zone d'absorption des UV, chauffage infrarouge et évaporation du solvant et du monomère. La polymérisation du monomère contenu dans le film de liquide et dans les pores de la membrane modifie la structure de la membrane et donc les propriétés de transfert de celle-ci.

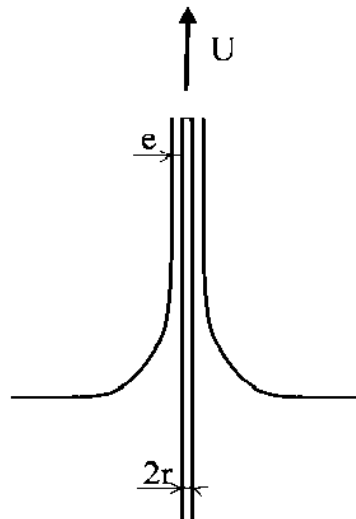


Figure 3: Schematic of the film entrained by the fibre drawn out of the dip-coating bath.

Figure 11: Schéma du film de solution entraîné à la sortie de la solution de monomère

La Figure 12 résume les liens entre les paramètres opératoires, les paramètres dimensionnant, la quantité de polymère greffé et le lieu où le polymère est greffé et les propriétés de transfert de matière de la membrane modifiée. Ces liens ont été mis en évidence durant les différentes thèses.

⁵¹ La solution de monomère est considérée comme un volume infini

⁵² Le film de solution et la fibre constituent des espaces finis

Energie UV

Les travaux de Goma ont montré que les performances des membranes greffées étaient liées, comme attendu, à la quantité de polymère greffé et au lieu où le polymère est greffé. Le polymère formé est généré lors de la réaction de photopolymérisation dont la vitesse dépend de l'énergie UV absorbée par les sites photosensibles et de la concentration en monomère un point de l'espace. Le profil de concentration⁵³ en polymère greffé dépend donc du profil de concentration en monomère dans la zone réactive et de la quantité d'énergie UV reçue. La zone réactive est définie comme étant la profondeur à laquelle le rayonnement UV pénètre.

La profondeur des rayonnements UV est mal connue. En première approximation, elle suit une loi de Beer-Lambert avec une décroissance exponentielle de l'intensité UV. Nos expériences sur des films plans ont montré que pour des films en polysulfone de 5 μm , fabriqués par inversion de phase (donc a priori poreux), le rayonnement UV était totalement absorbé. Cependant, d'autres auteurs travaillant sur des membranes plus poreuses (microfiltration) ou avec des membranes en polypropylène considèrent que la zone réactive est la totalité de l'épaisseur de la membrane⁵⁴.

Retenons tout de même une décroissance exponentielle de l'intensité UV selon l'épaisseur. Ceci conduit, pour une concentration en monomère constante, à une forte décroissance de la concentration en polymère greffé de la surface de la membrane vers l'intérieur.

L'énergie UV est fixée par l'intensité UV reçue par la membrane et le temps de séjour de la membrane dans le réacteur. Ces deux derniers paramètres sont à considérer pour dimensionner ou transposer une installation. Cependant, la transposition des résultats de la bibliographie ou ceux obtenus au laboratoire est resté difficile. Un point critique est le spectre émission des lampes. La plupart des lampes UV sont des lampes à mercure basse pression⁵⁵. Ces lampes émettent une lumière UV polychromatique dont la répartition dépend du dopage par différents métaux. Ainsi deux lampes différentes vont émettre une intensité UV différente en UVA, UVB et UVC pour une même intensité globalement émise.

Il est alors nécessaire de prendre en compte le choix du spectre émis par la lampe afin qu'il corresponde aux spectres d'absorption des photoamorceurs (dans notre cas, la polysulfone) et de considérer l'intensité UV absorbée par l'amorceur pour dimensionner une installation. Le choix de la lampe peut permettre, ou non, d'amorcer la polymérisation par le monomère.

⁵³ Le modèle utilisé est monodimensionnel. Les profils de concentrations calculés sont ceux selon l'axe radial; épaisseur de la membrane.

⁵⁴ Ulbricht M, Weigel W. ELIPSA GmbH, Berlin. Unpublished results. projet craft Surfmod.

⁵⁵ Les auteurs considèrent souvent une émission uniquement à 254 nm.

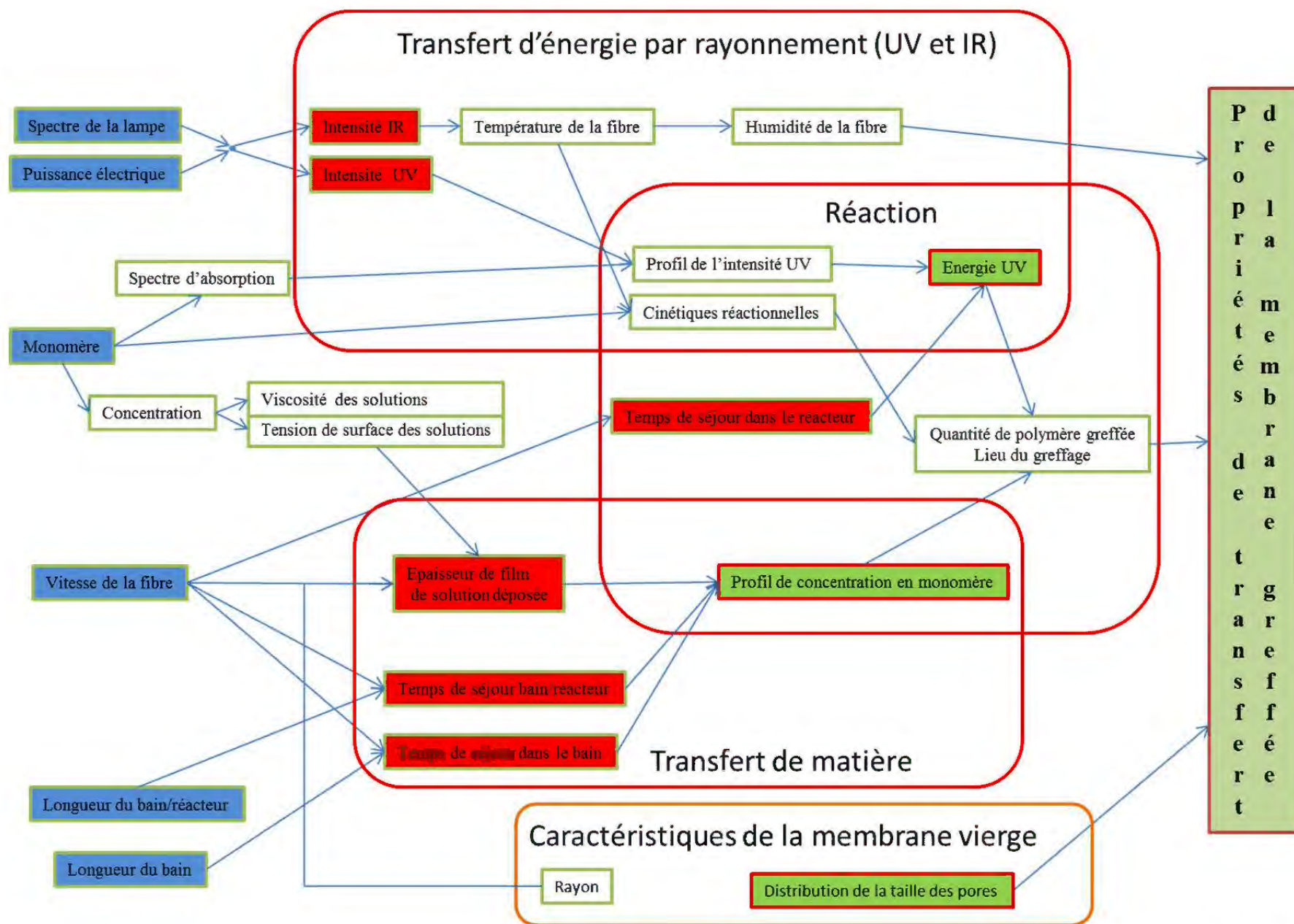


Figure 12: Liens entre les différents facteurs et la membrane modifiée. En bleu sont les paramètres opératoires correspondant au pilote, en rouge les paramètres dimensionnant et en vert les paramètres contrôlant les propriétés de la membrane finale.

Profil de concentration en monomère.

La répartition du monomère dans la couche de liquide et au sein de la fibre se fait par diffusion lors des étapes de trempage au sein de la solution puis lors du passage entre le bain et le réacteur. La première partie consiste en une diffusion infinie avec un bain de monomère très grand relativement à l'épaisseur de la fibre tandis que la seconde partie consiste en une diffusion semi-infinie avec une couche de solution de monomère finie.

La Figure 13 montre les profils, de concentration en monomère à l'entrée des réacteurs, obtenus pour différentes vitesses de défilement et pour des longueurs de bain et bain/réacteur fixes. Classiquement, l'augmentation des temps de séjour dans le bain et entre la sortie du bain et l'entrée dans le réacteur conduit à une diffusion plus ou moins prononcée du monomère au sein de la fibre.

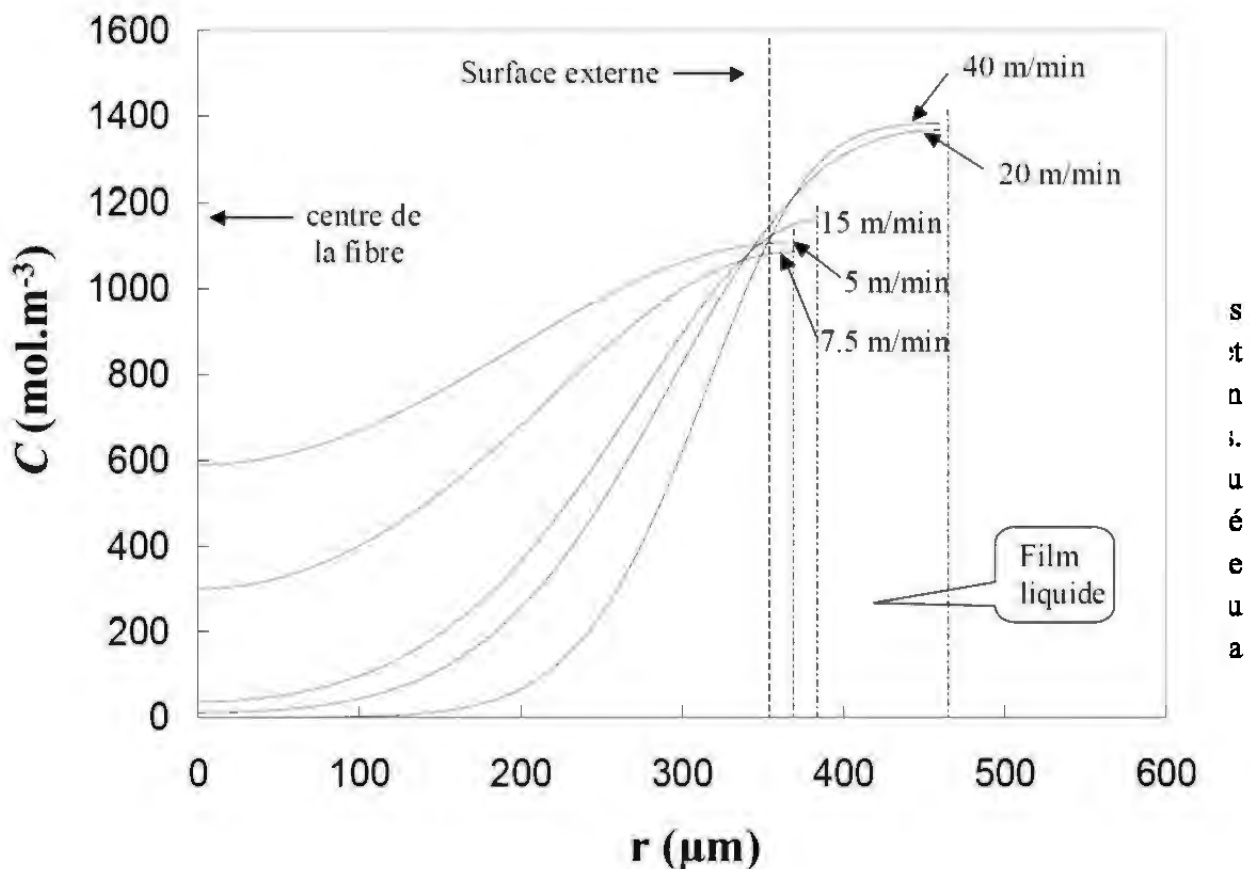


Figure 13: Profil de concentration du monomère (AA) à l'entrée du réacteur pour différentes vitesses de défilement ($C_b = 10\%$ w, $h_b = 0,6$ m, $P/P_{nom} = 110\%$, lampe F)

Les profils abrupts, avec relativement peu de monomère présent dans la fibre, sont obtenus avec de grandes vitesses de défilement: les temps de diffusion dans le bain et entre le bain et le réacteur sont alors courts. La répartition du monomère est présentée dans le Tableau 4 en fonction de la vitesse de défilement. Les temps de séjours sont compris entre 1 et 20s.

L'augmentation des temps de diffusion (obtenus par la diminution de la vitesse ou l'augmentation des longueurs de bain) conduisent à la présence de monomère en quantité importante au sein de la fibre dans une zone inerte tandis que la concentration en monomère dans la zone réactionnelle ne change pas.

Vitesse (m/min)	5	7,5	15	20	40
Centre fibre	51,0%	47,0%	37,0%	32,0%	23,0%
Zone réactionnelle	5,0%	5,0%	6,0%	6,0%	6,0%
Film	44,0%	48,0%	57,0%	62,0%	70,0%

Tableau 4: Répartition du monomère en fonction de la vitesse

La Figure 14 montre les profils de concentration en polymère obtenus pour les conditions de la figure 14. Ces profils abrupts avec une décroissance rapide dans les 5 premiers micromètres sont dus à la décroissance exponentielle de l'intensité UV limitant la polymérisation du monomère contenu dans la fibre. Le monomère contenu hors des zones réactionnelles est peu consommé et les rendements réactionnels sont alors faibles (5 à 22%)⁵⁶.

Les rendements obtenus mais aussi le type de modification obtenue seront alors directement liés à la gestion des temps de séjour et à la répartition des rayonnements UV au sein de la membrane. Ainsi deux cas extrêmes peuvent être commentés:

- l'obtention d'un greffage en profondeur de la membrane afin d'obtenir des membranes d'affinité du type de celles élaborées par Ulbricht⁵⁷.
- l'obtention d'un greffage d'épaisseur limité (inférieur à 5µm) mais dense afin de produire des membranes de nanofiltration⁵⁸; ce qui est l'objet de nos recherches.

Dans le premier cas, des temps de séjour importants seront recherchés pour que le monomère se retrouve dans toute l'épaisseur de la membrane. L'obtention d'une pénétration importante des UV au sein de la membrane sera obtenue à l'aide de matériaux⁵⁹ et de solutions absorbant peu les UV. Les concentrations en photoamorceurs seront alors faibles et les cinétiques lentes.

Dans le second cas, les temps de séjours seront les plus courts possibles afin de limiter les pertes en monomère (et les lavages nécessaires). Ils seront associés à des matériaux et solutions absorbant fortement le rayonnement UV. L'augmentation des rendements de réaction est obtenue par des profils abrupts avec une concentration en monomère importante dans la zone de greffage et faible au sein de la fibre. Ceci est obtenu avec des vitesses importantes et des longueurs de bain courtes. L'utilisation de fortes vitesses impose alors l'utilisation de réacteurs longs.

⁵⁶ Le monomère contenu dans les zones inertes est consommé par diffusion des zones inertes vers la zone réactionnelle.

⁵⁷ D. He, M. Ulbricht, Journal of Membrane Science 315 (2008) 155–163

⁵⁸ Les couches sélectives doivent être les plus fines possibles pour obtenir des perméabilités grandes. Elles doivent être denses afin d'obtenir des seuils de coupure bas et des rétentions en sels important.

⁵⁹ D'où l'utilisation du polypropylène par Ulbricht

La production de membranes de nanofiltration nécessite donc des temps de séjours courts et des solutions fortement absorbantes des UV.

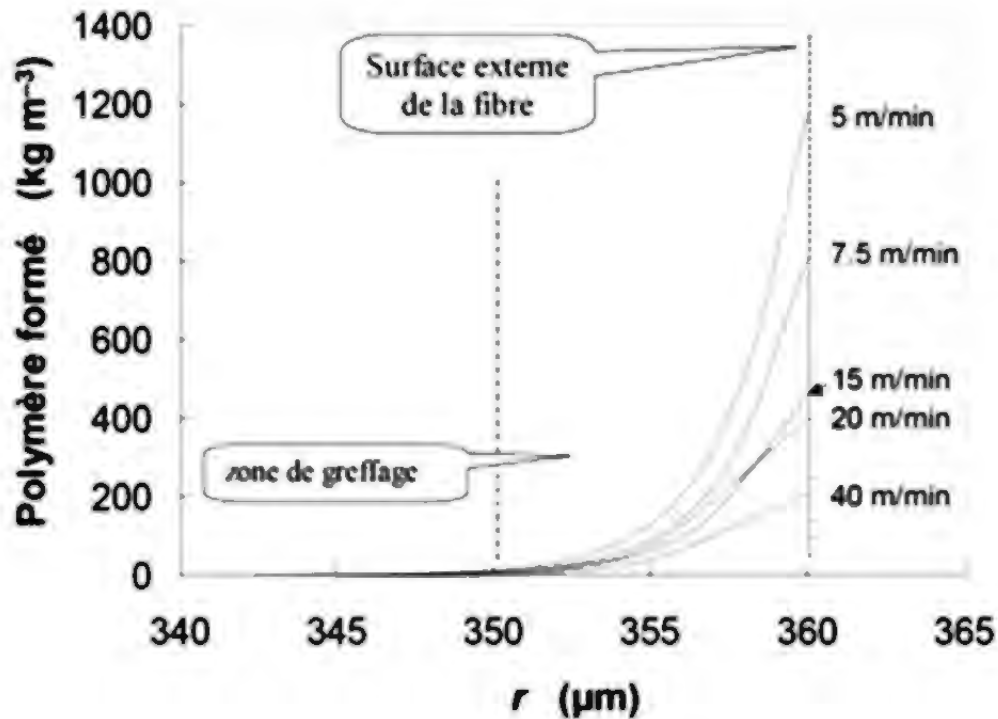


Figure 14: Profil de concentration du monomère (AA) à l'entrée du réacteur pour différentes vitesses de défilement

(Hauteur du bain=0,6 m, Puissance électrique = 110% de la puissance nominale, lampe F, L=50 cm)

Le lecteur aura remarqué que pour la figure précédente les profils de concentration n'évoluent pas de manière monotone lorsque les vitesses de défilement changent. Ainsi pour la Figure 13, la concentration maximale est plus faible à 7,5m/min qu'à 5m/min ou 15 m/min. Sur la Figure 14, les profils de concentration en polymère obtenus à 15 et 20 m/min se croisent. Cette évolution non monotone se retrouve sur la quantité de polymère greffé en fonction de la vitesse, tout autre paramètre étant constant.

Ce comportement non monotone est dû à l'évolution de l'épaisseur de film déposé en fonction de la vitesse. Cette épaisseur déposée est un paramètre important pour le contrôle des profils de concentration mais aussi pour la stabilité du procédé.

Contrôle de l'épaisseur de film de solution déposé.

Le dépôt de film de liquide (cf. Figure 11) sur une fibre a été publié par Quéré⁶⁰. Ces travaux⁶¹ montrent que:

- l'épaisseur du film de liquide varie avec la vitesse et avec les propriétés physico-chimiques du liquide (viscosité, tension superficielle, masse volumique)
- deux régimes instables d'entraînement du film existent pour lesquels l'épaisseur diverge ou le film se forme sous forme de gouttes.
- un film de liquide sur une fibre est intrinsèquement instable du fait de la géométrie et de l'action des forces capillaires: instabilité de Plateau Rayleigh.

Le contrôle du procédé impose donc de connaître et contrôler l'épaisseur de film de liquide et d'éviter les conditions instables.

L'épaisseur du film est contrôlée par trois nombres adimensionnels. Il s'agit:

- du nombre capillaire $Ca = \frac{\mu U}{\sigma}$ qui compare les forces visqueuses aux forces capillaires.
- du nombre de Bond $Bo = \frac{\rho g r^2}{\sigma}$ qui compare la pesanteur aux forces capillaires.
- du nombre de Weber $We = \frac{\rho r U^2}{\sigma}$ qui compare l'inertie aux forces capillaires.

Différents régimes de mouillage sont alors définis en fonction de la vitesse de la fibre et des propriétés physico-chimique des solutions utilisées.

- Le régime viscocapillaire $We \ll 1$ et $Ca \ll 1$ pour lequel les forces capillaires dominent.
- Le régime visco-inertiel $We < 1$ et $Ca < 1$ pour lequel les forces capillaires dominent mais les forces d'inertie jouent un rôle de plus en plus important.

Ces deux régimes sont peu différents au point de vue des nombres adimensionnels et de la forme des équations. Ils peuvent être décrits, sous une forme généralisée, par l'équation suivante⁶⁰:

$$e = \frac{1,34(r+e)Ca^{2/3}}{1 - \beta(e)We} \text{ ou } We = \frac{\rho U^2(r+e)}{\sigma} \text{ et } \beta(e) = \frac{1}{5} \left(\ln \frac{R}{e} - 3 \right)$$

R étant le diamètre du bain de solution.

Les épaisseurs calculées croissent quand la vitesse augmente (Ca ou We augmentent). L'épaisseur diverge pour $We=1$ avec une brusque augmentation de l'épaisseur.

⁶⁰ Fluid coating on a fiber David Quéré. Annu. Rev. Fluid Mech. 1999. 31:347 – 84

⁶¹ De manière implicite, la fibre est totalement mouillée par le liquide

- Le régime de couche limite est observé lorsque $We \gg 1$ pour lesquels les forces d'inertie dominant. La couche limite hydrodynamique qui s'est développée le long de la fibre lors de son passage dans la solution est entraînée par la fibre. L'épaisseur est alors donnée par: $e = \alpha \sqrt{\frac{\mu L}{\rho U}}$ ou α est un coefficient expérimentale proche de 1 et L la longueur le long de la laquelle se développe la couche limite.

Par exemple, à partir des données mesurées pour des solutions d'acide acrylique, des vitesses de la fibre et du diamètre des fibres utilisées (780 μm), nous avons pu montrer que le photogreffage se fait:

- avec un nombre de Bond $Bo \ll 1$: la pesanteur n'a aucun effet sur l'épaisseur de film. Le film de liquide est entraîné à la vitesse du liquide et ne s'écoule pas. L'enduction des fibres peut se faire avec un dispositif horizontal.
- avec un nombre capillaire $Ca \ll 1$: les forces visqueuses ne dominant pas mais avec nombre de We compris entre 0,08 et 8: les forces d'inertie peuvent dominer les forces capillaires. Le régime de couche limite peut être atteint pour les grandes vitesses tandis que le régime de visco-capillaire ou inertiel sera mis en jeu pour les faibles vitesses.

La Figure 15 présente les épaisseurs calculées en fonction de la vitesse et l'impact sur la quantité de polymère greffé. L'épaisseur de film liquide varie considérablement: de quelques micromètres à une centaine de micromètres. L'existence d'un point de divergence autour de $We=1$ entraîne une variation non monotone de cette épaisseur.

La variation non monotone de l'épaisseur du film de liquide entraîne la variation du profil de concentration (cf. anomalies mentionnées précédemment pour les Figure 13 et Figure 14) qui se combine à la diminution du temps de séjour dans le réacteur. Les conséquences sont visibles sur la Figure 16 à droite: globalement la quantité de polymère greffée diminue du fait de la diminution de l'énergie UV reçue avec la vitesse. Le pic constaté vers 20 m/min est dû à la divergence de l'épaisseur.

L'augmentation de l'épaisseur du film de solution entre 0 et 20 m/min permet d'expliquer, au moins qualitativement, les effets surprenants constatés expérimentalement soulignés à propos de la Figure 10: la perméabilité chute plus vite à 6 m/min qu'à 4 m/min donnant l'impression d'un greffage plus efficace. Les simulations ont montré que la concentration en monomère était alors plus importante dans la zone de greffage à 6 m/min qu'à 4 m/min.

Le contrôle de l'épaisseur est donc primordial pour contrôler la répartition du monomère au sein de la membrane. Expérimentalement, il est astucieux de conduire les expériences à vitesse constante et de faire varier l'énergie reçue à l'aide de l'intensité plutôt que faire l'inverse. De cette manière, le profil de concentration en monomère est contrôlé et seule l'énergie UV varie. Dans le cas contraire, le profil de concentration varie ainsi que l'énergie UV, rendant difficile la compréhension des effets observés.

Pratiquement, cette divergence constitue une zone instable puisque l'épaisseur de solution varie considérablement pour une faible variation de la vitesse. Le contrôle du procédé serait

possible avec un contrôle précis de la vitesse. Néanmoins, au-delà du régime visco-inertiel se situe également un régime d'expulsion. Ce régime apparaît lorsque la couche limite est suffisamment développée par rapport au rayon R du réservoir de solution: les forces d'inertie sont alors supérieures aux forces capillaires du ménisque constituant le réservoir. Le ménisque se retourne alors et une goutte de liquide est emportée. Ce régime apparaît lorsque le nombre capillaire devient supérieur au rapport rayon R du bain de solution à la longueur L du bain $Ca > \frac{R}{L}$ ou lorsque que la vitesse devient grande $U > \frac{R \sigma}{L \mu}$.

Le réservoir doit donc être plus large que long pour éviter l'apparition de cette instabilité.

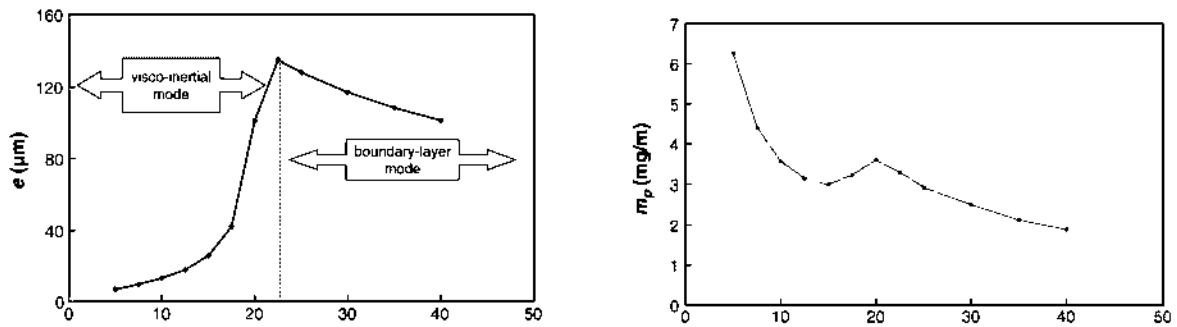


Figure 15: A gauche: Epaisseur de solution calculé en fonction de la vitesse: A droite: masse de polymère greffée en fonction de la vitesse. Solution d'acide acrylique à 50%w, Longueur L de solution=50 cm.

Enfin, il est nécessaire de prendre en compte l'instabilité de Plateau-Rayleigh qui conduit à un film de liquide à la surface d'une fibre à se transformer en chapelet de gouttes. Cette instabilité est due à l'action de la tension superficielle et à la géométrie cylindrique de la fibre creuse⁶². Elle apparaît lorsque la longueur d'onde de l'instabilité est supérieure au périmètre du cylindre de départ soit lorsque $\sqrt{2}\tau > \tau + e$. En considérant les diamètres de fibre creuse et les épaisseurs déposées, cette condition est toujours remplie: le film de solution est intrinsèquement instable. Cette instabilité dépend donc de la vitesse qui va fixer l'épaisseur de film liquide e .

L'instabilité va se développer avec un temps caractéristique τ :

$$\tau = 12 \frac{\mu \tau^4}{\sigma e^3}$$

Ce temps caractéristique varie donc avec l'épaisseur de film de liquide initialement déposé; cette épaisseur dépendant de la vitesse. L'instabilité se développera si le temps de séjour entre la sortie du bac de solution de monomère et la sortie du réacteur est supérieur au temps caractéristique τ : Les gouttes seront formées avant que le greffage se produise avec probablement des hétérogénéités des épaisseurs greffées.

La Figure 16 montre l'évolution des temps caractéristiques de l'instabilité et du temps de séjour. Pour des faibles vitesses, l'instabilité se développe pour des temps très longs,

⁶²P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, Gouttes, bulles, perles et ondes, Belin (2004)
ISBN-10: 2701130247, ISBN-13: 978-2701130248

supérieurs à 10 s. Lorsque la vitesse dépasse 18 m/min, l'instabilité se développe rapidement bien avant que le greffage ait eu lieu. Bien qu'aucune étude n'ait été faite sur notre dispositif, la formation de chapelet de gouttes a été observée expérimentalement aux fortes vitesses testées, au-delà de 15 m/min.

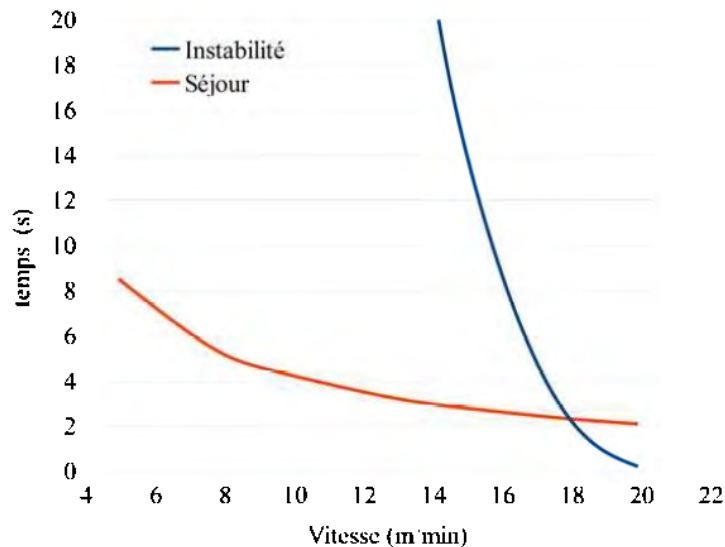


Figure 16: Temps caractéristique du développement de l'instabilité de plateau-Rayleigh et temps de séjour en fonction de la vitesse de défilement.

Calcul fait pour une solution d'acide acrylique dont la viscosité est de 2 Cp, la tension superficielle est de 50 mN/m et la masse volumique de 1000 kg/m³; fibre creuse de 1 mm de diamètre.

Impact des caractéristiques de la membrane vierge.

Intuitivement, il est évident qu'il sera plus facile de transformer une membrane d'UF en membrane de NF qu'une membrane de MF. Cependant où est la limite entre les deux types de membranes. Bequet définit un seuil de coupure de 20 kDa comme étant le seuil de coupure maximal que pouvait avoir la membrane vierge pour pouvoir fabriquer des membranes de NF. Cependant, des difficultés de reproductibilité des résultats précédents ont conduit L. Quezada à s'intéresser à l'impact de la distribution de taille de pores sur les performances des membranes greffées. Goma a cherché à faire le lien entre la simulation du procédé et les variations de propriétés de transfert.

En énonçant certaines hypothèses, il est possible de calculer la perméabilité à l'eau L_p de la fibre pour un taux de greffage donné. Les hypothèses sont les suivantes:

- ▲ La membrane vierge est composée de pores cylindriques droits perpendiculaires à la surface de la membrane.
- ▲ La distribution de taille de pore est décrite par une distribution lognormale discrète (absence de pore entre r_i et r_{i+1})

$$n(r_i) = \frac{N_{pore}}{\ln\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln\left(\frac{r_i}{r_m}\right)}{\ln\sigma} \right)^2 \right] \cdot \delta r_i$$

$n_i(r_i)$ = nombre de pores de rayon r_i par unité de surface

N_{pore} = nombre total de pores par unité de surface

σ = écart type

$r_i = \beta \cdot r_{i-1}$; β = constante

r_m = rayon du pore ayant la plus forte population (nm)

$\delta r_i = r_i - r_{i-1}$

- ⤴ La couche greffée est supposée imperméable.
- ⤴ Compte tenu que l'initiation de la photopolymérisation se fait à partir de la polysulfone, nous pouvons considérer que la couche greffée va croître à partir de la surface du pore en direction de la solution. La couche greffée est alors répartie à la surface et le long des pores comme le montre la Figure 17. En supposant que la couche est uniformément répartie, nous pouvons relier la masse m_p de polymère greffé à l'épaisseur de la couche e .

La perméabilité est alors calculée à partir de la loi de Poiseuille:

$$L_p = \frac{\pi}{8\mu l_p} \sum_i n_i (r_i - e)^4$$

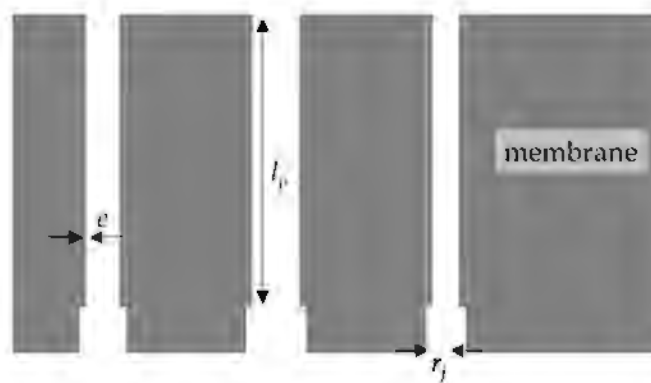


Figure 17: Schéma de fermeture des pores lors du greffage

La Figure 18 montre l'évolution de la perméabilité expérimentale et simulée en fonction de la masse de polymère greffé. Les deux courbes sont proches bien que la distribution de taille de

pore de la membrane réelle ne soit pas connue. La courbe simulée décroît rapidement et tend vers un flux nul. Le flux sera nul lorsque l'épaisseur greffée sera égale au rayon du plus gros pore de la distribution: tous les pores seront alors bouchés.

Au contraire la courbe expérimentale décroît plus lentement mais tend vers une perméabilité non négligeable de l'ordre de $6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Deux hypothèses peuvent expliquer le comportement observé:

- La couche de polymère greffé est perméable au passage de l'eau; avec un transport de l'eau similaire à l'osmose inverse.
- la membrane comporte un certain nombre de gros pores dont la taille est anormale par rapport à la taille moyenne des pores. Nous les considérerons comme des défauts.

La première hypothèse est une situation intéressante car elle permettrait d'élaborer des membranes d'osmose inverse par photogreffage. Le modèle est alors à corriger en introduisant une perméabilité de la couche greffée.

La deuxième hypothèse est plus problématique. Intuitivement, il est évident que la présence d'un trou de $100 \mu\text{m}$ sur une membrane intègre ne pourra être bouché par la formation de couches, au mieux, micrométriques.

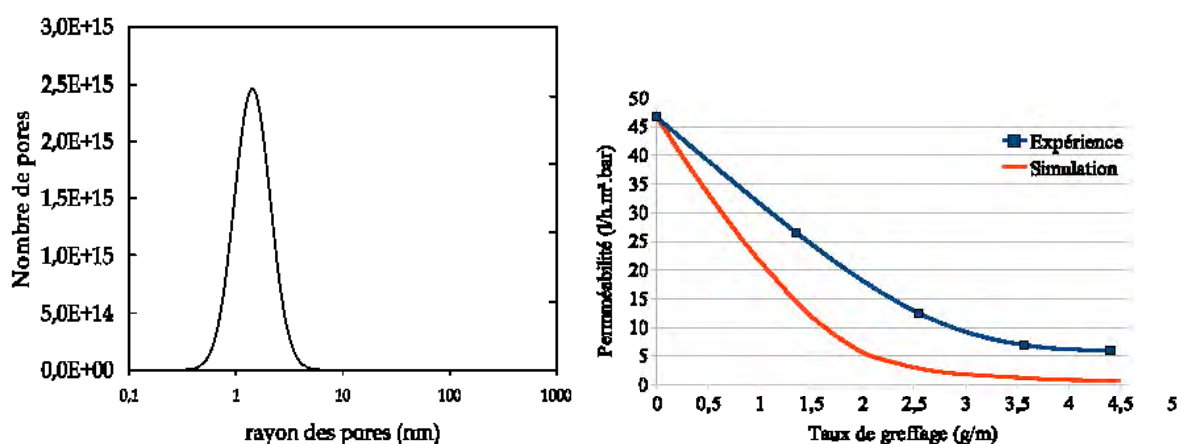


Figure 18: A droite, Évolution de la perméabilité expérimentale et simulée en fonction de la masse de polymère greffé. La perméabilité simulée est calculée pour une membrane dont la distribution de taille de pore est donnée par la figure de gauche

Un comportement similaire a été observé par Akbari^{29,63} lors du greffage de styrène sulfonate de sodium sur des membranes planes; les données correspondantes sont présentées sur la Figure 17. Différents membranes ont été obtenues en changeant les conditions de greffage (Énergie UV ou concentration en monomère) les perméabilités, seuils de coupure et taux de greffage ont été mesurés pour chaque membrane; la membrane vierge ayant un seuil de coupure de 10kDa soit un rayon de pore de l'ordre de 5 nm. Ces données montrent que le seuil

⁶³ Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J. C., Aptel, P., Remigy, J. C. New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents. *Journal of Membrane Science* (2006), 286(1+2), 342-350.

de coupure ne tend pas vers 0 lorsque la perméabilité tend vers 0 alors que le taux de greffage devient important ($19 \text{ mg/m} = 8,5 \text{ g/m}^2$ soit une épaisseur de polymère greffé de l'ordre du micromètre).

En première approche, la perméabilité est une fonction du nombre de pores et du rayon du pore (Loi de Poiseuille) tandis que le seuil de coupure (ou la rétention - loi de Ferry) n'est fonction que de la taille des pores. Une perméabilité faible correspond donc soit à une faible densité de pores, soit à des pores de rayon petits, soit à une convolution des deux possibilités. Un faible seuil de coupure est donc significatif de la présence de pores de petites tailles quelque soit le nombre de pores.

Considérons la membrane ayant la plus faible perméabilité (Figure 19, $L_p=2 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, $\text{MWCO} = 1000 \text{ Da}$ PEG). Nous sommes donc en présence d'une membrane modifiée dont l'épaisseur micrométrique de la couche greffée est de trois ordres de grandeur supérieure au rayon nanométrique du pore de la membrane vierge. Les conditions sont réunies pour avoir des pores complètement bouchés avec une perméabilité compatible avec celle d'une couche de polymère dense alors que le seuil de coupure indique que le rayon des pores de la membrane modifiée est d'environ 1 à 2 nm. L'hypothèse de la présence de gros pores sur la membrane est donc probable.

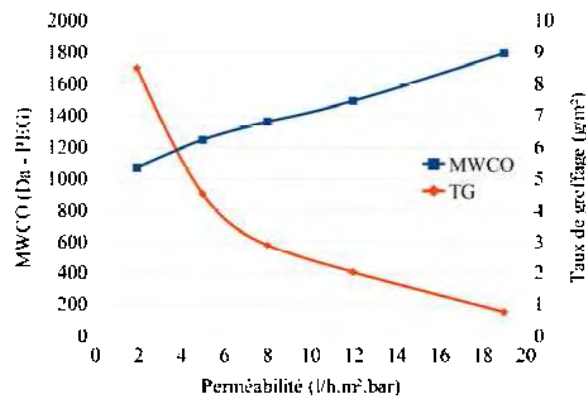


Figure 19: Seuil de coupure et taux de greffage en fonction de la perméabilité des membranes modifiées par du styrène sulfonate sodium. Retraitement des données de Akbari^{29,62}.

Quezada s'est intéressée expérimentalement et théoriquement à l'influence de la qualité de la membrane sur l'efficacité de photogreffage. Les observations expérimentales ont montré que le greffage d'une membrane ayant des défauts micrométriques à sa surface conduisait à des surfaces modifiées présentant des pores nettement visibles au milieu de la surface lisse de polymère greffé comme le montre la Figure 20.

Associées à ces images de la surface des membranes, de faibles chutes de perméabilités et des diminutions des taux de rétentions étaient observées. Les perméabilités des fibres creuses modifiées étaient au mieux 20% plus basses que la perméabilité initiale alors que Akbari avait observé des chutes de l'ordre de 80% pour des modifications faites dans les mêmes conditions mais avec des fibres creuses différentes. Pour la même expérience, la rétention à un PEG avait diminué lors du greffage passant de 50% à 20-40%.

Expérimentalement, il est évident que la présence de gros pores conduit, après greffage à des membranes peu performantes alors qu'il est possible, par ailleurs, de produire des fibres performantes. La question est donc quel est l'impact de gros pores sur l'efficacité du greffage? Ou à partir de quelle quantité de défauts le greffage n'est pas possible?

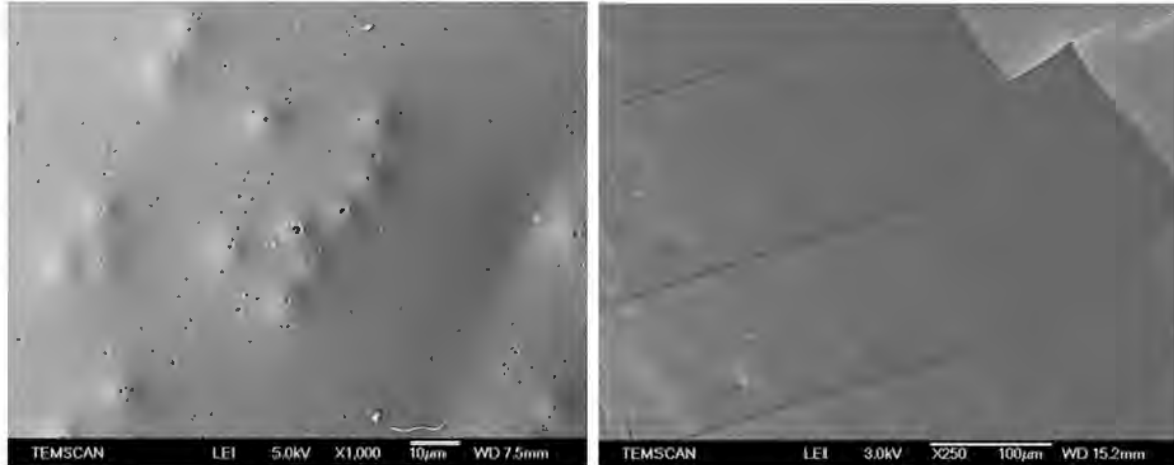


Figure 20: De gauche à droite: surface externe de la fibre B2B23 vierge, de la fibre B2B23 modifiée par de l'acide acrylique [Acide Acrylique]= 5%;[vinyl sulfonate]= 30%, [Réticulant] = 0.5% *[monomère]; Lamp F ($I_{UVc}= 2900 \text{ mW/cm}^2$, 100% Puissance nominale); $V = 7.5 \text{ m/min}$,

Ces questions peuvent être, au moins, qualitativement, résolues à l'aide des modélisations du photogreffage.

La membrane vierge est caractérisée par une distribution de pore $n(r)$ donnant le nombre de pores de rayon r par unité de surface. Les pores sont considérés comme droits (tortuosité égale à 1) et de longueur l_p constante et égale à $1 \mu\text{m}$. La perméabilité et le seuil de coupure sont calculés en fonction de l'épaisseur de polymère greffée. Lors du greffage d'une épaisseur e , le rayon des pores est réduit et égale à $r_f = r_0 - e$ tandis que la longueur (l) du pore augmente $l_f = l_0 + e$. La fermeture de tous les pores conduira donc à une perméabilité nulle et à la rétention complète du solvant et des solutés.

La perméabilité a été calculée à partir de la loi de Poiseuille. Le seuil de coupure a été évalué en prenant comme traceurs des PEG dont les rayons hydrodynamiques a sont calculés par l'équation expérimentale ⁴⁴ :

$$a = 0,02896.MM^{0,55035}$$

où MM correspond à la masse molaire du PEG considéré.

La Loi de Ferry permet de calculer la rétention intrinsèque générée par le pore de rayon r :

$$R_{int} = 1 - \frac{C_p(r)}{C_0} = (1 - (1 - \lambda)^2)^2 \text{ avec } \lambda = \frac{a}{r}$$

En supposant une concentration C_0 , un bilan de matière sur l'ensemble des pores de la membrane permet de calculer la concentration en PEG dans le perméat et donc de calculer la

rétenion intrinsèque d'un PEG de la membrane. En répétant ce calcul pour des PEG de différentes masses molaires, le seuil de coupure est atteint.

L'impact de l'épaisseur greffée a été testé pour différents types de membrane:

- Membranes homopores de rayon r
- Membranes avec une distribution monomodale de tailles de pores
- Membranes avec une distribution bimodale de taille de pores: les pores normaux et les pores anormalement gros représentant les défauts.

Les distributions ont été représentées comme précédemment par une distribution log-normale discrète ou par la somme de deux distributions log-normales discrètes.

Le premier cas est évident et ne mérite pas d'être présenté ici. La perméabilité chute rapidement ainsi que le seuil de coupure. La rétenion est complète et la perméabilité nulle lorsque l'épaisseur greffée est égale au rayon du pore.

Le deuxième cas est celui présenté, sous une forme différente, à la Figure 19: Il s'agit du photogreffage d'une membrane ayant une distribution monomodale fine caractérisée par un écart type de 1,1 et une taille de pore moyenne de 5 nm. La perméabilité décroît rapidement de manière similaire à la courbe de la figure II.20 lorsque l'épaisseur greffée augmente. Le seuil de coupure (masse molaire pour un taux de rétenion de 90%), présenté sur la Figure 21-b, diminue progressivement. Pour une épaisseur greffée comprise entre 4 et 5 nm, un seuil de coupure inférieur à 1000 Da est atteint ce qui correspond à la fabrication d'une membrane de nanofiltration.

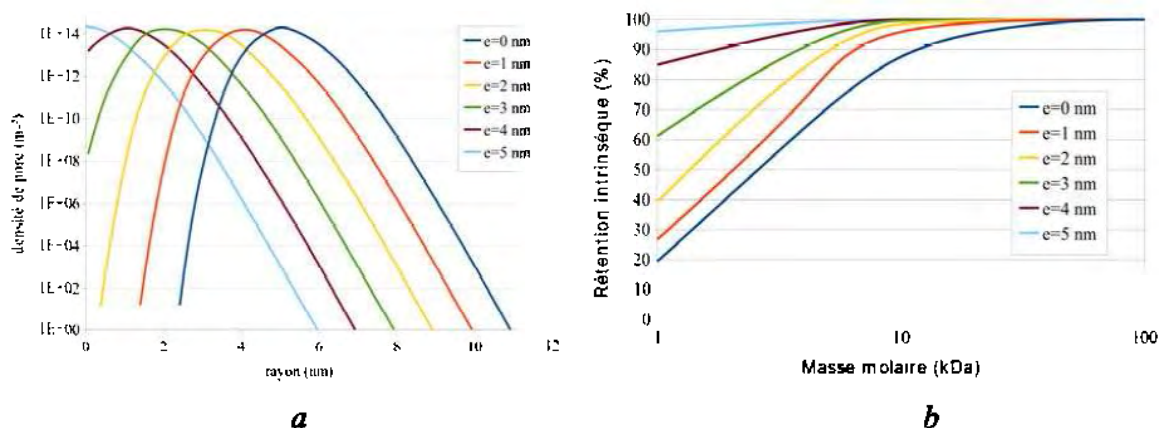


Figure 21: a- Évolution de la distribution de taille de pore et b- évolution du seuil de coupure en fonction de l'épaisseur greffée pour une membrane ($L_p=101$ L/h m² bar) ayant une distribution de taille de pore fine ($r_m=5$ nm, écart type=1.1, $n=2,1 \cdot 10^{14}$ pores/m²).

La diminution du seuil de coupure est obtenue en déplaçant la distribution de la taille des pores vers les pores les plus petits. Les pores de rayon r voient leur taille diminuée par le greffage tandis que le nombre de pores de rayon $r-e$ ne change pas. Lorsque l'épaisseur greffée est égale au rayon du pore, celui est bouché.

La conséquence de ce greffage est que les membranes greffées ont une distribution tronquée (cf. Figure 22-a pour $e=5$ nm) qui correspond aux gros pores de la distribution initiale qui sont greffés. Lorsque la largeur de la distribution augmente, ou que la distribution est bimodale ("bons" pores et défauts), le greffage peut devenir "inefficace" comme le montre la Figure 22-b. Le seuil de coupure évolue dans le sens contraire voulu alors que l'épaisseur greffée augmente (jusqu'à 2 fois le rayon moyen des pores) et que la perméabilité chute dans le temps. Néanmoins, le seuil de coupure initial est grand et une telle membrane ne rentrerait pas dans les critères définis par Béquet (MWCO inférieur à 20 kDa)

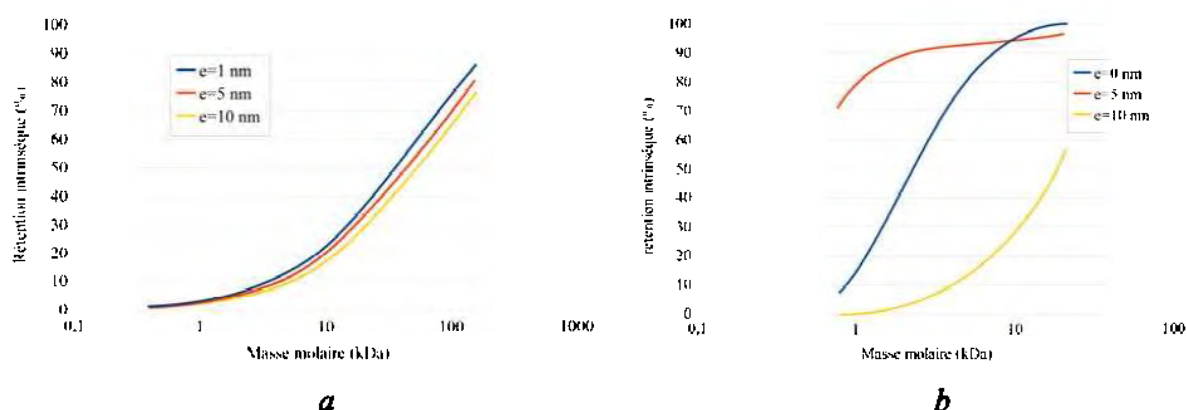


Figure 22: Évolution du seuil de coupure en fonction de l'épaisseur greffée.

a) pour une membrane ayant une distribution monomodale large ($r_m = 5$ nm, écart type: 1,8 nm)

b) pour une membrane ayant une distribution bimodale ($r_m = 5$ nm, $r_{\text{défaut}} = 50$ nm, écart type: 1,1 nm, rapport du nombre de bons pores sur nombre de défaut = 10^9)

Le cas de la Figure 23-b est plus intéressant: Il s'agit du cas d'une membrane ayant un seuil de coupure inférieur à 10 kDa mais comportant des défauts dont le rayon est de 50 nm de rayon. Le nombre de défauts est 1 million de fois plus petit que le nombre de "bons pores"⁶⁴. Le greffage d'une couche égale à 5 nm conduit à une membrane dont le seuil de coupure est diminué (environ 1300 Da) mais dont le taux de rétention de fortes masses molaires n'est pas de 100%; un PEG 10kDa ayant un taux de rétention plus faible par la membrane greffée que par la membrane vierge. Pour une épaisseur greffée de 10 nm, le seuil de coupure devient très grand. La membrane perd sa sélectivité tandis que sa perméabilité chute.

Comme précédemment, la distribution des tailles de pores s'est déplacée vers les petites tailles de pore sans que le nombre de pores ne change autrement que par la fermeture des pores comme le montre la Figure 24. Lorsque que l'épaisseur greffée est de 5 nm (cf. Figure 23-b), la moitié (grossièrement) des bons pores sont bouchés tandis que les défauts (45 nm de rayon) sont présents. Lorsque que l'épaisseur greffée est de 10 nm (cf. Figure 24-c), les bons pores ont disparus (car complètement bouchés) tandis que les défauts (40 nm de rayon) représentent la distribution des pores de la membrane greffée. Ils sont peu nombreux donc la perméabilité est faible mais également peu sélectifs!

64 Ceci qui correspondrait, dans ce cas, à 1000 pores de 50 nm de rayon réparti sur 1 m²

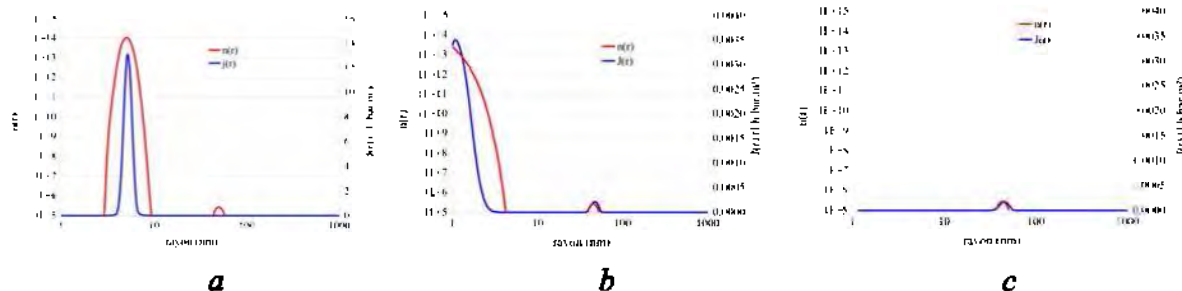


Figure 23: Évolution de la distribution de taille de pore en nombre et en flux d'une membrane ayant une distribution bimodale (membrane de la figure II.23-b. a: distributions initiales, b: distributions pour une épaisseur greffée de 5 nm, c: distributions pour une épaisseur greffée de 10 nm.

L'expérimentateur cherchant à greffer une membrane ayant un seuil de coupure de l'ordre de 10kDa mais ayant des défauts en nombre suffisamment important observera le comportement présenté sur la Figure 24. La perméabilité chutera lors du greffage tandis que la rétention d'un PEG 10kDa diminuera également. La rétention de ce même PEG augmentera lorsque les défauts seront greffés...

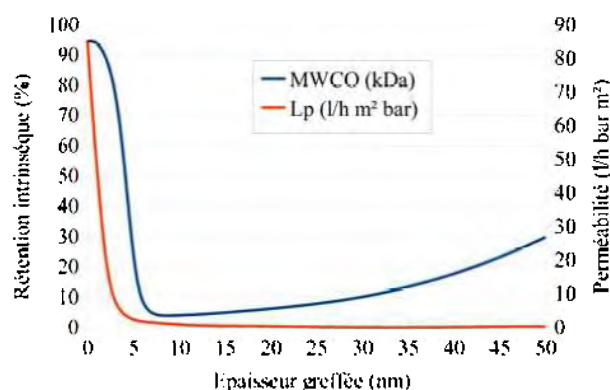


Figure 24: Évolution de la rétention intrinsèque d'un PEG 10kDa et de la perméabilité pour une membrane présentant une distribution bimodale de bon pores et de défauts ($r_m = 5$ nm, $r = 100$ nm).

De ces expériences numériques et pratiques, il apparaît que la qualité de la membrane support est un paramètre primordial quant à l'efficacité du greffage et aux performances des membranes greffées. Le critère défini par Béquet n'est donc pas suffisant: l'absence de défaut est donc primordiale et il convient donc d'être capable de détecter des défauts peu nombreux.

Une première indication de la présence de défauts sur la membrane vierge peut être trouvée dans l'évolution de la rétention intrinsèque de traceur en fonction de la taille de ces traceurs. A partir de la figure Figure 22-b, nous pouvons également remarquer qu'une membrane ayant un

seuil de coupure donné (ici 10 kDa) peut présenter des défauts qui passent alors inaperçus (la membrane vierge): le flux de solution passant par les défauts est négligeable devant le flux de solution passant par les bons pores (Figure 23-a). Lorsque que le flux de solution passant par les défauts n'est plus négligeable (de l'ordre de pour-cent du flux total, (Figure 24-b), la rétention des traceurs de masses molaires supérieures au seuil de coupure n'est plus de 100%; ce point est indicateur de la présence de défauts.

III.4. Développements récents. Dépôts de polymère / couches denses photopolymérisées sur des fibres creuses.

Le développement du procédé de photogreffage et du pilote associé nous a permis de produire des fibres creuses modifiées de nanofiltration. Le pilote présente certains inconvénients liés à la technologie de génération des UV; la seule actuellement sur le marché permettant d'irradier des fibres creuses. La technologie, lampe à mercure basse pression⁶⁵, a pour principal désavantage d'émettre autant de rayonnement⁶⁶ infrarouge que de rayonnement UV. La fibre est donc fortement chauffée et impose une vitesse de passage minimum de l'ordre de 3 à 5 m/min selon le solvant pour éviter l'endommagement de la fibre. Le système UV utilisé peut donc servir également de sécheur.

Ce désavantage a été profitable au projet CICADI. Ce projet (ANR-06-CO₂-002, 2006-2010) coopératif⁶⁷ a porté sur la conception et l'étude d'un contacteur innovant pour la capture du dioxyde de carbone. Nous avons travaillé sur la formation de couches denses de polymères perméables (PTMSP et Téflon AF®) sur la surface de fibres creuses en PP achetées à la société Membrana. Ces fibres composites ont été ensuite utilisées en tant que contacteurs gaz/liquide pour le captage du CO₂ dans un liquide d'absorption⁶⁸.

La formation de ces membranes utilise le pilote de la Figure 5. Le système UV a été légèrement modifié en introduisant un tube en verre servant à filtrer les UV. Nous avons alors disposé d'un sécheur UV⁶⁹. Des couches denses de polymères ont pu être fabriquées par évaporation d'une solution des polymères. Le principe est identique au procédé de photogreffage: dépôt d'une solution de polymère sur la fibre suivi d'une évaporation d'un solvant dans les systèmes UV utilisés en tant que sécheur.

Les couches de polymères sont le résultat de l'évaporation du solvant de la solution de polymère. L'obtention de couches est possible en travaillant à faible concentration en polymère et en entraînant de faibles épaisseurs de solution. La problématique du contrôle de l'épaisseur du film de solution déposé est aussi ici particulièrement importante. Les couches de polymères déposées doivent être uniformes et d'une épaisseur de l'ordre du micromètre. Il est donc nécessaire d'éviter les instabilités décrites précédemment et de contrôler l'épaisseur du film de solution. La connaissance des lois décrivant la viscosité et la tension de surface en

⁶⁵ La température de la lampe est d'environ 1000°C

⁶⁶ Pour 100W électrique consommé, 30W sont réémis sous forme d'UV, 30W sous forme d'infrarouge, 30 W sous forme de lumière visible, le reste étant perdu dans l'électronique et les contacts électriques.

⁶⁷ D'autres aspects du projet sont décrits au chapitre VI.2.3

⁶⁸ P.T. Nguyen, E. Lasseuguette, Y. Medina-Gonzalez, J.C. Remigy, D. Roizard and E. Favre. A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture. *Journal of Membrane Science*, 377, 1-2, 261-272 (2011)

⁶⁹ Le terme industriel du matériel est gardé ici. Les UV étant filtrés, il s'agit d'un sécheur IR.

fonction des concentrations en polymère, des lois décrivant les épaisseurs de film de solution permet de calculer les épaisseurs de polymères déposés. La comparaison des épaisseurs expérimentales et calculées montrent que le calcul surestime les épaisseurs mesurées d'un facteur 2 environ.

Y. Medina-Gonzalez et E. Lasseguette, post doctorantes, ont travaillé à la formation de ces fibres composites dont un exemple est présenté sur Figure 25. Les aspects explorés au laboratoire concernent:

- l'élaboration dans des conditions semi - industrielles de membranes composites à l'aide d'un procédé continu. Validation des membranes composites produites par la mesure de perméabilité au CO₂ et à l'eau.
- le choix des matériaux adaptés au captage du CO₂ à l'aide de solvant de type Selexol ou des solutions d'amines. Des tests de durée de vie ont été poursuivis en mettant en contact les membranes au contact des solvants à 80°C pendant plusieurs mois.
- la production de modules innovants à destination de nos partenaires.

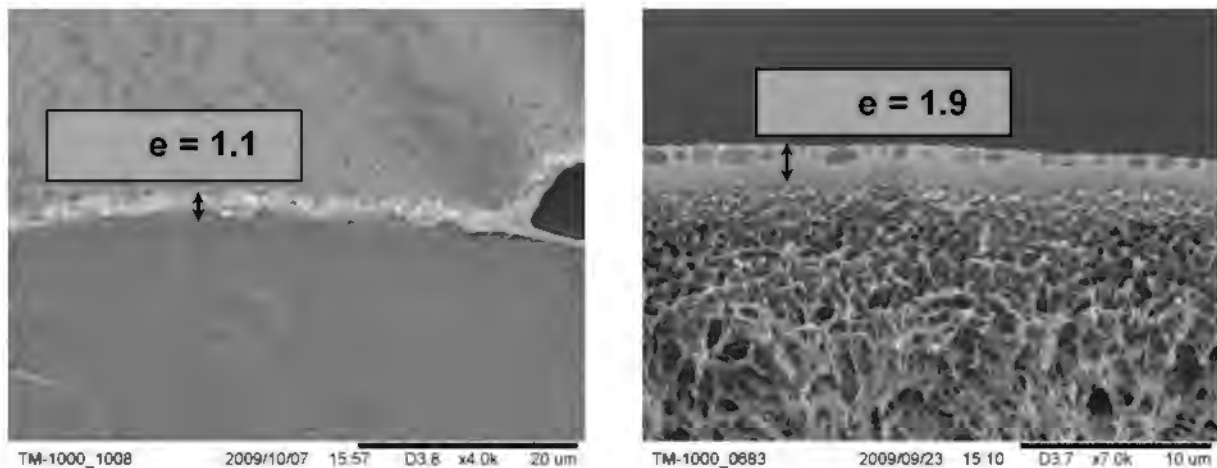


Figure 25: Couches de PTMP (à droite) et de téflon AF (à gauche) sur des fibres creuses poreuses Oxyphan® produites par Membrana. e : épaisseur en micromètre.⁶⁸

Les images montrent, ainsi que les observations, que des progrès sont à rechercher dans différentes directions:

Quelle est l'épaisseur minimale de solution qu'il est possible de déposer sans que le film démouille ? Comment produire des films continus de polymère d'épaisseur inférieures au micron ?

Comment éviter les "bulles éclatées" visibles sur les clichés précédents ? Sont-elles nuisibles au transfert de matière ?

Comment rendre les couches denses de polymères déposés plus fermement attachées à la fibre support afin d'élargir les conditions d'applications de ces matériaux ?

Une première réponse est en cours d'étude dans le cadre de l'ANR Amélie⁷⁰: Synthétiser une couche de polymère dense ad hoc à la surface de la membrane en polymérisant la couche de solution de polymère. A la différence des conditions nécessaires à la formation de membrane dense, il s'agit de former une couche fine et dense recouvrant les pores de la membrane support. Dans ce cas, la solution contient un photoamorceur et éventuellement un réticulant, en plus des monomères, qui va permettre de polymériser la couche de solution de polymère. On évite ainsi la formation de bulles et les couches sont plus uniformes comme le montre la Figure 26. Néanmoins, les couches formées ne sont pas de la même nature que précédemment; seuls les polymères formés par polymérisation radicalaires sont utilisables. Dans ce cas la couche de polymère formée est dense et partiellement interpénétrée avec le polymère constituant la membrane support. Dans l'optique d'obtenir des couches fines, les recherches s'orientent dans le contrôle de l'épaisseur de film déposé mais surtout dans la gestion de la polymérisation du monomère dans l'épaisseur de la fibre support. Il s'agit, en contrôlant la pénétration du rayonnement UV et du monomère, d'éviter que la partie interpénétrée ne soit trop importante et, donc, d'obtenir des perméabilités aux gaz élevées

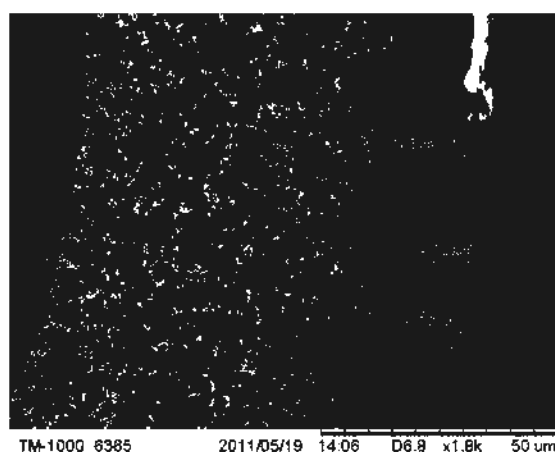


Figure 26: Couche de polyacrylate polymérisé à la surface d'une fibre creuse oxyphan®

III.5. Conclusions et perspectives:

Nos études ont montré qu'il était possible de fabriquer des membranes de NF à partir de membranes d'UF par photogreffage bien que ces membranes présentent des limitations en termes de perméabilité. Le procédé est contrôlé par l'énergie UV reçue et par la concentration en monomère existant dans la zone réactionnelle. Ces deux paramètres peuvent être contrôlés à partir des temps de séjour dans le réacteur ou dans les bains de monomère ou de la vitesse de défilement. Une limitation importante est la qualité de la fibre vierge de départ en particulier en termes de distribution de la taille des pores et de présence de défaut.

Cette limitation provient du fait que le greffage se fait à partir de la surface géométrique du pore (Figure 17). Elle pourrait être évitée ou limitée en favorisant une polymérisation dans le film de monomère avec la formation d'une couche de polymère par-dessus les pores. Dans ce cas, cela conduit à la formation d'un dépôt sur la fibre support.

Néanmoins, une question importante n'a été que partiellement résolue: Quel est la définition d'une bonne vierge permettant de fabriquer des membranes de NF? La réponse partielle est

⁷⁰ <http://www.agence-nationale-recherche.fr/programmes-de-recherche/energie-durable/systemes-energetiques-efficaces-et-decarbones/axes-thematiques/captage-stockage-et-valorisation-du-co2-cscv/> (Juin 2012)

une membrane ayant un seuil de coupure de l'ordre de 10kDa n'ayant pas, ou peu de défaut. D'autres questions émergent alors: Comment peut-on détecter la présence de défauts? Qu'est-ce une membrane ayant peu de défauts?

On retrouve là des problématiques étudiées par Christel Causserand qui a étudié l'impact de la présence de défauts volontairement créés sur la rétention de divers traceurs (PEG, bactéries, ...). Ces travaux ont montré que la détection des défauts était notamment liée à un problème analytique: Les taux de rétention des traceurs sont déterminés à partir de la mesure de la concentration en traceur dans le perméat. Comme la présence d'un défaut a un impact direct sur la rétention de traceur devant être retenu à 100%, il est alors, par exemple, nécessaire de faire la distinction entre 99,9 % et 99,99%. L'utilisation de traceur vivant comme les bactéries permet d'avoir une amplification a posteriori du signal (concentration dans le perméat) par la croissance des quelques bactéries ayant traversées la membrane. Néanmoins, compte tenu de la taille des bactéries disponibles (autour du μm), seuls les gros défauts d'une membrane d'UF peuvent être détectés.

Le procédé développé permet également de former des fibres creuses à couche dense. Les premières fibres formées de Téflon AF[®] déposé sur des fibres creuses en polypropylène a permis de montrer la validité du concept⁷¹. Les performances (perméabilité, taux de capture du CO₂) sont restées stables sur une période d'utilisation continue de 50 jours alors que dans le même temps les performances de fibres creuses poreuses (y compris celles en Téflon) décroissaient.

Différents aspects restent à explorer :

-être capable de former des couches uniformes quelque soit le polymère. Il s'agit de maîtriser la formation des cratères observés lors du dépôt de PTMSP mais aussi de définir une limite à l'épaisseur minimale déposable sans défaut. Nous devons alors nous intéresser pour le premier aspect au séchage rapide (temps de séjour de l'ordre de la seconde) de ces films. Les propriétés physico chimiques (tension de surface, viscosité) sont probablement les paramètres ajustables des solutions déposées. Le second aspect est probablement lié à un démouillage du film de solution avant ou durant le séchage. Un premier regard indique cependant que les fortes viscosités, consécutives au séchage, ralentissent le démouillage.

-renforcer l'adhésion des films denses à la surface des membranes supports. Les couches déposées ne sont, a priori, pas fermement attachées à la surface de la membrane. Seules des interactions physiques sont mises en jeu: forces de van der Waals ou insertion du polymère dans la structure poreuse de la fibre support. Il apparaît nécessaire d'une part de valider la résistance des couches déposées et probablement de renforcer l'adhésion des couches. Le remplacement des interactions physiques par des liaisons chimiques entre la couche déposée (ou formée par photopolymérisation) est une solution de choix abordée dans le projet Amélie. Cependant à ce jour, les couches épaisses formées par photopolymérisation sont liées à la pénétration des monomères dans la fibre support. Des progrès sont à rechercher.

⁷¹ Chabanon, E., Bouallou, C., Remigy, J.C., Lasseuguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Favre, E., Nguyen, P.T., Roizard, D., Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption, Energy Procedia, (2011), 4,1769-177

IV. Autres voies abordées

Maitre de conférences, Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique, INPT, CNRS UMR 5503, Toulouse.

Financements: Fonds propres, CNRS, ANR, projet industriel Génésis (OSEO), Société Veolia

1998- ce jour

Mots clefs: inversion de phase, nanostructuration, nanotube de carbone

IV.1. Inversion de phase

Une des points forts de l'équipe dans laquelle j'ai développé mes activités et dont j'ai repris l'animation depuis le départ de P. Aptel est la production de fibres creuses par inversion de phase. Le savoir-faire a été acquis au cours des années 80-90 par l'équipe de P. Aptel et est maintenu par JC. Rouch (ingénieur d'étude). Ce savoir-faire nous a permis de développer des collaborations [GIS PROSETIA INRA/ CNRS⁷², ANR CICADI] sans que des publications détaillées concernant cette expertise ne soient publiées. Nous avons ainsi produit des fibres creuses de microfiltration en PvDF ou PvDF co HFP utilisé dans des contacteurs membranaires G/L ou L/L^{73,74} ou des fibres creuses d'ultrafiltration en polysulfone pour développer le procédé de photogreffage.

L'observation des pratiques et des expériences faites au laboratoire associée à la lecture de la bibliographie et à l'expérience acquise dans d'autres domaines nous a conduits à explorer des approches originales:

- Incorporation des nanotubes de carbones. Suite au développement au LGC d'un procédé de production des nanotubes de carbone (CNT) par l'équipe de Brigitte Caussat⁷⁵, nous avons travaillé au développement de membranes contenant des CNT et à l'étude de leurs propriétés (mécaniques, bactériologiques, ou électriques)⁷⁶. Les objectifs de ce type de membrane étaient le renforcement des propriétés mécaniques des membranes ou l'utilisation de membranes conductrices dans des piles à combustible par exemple. Cela s'est traduit par une collaboration

⁷² Groupement d'Intérêt Scientifique PROcédés de SEparation et de Transformation de l'Industrie Alimentaire INRA-CNRS.

⁷³ Gascons Villadomat F., Athes V., Marin M., Souchon I., Remigy, J.-C., Rouch J.C., Meireles M. Relation Structure/Propriétés de transfert dans les contacteurs membranaires : Application à la séparation de composés d'arôme. 10ème Colloque Prosetia, Villeneuve d'Ascq (France), 15-16.03.05

⁷⁴ Medina-Gonzalez, Y., Lasseguette, E., Rouch, J.-C., Remigy, J.-C., Improving PVDF Hollow Fiber Membranes for CO₂ Gas Capture. Sep. Sci. Technol. (2012), Sous presse, 10.1080/01496395.2012.658942

⁷⁵ Philippe R. Morançais A.; Corrias M.; et al Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD Chemical Vapor Deposition (2007) 13 (9) 447-457

⁷⁶ Medina-Gonzalez, Y., Remigy, J.-C., Sonication-assisted preparation of pristine MWCNT-polysulfone conductive microporous membranes, Materials Letters (2010), 65(2), 229-232.

avec M. Wiesner (Rice University, USA)⁷⁷ et des stages de master (A. Marty-2007, A. Seyni-2005).

Ces expériences ont montré que:

- le point critique est d'arriver à disperser les CNT dans les collodions pour produire des membranes "non trouées". Ceci est obtenu par adsorption de PVP⁷⁸ à la surface des CNT lors de la formation des collodions ou par l'utilisation d'ultrasons.
- les propriétés mécaniques ne sont pas renforcées et celles antibactériennes n'existent pas⁷⁷.
- La conductivité des membranes peut être fortement améliorée dès lors qu'un seuil de percolation est atteint⁷⁷.

Les résultats peu probants nous ont conduits à ne pas poursuivre dans cette voie.

- Elaboration de membranes à double porosité contrôlée. Un des mécanismes proposés pour expliquer la formation de défauts et de macrovides sur la peau d'une membrane de filtration fait appel à une diffusion hétérogène des composés au cours du processus. Afin de vérifier cela, nous avons fait quelques expériences, non publiées, où une membrane isopore, dont la taille des pores est contrôlée, était interposée entre le collodion et le bain de coagulation lors de l'élaboration de membrane plane. Ces membranes, dont la taille des macrovides est amplifiée par rapport à une membrane élaborée classiquement, ont une double porosité. Nous n'avons pu par manque de moyen⁷⁹ prouver que ces macrovides étaient connectés. Ce travail a eu pour retombées de pouvoir proposer à l'équipe de C. Legallais (UTC, Compiègne) (collaboration sur fond propre) des membranes adaptées au développement de cellules souches⁸⁰. Les travaux continuent actuellement et une publication est va être soumise prochainement.
- Observation de l'inversion de phase sous un dispositif optique et modélisation. De discussions internes régulières avec P. Bacchin sur les liens entre la séparation de phase se produisant dans les suspensions colloïdales et dans les solutions de polymère et de fonds propres nous a conduits à transposer les modèles utilisés par P. Bacchin pour modéliser la formation de colmatage lors de la filtration de colloïdes à la formation de membranes. Le point original du post-doc de J. Mendret est la description de l'équilibre ternaire polymère, solvant, non solvant et du coefficient de diffusion⁸¹ du polymère en introduisant la pression osmotique.

⁷⁷ Brunet, L., Lyon, D. Y., Zodrow, K., Rouch, J.-C., Caussat, B., Serp, P., Remigy, J.-C., Wiesner, M. R., Alvarez, P. J. J. Properties of Membranes Containing Semi-dispersed Carbon Nanotubes. *Environmental Engineering Science* (2008), 25(4), 565-576.

⁷⁸ dans ce cas, une grande partie des cnt part dans le bain de coagulation.

⁷⁹ L'utilisation de la microtomographie aurait permis de le démontrer.

⁸⁰ Bacchin, P., Dufresne, M., Adrianus, GN, Remigy, JC, Aimar, P, Legallais, C, Hepatocyte cell growth on psu membrane materials with double porosity, *International Journal of Artificial Organs*, 32 (7):450-450 (2009)

⁸¹ Via la loi de Stock Einstein généralisée et l'approche de Flory Huggins.

L'observation de l'inversion de phase sous microscope a également permis de visualiser la formation de membranes. L'inversion de phase génère dans un premier temps une dispersion liquide / liquide dont la croissance des gouttes et leur coalescence conduisent à la formation d'une matrice solide dans un deuxième temps⁸². Ces travaux ont été présentés aux congrès Euromembrane et SFGP en 2009^{83,84}.

- **Elaboration de membranes imprimées.**

Depuis 2000, j'enseigne un cours de polymère avec Clara Fournier (IMRCP, UPS) dont le sujet de recherche est l'élaboration de matériaux imprimés par de molécules cibles. Le principe est de réaliser une empreinte d'une molécule dans un matériau. Le matériau sera alors capable de reconnaître la molécule parmi d'autre lorsqu'il sera mis en contact avec une solution de molécules. Cette approche a été étudiée dans le domaine des membranes en particulier par Ulbricht⁸⁵. Clara Fournier m'a proposé de collaborer dans ce sens sous forme de stage et du poste d'ATER de Nasreddine Kebir et sur fond propre. Ces travaux ont été présentés sous forme de poster⁸⁶ et un article est en cours de finalisation.

- **Développement de membranes vertes.**

En 2003, l'équipe fibre creuse a réfléchi sur l'impact environnementale de la fabrication de membrane en polymère. L'analyse montre assez rapidement que le solvant utilisé pour dissoudre le polymère partait dans sa totalité avec le solvant de coagulation, l'eau le plus souvent. L'utilisation de solvants tels que la NMP, biodégradable, minimise les conséquences environnementales. C'est le choix qui a été retenu depuis plusieurs années. Cependant, l'arrivée de demandes sociétales plus exigeantes et la mise en place de la directive Reach induit la recherche de solutions plus pertinentes. Une première approche a permis d'élaborer des fibres creuses en acétate de cellulose en utilisant des solvants produits à partir de la biomasse en particulier les esters de l'acide lactique, tel que le méthyl lactate^{87,88,89}.

⁸² Ces expériences ne sont pas nouvelles au vu de la bibliographie. Elles sont nouvelles au laboratoire.

⁸³ Mendret, J., Bacchin, P., Remigy, J.-C., Modeling of membrane formation by a phase inversion process, Congrès SFGP, 14-16 octobre 2009, Marseille

⁸⁴ Mendret, J., Bacchin, P., Remigy, J.-C., In situ characterisation of membrane formation by phase inversion, Euromembrane 2009, 6-10 septembre 2009, Montpellier

⁸⁵ Membrane separations using molecularly imprinted polymers

Author(s): Ulbricht, M, journal of chromatography b-analytical technologies in the biomedical and life sciences (2004), 804 (1) 113-125

⁸⁶ Kebir N., Sabathie N., Azemar F., Lahitte J.-F., Remigy J. C., Fery-Forgues S., Fournier-Noël C., Modifications Chimiques De Polysulfones Pour La Préparation De Membranes Imprimées Avec Des Molécules Fluorescentes Journées Grand Sud Ouest De La Société Française De Chimie (13/11/2009)

⁸⁷ Medina-Gonzalez, Y., Lahitte, J.-F., Aïmar P., Remigy, J.-C. Towards Green Membranes: preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as biosolvent, International Journal of Sustainable Engineering, (2011) 4 (1) 75-83

⁸⁸ Medina Gonzalez, Y. and Remigy, J.-C. Green ultrafiltration membranes. (2009) In: 2nd International Congress on Green Process Engineering, 2nd European Process Intensification Conference, 14-17 June 2009, Venise, Italie.

- Développement de fibres creuses en PvDF

Depuis 2008 nous développons des fibres creuses en PvDF dans le cadre du projet Genesis⁹⁰. Cette collaboration, entre le LGC, les sociétés Polymem et Arkema, a pour but la production de fibres creuses contenant des copolymères à blocs. Une première partie de l'étude a été conduite par E. Laurent (post-doc) puis par J. Biscarat (ingénieur d'étude). La seconde partie constitue la thèse de T. Savart débutée en 2009. La première partie de l'étude a consisté en l'élaboration de membranes fibres creuses à l'aide de formulations classiques: les additifs tels que le chlorure de lithium, la PVP ou le PEG ont ainsi été utilisés. Les fibres obtenues ont servi de référence et deux formulations sont en cours d'industrialisation. Les plus performantes sont en phase d'industrialisation. La thèse de T. Savart s'est focalisée sur l'ajout de copolymères à blocs, produits par Arkema, en tant qu'additif. L'impact de l'utilisation de copolymères sur les performances des membranes produites a été étudié. Des performances originales ont été démontrées et deux brevets sont en cours d'instruction.

IV.2. Nanostructuration

Le procédé d'inversion de phase a permis de produire avec succès des membranes dont les performances ont permis le développement industriel des filtrations membranaires. Leur production repose largement sur un savoir-faire et les structures sont obtenues sans que l'homme ne les contrôle réellement. La lecture de la bibliographie⁹¹ montre que certains systèmes s'auto organisent spontanément et ouvrent la porte à la synthèse en moule (template synthesis). Ces méthodes de synthèse de matériaux poreux organisés visent à figer les structures de systèmes auto organisés. Ces systèmes sont les cristaux colloïdaux, les microémulsions, les cristaux liquides ou les copolymères à blocs. Appliqué au domaine des membranes, la polymérisation de microémulsions bicontinue^{92, 93} ou la synthèse de copolymères^{94,95} ad hoc ont été retenues. Compte tenu de nos moyens et compétences, nous avons choisi d'explorer la voie de la polymérisation de microémulsions bicontinue.

⁸⁹ Lasseguette, E., Rouch, J.C., Remigy, J.-C., Green ultrafiltration hollow fibers, 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, March 21-25, 2010 (2010)

⁹⁰ ec.europa.eu/eu_law/state_aids/comp-2007/n603-07.pdf

⁹¹ Hentze H.-P., Antonietti M., Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications *Reviews in Molecular Biotechnology* 90 (2002) 27-53

⁹² Gan L. M., Chieng T. H., Chew C. H., Ng S. C., Microporous Polymeric Materials from Microemulsion Polymerization, *Langmuir*, 1994, 10 (11), pp 4022-4026

⁹³ Liu J, Gan LM, Chew CH, et al, Nanostructured polymeric materials from microemulsion polymerization using poly(ethylene oxide) macromonomer, *langmuir* (1997) 13 (24), 6421-6426

⁹⁴ Querelle S., Perrin L.a, Phan Trang N. T., et al., PMSE 191-Novel "nanoporous" membrane formed in a self-assembly block copolymer, 236th National Meeting of the American Chemical Society, Philadelphia, AUG 17-21, 2008. Abstracts Of Papers Of The American Chemical society 236, Meeting Abstract: 191-PMSE (2008)

⁹⁵ Peinemann K.-V., Abetz V., Simon P. F. W., Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation, *Nature Materials* (2007), 6, (12), 992-996.

L'étude de cette voie a fait l'objet du post-doc de Javier Escudero et du projet "ANR Jeune Equipe" porté par JF Lahitte. Parmi les structures que peuvent former les copolymères à blocs⁹⁶ ou les microémulsions (Figure 27), nous avons choisi d'utiliser les structures gyroïdes présentes dans les microémulsions en suivant la voie de Gan et non des structures cylindriques recherchées par Peineman et de Deratani. L'avantage, a priori, de ces structures est de ne pas avoir besoin d'être orientées pour qu'elles soient connectées aux surfaces d'une membrane contrairement aux structures cylindriques qui doivent être orientées perpendiculairement aux surfaces. Gan a cherché à maintenir les structures en solution en utilisant soit le dodécylsulfate de sodium SDS soit des tensioactifs polymérisables. Il en a conclu qu'il était nécessaire d'utiliser des tensioactifs polymérisables pour maintenir la structure initiale du fait des réarrangements moléculaires permanents. Paradoxalement, Gan n'a utilisé qu'un ou deux tensioactifs non polymérisables alors que le choix du, ou des, tensioactif (s) est crucial pour la stabilité des émulsions et microémulsion. Nous avons choisi d'explorer cette voie en utilisant une large gamme de tensioactifs commerciaux.

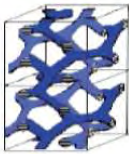
Nature of patterns	Spheres (SPH) (3D)	Cylinders (CYL) (2D)	Double gyroid (DG) (3D)	Double diamond (DD) (3D)	Lamellae (LAM) (1D)
Space group	$Im\bar{3}m$	$p6mm$	$Ia\bar{3}d$	$Pn\bar{3}m$	pm
Blue domains: A block					
Volume fraction of A block	0-21%	21-33%	33-37%	33-37%	37-50%

Figure 27: Structures auto assemblées formées par des copolymères à blocs.⁹⁶

Les verrous scientifiques ont été de déterminer la composition permettant d'obtenir une microémulsion bicontinue suffisamment stable afin que les structures perdurent lors de la polymérisation. Les travaux de J. Escudero ont permis l'obtention d'un matériau transparent perméable. La transparence des échantillons obtenus est une indication de la présence d'une structure dont la taille des objets est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible. Ce point a été également constaté sur les microémulsions préparées. La perméabilité des matériaux obtenus, variant selon la pression entre 80 et 200 l h⁻¹ m⁻² bar⁻¹, montre que le

⁹⁶ C. Park et al. Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns. Polymer 44 (2003) 6725-6760

matériau est poreux (*Figure 28*). Ces travaux ont été présentés à Euromembrane 2006⁹⁷. Après le départ de J. Escudero, des premiers essais de diffusion de neutron, *Figure 28*, au LLB à Saclay ont montré l'existence d'une structure bien définie dans la microémulsion dans un domaine de taille de l'ordre de la vingtaine de nanomètre et d'une autre structure moins bien définie pour les matériaux perméables dans un domaine de taille légèrement supérieure. La structure de la microémulsion était donc partiellement maintenue. Ces derniers travaux, qui nécessiteraient d'être approfondis, n'ont pas été publiés.

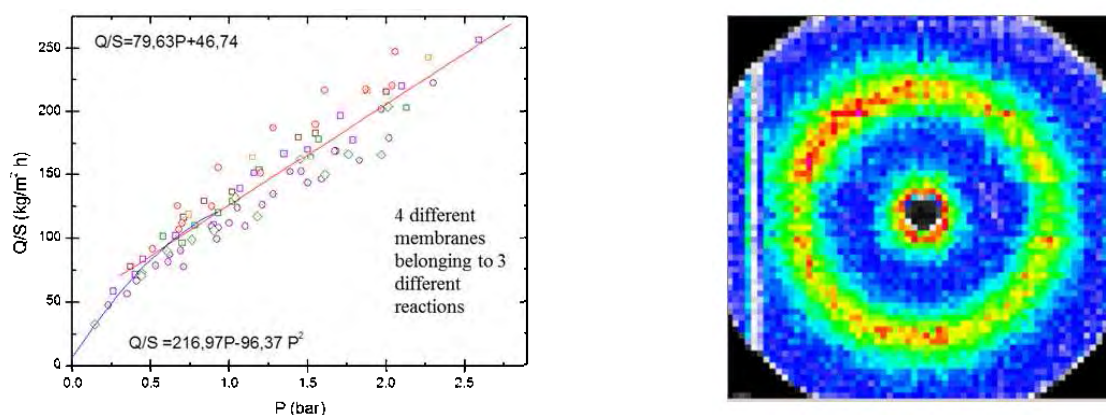


Figure 28: A gauche: perméabilité de membranes obtenues par polymérisation de microémulsion. A droite : Image brute de diffusion de neutron aux petits angles montrant la présence d'une structure au sein de membranes obtenues par polymérisation de microémulsion.

IV.3. Vers les membranes catalytiques.

La maîtrise des techniques de modifications de membrane associée à la venue de Jordy Manacas en postdoc au laboratoire nous a permis de faire des premiers pas dans l'élaboration de membranes organiques catalytiques. Si les membranes catalytiques existent depuis plusieurs années, elles sont essentiellement composées de matériaux minéraux; les grandes applications catalytiques se déroulant à haute température dans des milieux chimiquement agressifs. L'utilisation de membranes organiques permettrait de profiter des avantages des fibres creuses en termes de coût ou de compacité. L'analyse des limitations des matériaux organiques montre que ceux-ci ne peuvent être utilisés que dans des conditions douces: température limitée à moins de 100°C , des pH non extrêmes et des conditions réductrices. Les applications visées à long terme, peuvent être:

⁹⁷ Sanz, F. Javier Escudero; Lahitte, Jean Francois; Remigy, Jean-Christophe Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants Desalination (2006), 199(1-3), 127-129, euromembrane 2009

- dans le traitement de l'eau la transformation de polluants biologiquement peu dégradables en des polluants biologiquement dégradables: une cible particulière étant les molécules chlorées. Le traitement de nitrate apparaît également accessible^{98, 99, 100}.
- dans le domaine de la réaction chimique, les domaines visés sont des réactions de la chimie fine telle que des hydrogénations catalytiques de molécules thermosensibles.

La voie choisie a été de créer in situ, dans la couche de polymère greffée à la surface d'une membrane, des nanoparticules catalytiques NPC à base de métaux nobles (Pt, Pd, Au, ...). Les nanoparticules croissent alors dans la phase polymérique et sont piégées dans la matrice polymérique. Les NPC ne pouvant plus migrer, l'aggrégation de ces NPC est alors supprimée. Des NPC isolées sont alors obtenus. L'expérience montre que l'activité catalytique est maintenue. Le problème de la séquestration des NPC dans un réacteur continu ou batch est, apriori, résolu.

Les membranes catalytiques ont été élaborées en greffant dans un premier temps du styrène sulfonate de sodium. Après un échange d'ion permettant d'introduire un sel de palladium dans la couche greffée, les ions Pd^{2+} ont été réduits dans cette même couche conduisant aux NPC catalytiques visibles sur la photo de la *Figure 29*. La couche de nanoparticules de Pd a une épaisseur de 200 nm. Les fibres catalytiques contiennent 1,87 g de Pd par m^2 . Les taux de réduction du nitrophenol compris entre 80 et 90% ont été obtenus pour des flux de nitrophenol et de perméat égaux, respectivement, à $8,4 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ et $17 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sous une pression transmembranaire de 5 bars. Les rendements obtenus dépendent de la pression et donc des flux de perméat. L'augmentation des flux de perméat conduit à une baisse du temps de séjour des réactifs dans la couche de catalyseur mais aussi à l'augmentation de la convection apportant les réactifs vers les nanoparticules de catalyseur. Les deux effets sont contraires. Le premier induit une diminution des rendements tandis que le deuxième conduit à l'augmentation de la réactivité dans le cas d'une réaction rapide (limitée par la diffusion des réactifs vers le catalyseur). L'augmentation des rendements en fonctions de la pression indique une réaction probablement limitée par la diffusion.

Cette activité actuellement développée par Jean-François Lahitte au sein du LGC a fait l'objet de collaborations avec l'Université du Michigan (M. Bruening) et l'Université Autonome de Barcelone (M. Munoz). Les résultats ont été communiqués¹⁰¹ au travers de congrès et de publications¹⁰².

⁹⁸ A. E. Palomares, J. G. Prato, F. Márquez, A. Corma, Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* (2003) 41 (Issues 1-2), 3-13

⁹⁹ A. Corma, A. E. Palomares, F. Rey, J. G. Prato, Catalytic reduction of nitrates in natural water: is this a realistic objective? *Journal of Catalysis* (2004) 227 (2), 561-562

¹⁰⁰ A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma, Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. *Catalysis Today* (2010) 149 (3-4), 348-351

¹⁰¹ Macanás, J., Ouyang, L., Bruening, M.L., Munoz, M., Remigy, J.-C., Lahitte, J.-F. Preparation of catalytic hollow fiber membranes containing metal nanoparticles by two surface modification techniques. *International*

D'une manière assez évidente, une membrane catalytique, utilisée en filtration, pourra traiter des flux d'autant plus grand que la couche de catalyseur sera épaisse. Les flux seront limités par l'épaisseur de la membrane (100 à 300 μm) ou par l'épaisseur de la partie sélective (quelques micromètres); ce qui apparaît contradictoire. Une approche intéressante est d'utiliser la membrane catalytique en tant que contacteur avec deux réactifs disposés de chaque côté de la membrane. Par exemple, les hydrogénations catalytiques sont souvent limitées par la faible solubilité de l'hydrogène dans des solvants. Une membrane présentant une fine couche de nanoparticules permettrait de réaliser des hydrogénations catalytiques en disposant un réactif en phase liquide et l'hydrogène en phase gaz. Les deux réactifs seraient en contre diffusion et les profils de concentration se rencontreraient au niveau de la couche de catalyseur. La rencontre des réactifs au niveau de la couche de catalyseur permettra d'optimiser la réaction et la quantité de catalyseur; en particulier si le catalyseur a été formé dans les mêmes conditions (réduction d'ions métalliques par l'hydrogène). Ce concept est l'objet du projet FOAM2¹⁰³, projet d'excellence scientifique de l'Université Paul Sabatier, et développé dans le cadre de la thèse de Yingying Gu.

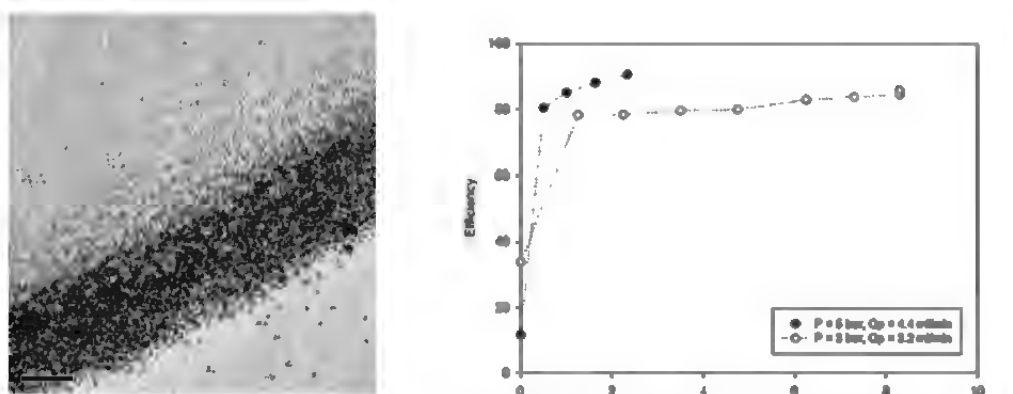


Figure 29: A gauche: Nanoparticules créées dans la couche de polystyrène sulfonate greffée à la surface d'une fibre creuse polyethersulfone (TEM). A droite: Taux de conversion du nitrophenol en fonction du flux pour deux pressions de filtration

conference on catalysis in membrane reactors, ICCMR 9 - 9th international conference on catalysis in membrane reactors (Lyon, 2009)

¹⁰² Macanas, J., Ouyang, L., Bruening, M. L., Munoz, M., Remigy, J.-C., Lahitte, J.-F., Development of polymeric hollow fibre membranes containing catalytic metal nanoparticles, *Catalysis Today* (2010), 156(3-4), 181-186

¹⁰³ FOnctionnalisation Avancée de Matériaux Membranaires. Collaboration entre R. Noble (U. du Colorado) et M. Gomez (LHFA, UPS Toulouse)

V. Microtomographie de rayonnement X

La caractérisation structurale des membranes se fait classiquement par l'observation d'échantillons de membrane à l'aide de la microscopie électronique (MEB, TEM) ou par AFM. Ces techniques nécessitent la préparation des échantillons, la plupart du temps par cryofracture. Elles permettent l'observation à haute résolution (0,1 à 100 nm) de petites surfaces de membrane (de l'ordre de 1 μm^2) souvent de géométrie plane.

En 2005, j'ai été invité par M. Meireles à utiliser du temps de faisceaux à l'ESRF pour étudier des fibres creuses par microtomographie de rayon X. Les résultats ont été particulièrement intéressants, ouvrant une nouvelle voie d'observation et d'étude des membranes. La tomographie de rayon X est présentée ici ainsi que l'intérêt potentiel pour l'étude de membranes accompagné d'exemples. Ce chapitre est basé sur le chapitre 10 du livre "Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes "¹⁰⁴

V.1. Principes de la tomographie de rayon X

La tomographie du rayon X est une technique non destructive de la caractérisation des objets. Comme toutes les tomographies, il s'agit d'obtenir une information tridimensionnelle de la structure interne et/ou externe de l'objet observé. Cette technique permet ainsi d'observer, d'inspecter les objets (recherche des défauts, de rupture et ...) ou de mesurer des dimensions caractéristiques (épaisseur, taille de pore, porosité et ...). Nous parlerons seulement de la tomographie d'absorption qui est la technique la plus simple bien que des méthodes plus sophistiquées existent comme la tomographie de contraste de phase)^{105, 106}.

L'objet est exposé aux rayons X et un détecteur permet d'enregistrer la distribution de l'intensité (flux de photons) des rayons X ayant traversé l'échantillon sur un plan perpendiculaire à l'axe des rayons (cf. Figure 30). Une image est ainsi enregistrée, généralement, employant un scintillateur et une camera CCD bien que d'autres détecteurs soient possibles^{105, 107}. Une description plus complète de l'appareil peut être trouvée à la référence¹⁰⁸. Une image composée de différents niveaux de gris est obtenue. Elle correspond à la distribution spatiale des intensités de rayons X ayant traversé l'objet.

¹⁰⁴ Remigy, J.-C., Ch. 10: X-ray tomography application to 3D characterization of membranes in Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes (2009), 209-228 Edited by C. Guell, M. Ferrando, F. Lopez.

¹⁰⁵ J. Baruchel, J.-Y. Buffière, E. Maire, P. Merle, G. Peix (Eds.) X-ray Tomography in Material Science, Hermes Science Publications, Paris, 2000.

¹⁰⁶ <http://www.esrf.eu/files/Highlights/HL2006.pdf>

¹⁰⁷ <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/BeamlineDescription/> Detectors (December 2007).

¹⁰⁸ <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/BeamlineDescription> (December 2007).

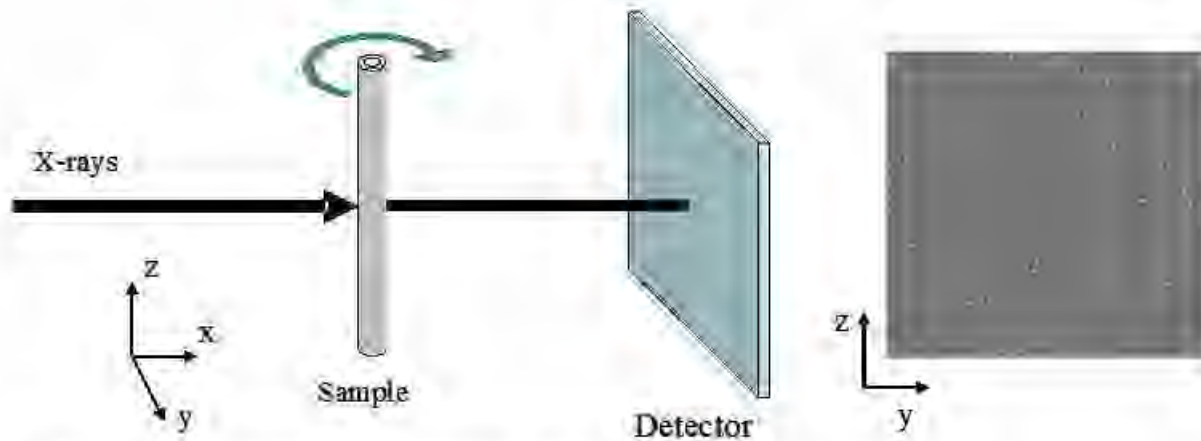


Figure 30 : principe de la tomographie de rayon X

Diverses sources de rayons X sont disponibles¹⁰⁵. Deux aspects vont permettre de les différencier du point de vue de la qualité de la reconstruction: le faisceau incident peut être divergeant ou non, monochromatique ou non. Classiquement, les sources commerciales sont divergentes et polychromatiques et conduisent à une analyse qualitative des niveaux de gris. Les sources synchrotrons émettent un faisceau monochromatique et parallèle. Elles permettent d'obtenir des images contrastées dont l'analyse des niveaux de gris peut être quantitative lorsqu'un étalonnage est effectué. Le terme de microtomographie de rayonnement synchrotron est alors employé; synchrotron radiation microcomputed tomography (SrμCT).

L'absorption des rayons X d'une longueur d'onde λ par un matériau est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{N}{N_0} = \exp \left[- \int_0^l \mu(x, y, z) \cdot dx \right]$$

où N et N_0 sont, respectivement, le nombre de photons ayant traversé l'échantillon et le nombre de photons incidents.

$\mu(x, y, z)$ est le coefficient d'atténuation linéaire pris au point (x, y, z) .

l est l'épaisseur traversée par les rayons X.

L'intensité transmise enregistrée par les caméras CCD correspond aux absorptions successives des rayons X par les différents matériaux traversés. Les images enregistrées correspondent alors à la distribution spatiale de l'intégrale des coefficients d'atténuation linéaire des matériaux intégrés sur l'épaisseur des matériaux traversés.

Le coefficient d'atténuation linéaire (μ) est calculé, pour une longueur d'onde fixée, par l'équation:

$$\mu = k \cdot \rho \cdot \frac{Z^4}{E^3}$$

ou k est une constante, ρ la masse volumique de l'échantillon, Z le nombre atomique et E l'énergie du photon.

Le coefficient d'atténuation linéaire (μ) est proportionnel à la masse volumique du milieu et à la composition atomique du milieu (Z avec la puissance 4) pour une énergie donnée E . L'énergie des photons et l'intensité du faisceau incident sont choisies de façon à ce que le faisceau ne soit pas complètement absorbé par le matériau. Pour un appareillage donné, ce point limite l'épaisseur des échantillons étudiés. Les matériaux légers tels que les polymères sont traversés facilement tandis que les métaux le sont difficilement. Par exemple, pour une énergie de 10 keV, l'intensité est diminuée d'un facteur deux au bout de 6 mm de PP, 2 mm pour l'eau mais seulement de 0,25 mm pour de l'alumine.

Dans le cas d'un milieu hétérogène, les rayons X sont absorbés différemment selon la nature des matériaux traversés. L'image obtenue correspond alors à la projection de la structure interne de l'objet. La rotation de l'objet étudié sur lui-même pour des angles s'étendant entre 0 et 180° permet la capture de diverses projections de la structure de l'objet suivant les indications de la Figure 31.

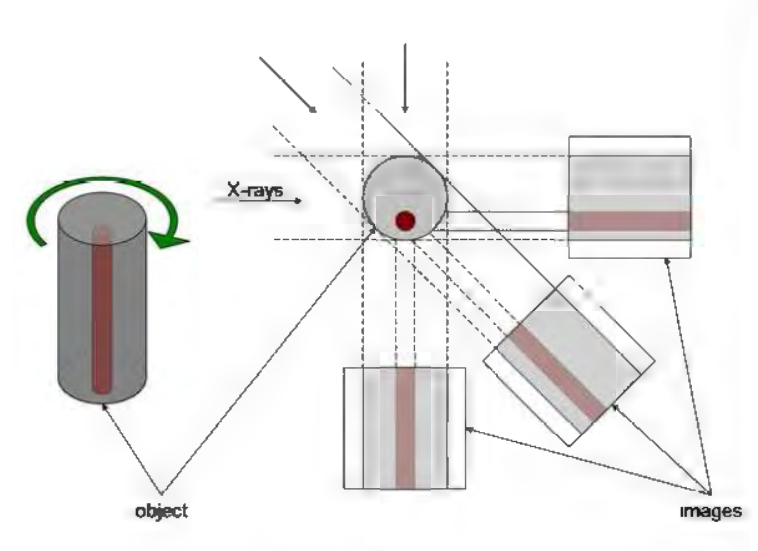


Figure 31 : schéma montrant les images obtenues en tomographie à partir de l'objet situé à gauche. Les images obtenues pour des angles égaux à 0, 45 et 90°. Ces images résultent de la structure interne de l'objet.

L'utilisation de techniques numériques de reconstruction telles que la projection en retour filtrée¹⁰⁵ permet de déterminer la valeur du μ pour chacun des voxels¹⁰⁹ traversés. Il est alors possible d'identifier chaque matériau composant l'objet étudié et donc de retrouver la structure

¹⁰⁹ Volume élémentaire de l'image

initiale sous forme d'image 3D. La reconstitution est d'autant plus fidèle que l'échantillon est tomographié sur 360° bien qu'il soit possible de reconstituer la structure, dans certaines conditions, avec des projections tronquées (tomographie locale^{105, 106}). Cette technique s'applique en particulier aux objets plans tels que les membranes planes.

Une structure numérique de la structure de l'objet observé est alors obtenue. La structure 3D reconstituée peut être visualisée sous différents plans et l'obtention d'informations tridimensionnelles est possible. La Figure 1Figure 33 montre un exemple d'image obtenue pour une fibre creuse en PvDF élaborée au laboratoire. Numériquement, l'image est codée en niveau de gris (ici entre 0 et 255) qui sont proportionnels au coefficient d'absorption linéaire. La visualisation de la structure 3D correspondante est présentée sur la Figure 32.

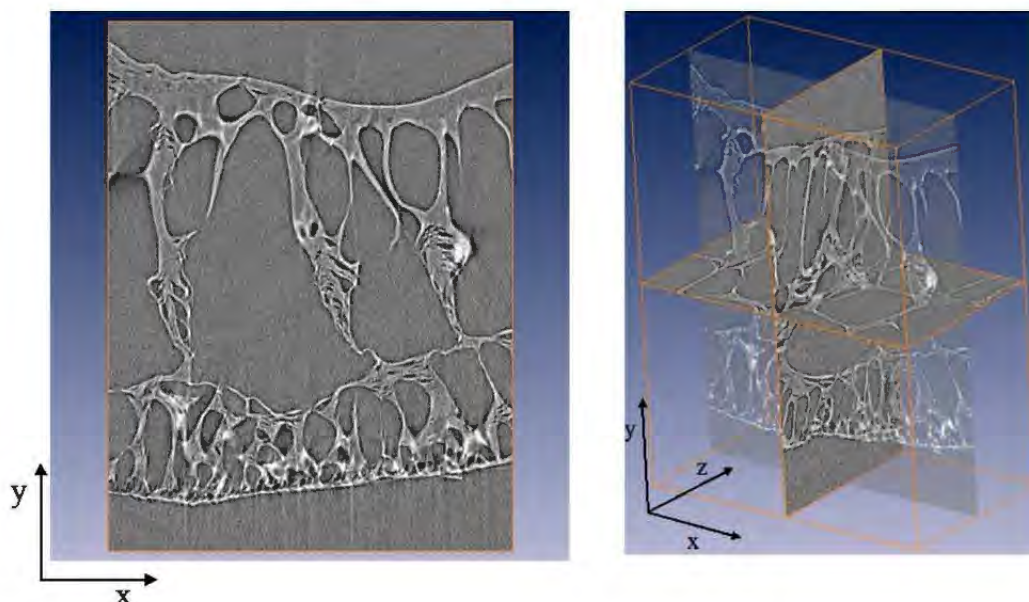


Figure 33: Images 2D brutes d'une fibre de microfiltration en PvDF: coupe dans l'épaisseur d'une fibre creuse, à droite, plan xy, yz et xz du même volume. Dimension du cadre orange: 346x416x187 μm .

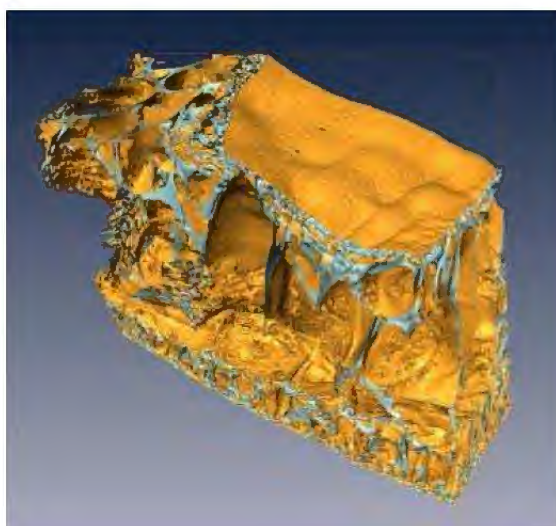


Figure 32: Visualisation de la structure 3D d'une fibre de microfiltration en PvDF correspondant aux images de la Figure 33. Dimensions du volume: 401 x 453 x 188 μm

V.2. Microtomographie de rayon X (SR μ CT) appliquée aux membranes

L'utilisation de la tomographie de rayon X est récente dans le domaine des membranes. Nous avons publié la première utilisation expérimentale de la SR μ CT appliquée à l'observation d'une fibre creuse^{110, 111} bien que Frank et al. aient utilisé la tomographie de rayon X¹¹² en 2000 pour observer un module d'hémodialyse à faible résolution, de l'ordre du mm¹¹³. D'autres chercheurs ont utilisé des expérimentations proches de la tomographie de rayon X: Yeo et al. ont utilisé la microvisualisation de rayon X (X-ray microimaging, XMI) pour observer les dépôts d'hydroxyde ferrique à l'intérieur d'une fibre creuse¹¹⁴ tandis que Chang et al. ont caractérisé les écoulements dans le canal interne d'une fibre creuse¹¹⁵. Le XMI permet l'acquisition d'une projection de la structure interne. Une radiographie 2D est alors obtenue en employant un rayonnement de synchrotron tandis que la tomographie de rayon X permet les observations 3D¹¹⁶.

Nos premières expériences ont été conduites à l'ESRF sur la ligne ID19. Nous avons donc utilisé un grand instrument et sommes redevables du travail des scientifiques et ingénieurs de l'ESRF¹¹⁷. Certaines de ces observations ont fait l'objet de publications et communications^{110, 111, 118}. En 2010, la fédération Fermat¹¹⁹ s'est dotée d'un tomographe Nanotom de Phoenix Xray dont les performances sont moindres. Les premiers résultats acquis par J. Viguier, postdoctorant, en collaboration avec P. Duru (IMFT) ont été présentés au congrès ICOM 2011¹²⁰.

V.2.1. Limites et conceptions d'expérience.

La réalisation d'une tomographie se fait en respectant différentes conditions permettant d'obtenir une image contrastée et fidèle à la réalité. Une image contrastée permet d'appliquer efficacement les outils de traitement d'image ou statistiques. Ceux-ci permettront de visualiser la structure tridimensionnelle ou d'acquérir des données statistiques fiables.

Ces conditions vont fixer les limites de la technique.

¹¹⁰ J.-C. Remigy, M. Meireles, J.C. Rouch, L. Quesada. in ICOM 2005, SEOUL, Korea.

¹¹¹ J.-C. Remigy, M. Meireles, Desalination, 2006, 199, 1-3, 501-503.

¹¹² Le distinguo est subtil: outre la qualité du faisceau incident, la principale différence tient à la taille des voxels: micrométrique en SR μ CT et millimétrique en tomographie de rayon X.

¹¹³ A. Frank, G.G. Lipscomba, M. Dennis. , J. Membr. Sci. 2000, 175, 239–251.

¹¹⁴ A. Yeo, P. Yang, A.G. Fane, T. White, H.O. Moser, J. Membr. Sci. 2005, 250, 189–193.

¹¹⁵ S. Chang, A. Yeo, A. Fane, M. Cholewa, Y. Ping, J. Membr. Sci. 2007, 304, 181–189

¹¹⁶ En XMI, l'échantillon ne tourne pas autour lui-même et une simple radiographie 2D est obtenue.

¹¹⁷ [http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/Beamline description/Detectors/Frelon_intro/Frelon_optics](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/Beamline%20description/Detectors/Frelon_intro/Frelon_optics) (December 2007).

¹¹⁸ http://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight37/laminography/index_html/ (December 2007).

¹¹⁹ <http://www.federation-fermat.fr>

¹²⁰ Characterizations of 3D structure of hollow fibre membrane using X-raytomography and their links with spinning conditions Jeremie Viguie, Thibaut Savart, Elsa Lasseguette, Jean-Christophe Rouch, Paul Duru, Jean-Christophe Remigy, ICOM 2011, Amsterdam, The Netherlands, 23 - 29 Juillet, 2011

- L'échantillon ne doit pas absorber complètement le faisceau lumineux; dans le cas contraire, aucune information ne serait disponible. Outre l'intensité du faisceau, le choix de l'énergie des photons en relation avec l'épaisseur de l'échantillon va permettre de remplir cette condition. En première approche, les faibles énergies de l'ordre d'une dizaine de keV sont adaptées aux matériaux peu riches en électron comme les polymères. A l'inverse, les fortes énergies de l'ordre de la centaine de keV aux matériaux riches en électron; céramiques, métaux. Néanmoins, compte tenu que le coefficient d'absorption linéaire évolue en Z^4 , les matériaux inorganiques sont nettement plus absorbants que les polymères. La technique est donc particulièrement adaptée aux membranes organiques. Les échantillons seront peu épais, millimétriques.
- La distinction des différentes phases lors de l'analyse d'image nécessite que le niveau de gris des différentes phases soit nettement différent et que le bruit reste faible devant le signal¹²¹. Dans le cas contraire, le bruit introduit un flou dans la limite des phases ce qui est particulièrement gênant lorsque l'information recherchée¹²² est à la taille du pixel. Outre le choix des énergies et intensités du faisceau, ce point impose d'observer des échantillons composés de phases dont les coefficients d'absorption linéaires sont suffisamment différents. Un échantillon contrasté aura pour avantage de nécessiter des temps d'acquisition faibles.
- La résolution choisie doit être adaptée à la taille des objets recherchés. La taille des objets observés (pores, dépôts, particules, structures...) dans le domaine des membranes est souvent dans une gamme qui va du micromètre au nanomètre. Pour des raisons techniques, la meilleure résolution possible est directement liée à la taille de l'objet observé. En première approche, la résolution se calcule en divisant la dimension de l'objet perpendiculaire à l'axe de rotation par le nombre de pixels du capteur. Ainsi, à l'ESRF, la plus petite taille de voxel possible est de 0,28 μm pour une taille d'objet d'environ 600 μm . Pour une fibre creuse de 1 mm de diamètre la meilleure résolution est de 0,7 μm . Cette relation entre résolution et taille de l'échantillon fixe les objets observables. Ainsi, seuls les pores de tailles micrométriques sont observables. Les couches de matière liées au colmatage, à un dépôt ou un photo greffage ne seront observables si elles sont très épaisses. Se pose alors la question de la pertinence des observations au regard des épaisseurs usuelles de ces couches; souvent d'une épaisseur inférieur à 100 nm.
- L'échantillon est mis en rotation durant l'acquisition des données. Pour une reconstruction fidèle, toutes les parties de l'échantillon doivent être imagées. Il est donc préférable d'avoir un échantillon possédant un axe de symétrie pouvant servir d'axe de rotation lors de l'acquisition.
- L'échantillon ne doit pas évoluer durant le temps d'acquisition. Les images symétriques (prises à 0 et 180° par exemple) doivent être identiques. La notion d'évolution de l'échantillon dépend d'une part de la résolution recherchée et

¹²¹ Rapport signal/bruit élevé

¹²² Par exemple, rechercher des défauts micrométriques avec une résolution de 0,7 μm .

d'autre part du temps d'acquisition. Le choix d'une résolution importante avec une taille de pixel micrométrique et un temps d'acquisition de plusieurs heures impose que l'échantillon ne bouge pas de plus de 1 μm en trois heures. Une taille de pixel plus grande et un temps d'acquisition autorise une évolution plus importante. Ainsi, si des chercheurs de l'ESRF ont observé en tomographie le changement de phase accompagnant la solidification d'alliage métallique avec des temps d'acquisition courts pour une évolution s'étalant sur plusieurs heures, l'observation de la formation de membrane ou de dépôt qui s'effectuent à des échelles de temps et de tailles petites semblent hors de portée. Les observations seront effectuées, la plupart du temps en statique.

V.2.2. Observations structurales de fibres creuses

Les fibres creuses sont donc des échantillons bien adaptés à cette technique. Cependant seule une partie des pores est visualisée. La peau, partie sélective de la membrane, possède des pores de taille (1-100 nm) nettement plus petite que la résolution des tomographes (0.1-1 μm) tandis que la structure support possède des pores et macrovides dont la taille est accessible en tomographie (1-200 μm). La microtomographie de rayon X est utilisée pour étudier les macropores de la structure support ou les imperfections de la peau.

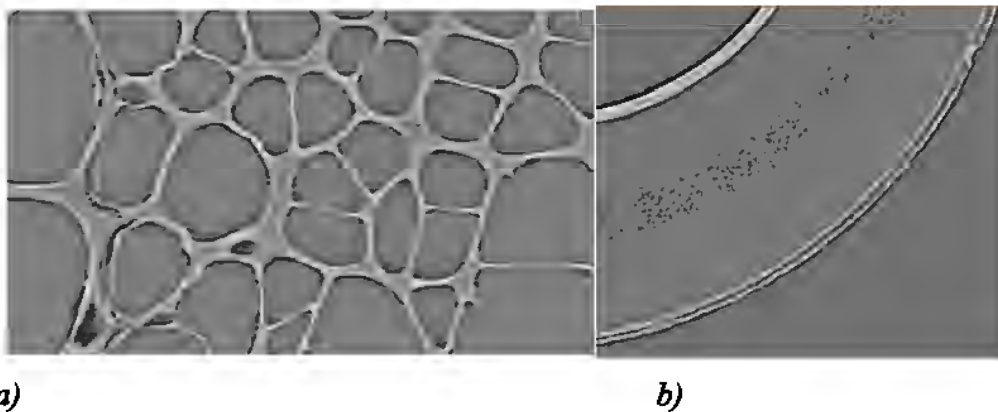


Figure 34: a) Coupe tomographique parallèlement à la surface d'une fibre creuse de microfiltration en PvDF-coHFP présenté aux figures Figure 33 et Figure 32.

b) coupe tomographique perpendiculairement à la surface d'une fibre creuse d'ultrafiltration en polysulfone.

La Figure 34 montre deux images de fibres creuses différentes obtenues par microtomographie:

- Celle de gauche est une coupe prise parallèlement à la surface de la membrane. Le lecteur peut voir les macrovides qu'il aura vus sur les figures 30 et 31. L'analyse des pixels des coupes de ce type permet de déterminer l'évolution de la porosité et

des dimensions de ces macrovides; les données sont présentées dans le Tableau 5. Les porosités présentées ne prennent en compte que les pores plus grands que les voxels de l'image¹²³. En particulier, les porosités des parois des macrovides ne sont pas prises en compte alors que l'observation de microscopie électronique a montré la présence de pores. L'étude des niveaux de gris des parois permet de montrer que les parois sont poreuses. En première approche¹²⁴, les voxels blancs sont composés d'une phase dense en polymère tandis que les voxels gris sont composés d'un mélange d'eau et de polymère. Visuellement, les parois sont hétérogènes. La détermination de la porosité nécessite une calibration des niveaux de gris¹⁰⁵ qui n'a pas été effectuée ici.

L'examen de l'épaisseur des parois et de l'évolution de la structure des macrovides selon la profondeur permet de retrouver les traces de coalescences des macrovides en formation. Cet examen nous a permis de proposer un mécanisme de formation de ces macrovides¹²⁵.

- La Figure 34 de droite montre une coupe de fibre creuse dont la structure interne est mousseuse, la peau interne est nettement marquée et la peau externe mal définie. Le lecteur peut facilement distinguer la peau interne qui apparaît blanche donc très riche en polymère tandis que la peau externe apparaît hétérogène avec des parties denses, riches en polymère et d'autres très poreuses.

La structure interne est une mousse dont les pores sont plus petits que la taille des voxels sauf pour la partie centrale dont les rayons des pores varient entre 1 et 3 µm. La partie centrale apparaît hétérogène tandis que les parties plus externes ont un niveau de gris proche de celui du canal interne composé d'eau. A partir de la partie centrale dont la structure peut être reconstruite, nous avons pu montrer qu'il s'agit d'une structure bicontinue composée d'un seul réseau de pores s'étendant dans toutes les directions de l'espace sur tout le volume étudié (250 µm de côté). La Figure 35 montre le réseau reconstitué.

¹²³ Ici, le voxel fait 0,7 µm

¹²⁴ Le niveau de gris est proportionnel au coefficient d'atténuation linéaire du voxel considéré. Ce coefficient d'atténuation linéaire est la moyenne des coefficients d'atténuation linéaire des matériaux pondérés par la fraction volumique.

¹²⁵ 11. Remigy, J. C., Meireles, M., Thibault, X. Morphological characterization of a polymeric microfiltration membrane by synchrotron radiation computed microtomography. *Journal of Membrane Science* (2007), 305(1+2), 27-35.

Position (% de l'épaisseur totale)	porosité	diamètre de pore (μm)
Peau interne (100%)	24 ^a	0 ^b –13 ^c
77%	77.8	7–72
70%	82.4	23–80
57%	83.6	30–90
Interface interne	65 ^a	0 ^b –20
37%	80.0	35–140
25%	70.0	18–62
Peau externe (0%)	50 ^a	0 ^b –4

a estimé, b en dessous de la taille d'un voxel, c, défaut

Tableau 5: porosités et tailles de pore des différentes coupes dans la structure de la Figure 32.

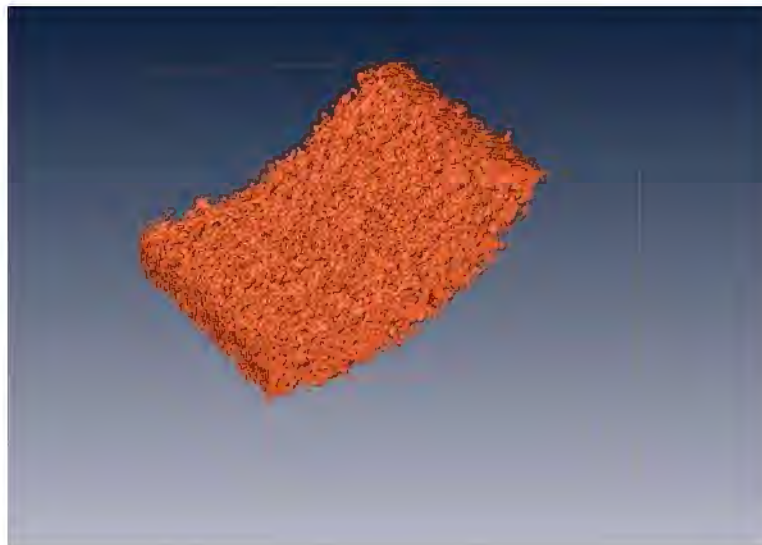


Figure 35: réseau poreux reconstruit à partir des porosités observées sur l'image de droite de la Figure 34. Dimensions 250 x 250 x 250 μm

Si il n'est pas possible de visualiser le réseau poreux constituant la peau, la microtomographie permet néanmoins de détecter les défauts constitués par des pores anormalement gros; c'est-à-dire de diamètre supérieur à la taille du voxel. Un exemple des défauts observés est présenté sur la Figure 36. Les défauts sont visibles sur les images brutes et peuvent être visualisés et

détectés à grande échelle sur toute la longueur imagée. La longueur imagée est de l'ordre du millimètre ce qui permet d'obtenir une information statistique intéressante sur la répartition des pores et leur densité. Dans le cas présenté, la densité des défauts est de l'ordre de 35000 défauts par m^2 dont la taille est comprise entre 1 et 3 μm . Nous avons pu mettre en évidence que ces défauts étaient directement connectés à des macrovides de la structure sous-jacente.

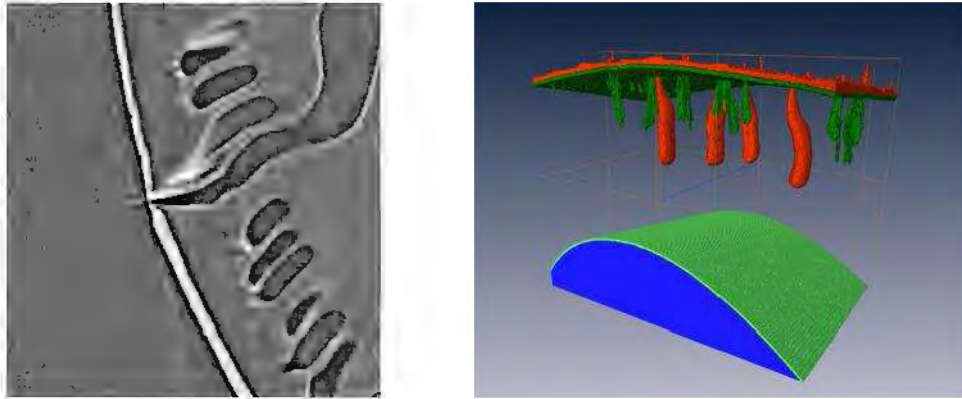


Figure 36: Mise en évidence de défaut au travers de la peau d'une fibre creuse d'ultrafiltration en polysulfone. A gauche: image brute montrant un trait noir (pore), au travers de la peau blanche, relié à un macrovide. A droite, Structure reconstruite présentant les macrovides connectés à l'extérieur (en rouge) au travers de défaut de la peau (en vert).

L'obtention d'une image tridimensionnelle d'un matériau est relativement longue et dépend largement des capacités de calcul ainsi que de l'expérience acquise. Les premières visualisations peuvent être faites au bout d'une journée. Elles sont souvent sources de questions et une semaine est nécessaire pour aller au bout de la visualisation et des premières mesures souvent faites manuellement. Très rapidement, la nécessité d'automatiser les tâches, en développant des méthodes et des codes de calculs, apparait pour produire des valeurs statistiquement pertinentes.

Deux aspects sont alors à considérer:

- Définir quelle est l'information à rechercher.
- Définir le traitement des images à appliquer pour atteindre l'information recherchée.

L'information à rechercher est à définir en relation avec le procédé qui a conduit à la formation du matériau ou le procédé qui utilise le matériau. Par exemple, en filtration, le chercheur sera intéressé par le réseau de pores dans lequel circule le fluide. Les pores clos, ou bouchés, ne seront pas pertinents. Bien connaître le procédé permet de mieux définir ce qui est recherché.

Le traitement des images peut se faire dans une première approche par l'utilisation de logiciel de traitement d'image tel que Amira® ou Imagej®. Cette approche est limitée du fait que les

algorithmes de calculs peuvent être inadaptés aux informations recherchées et à leurs particularités. Le développement de codes spécifiques est alors nécessaire.

Un exemple ce type travail se retrouve dans le post doc de J. Vigiuiier effectué dans le cadre de Fermat en collaboration avec Paul Duru (IMFT)¹²⁶. Les observations précédentes¹¹⁰ avaient visuellement montrés un ordre dans l'organisation des macrovides. L'existence d'un ordre impliquerait un mécanisme de formation particulier comme une instabilité de Benard Marangoni déjà évoqué dans la formation des membranes¹²⁷. Le travail a nécessité la mise au point d'un outil permettant de localiser spatialement les macrovides et de discriminer les macrovides selon leur forme. Ce travail récent a fait l'objet d'une communication à ICOM 2011¹²⁸.

La poursuite de ce type de travail implique soit le développement d'une compétence propre dans le domaine du traitement d'image, soit de travailler en collaboration avec des spécialistes du traitement d'image.

V.2.4. Conclusion

La tomographie est une technique de caractérisation donnant accès à une information tridimensionnelle qu'il n'est pas possible d'atteindre avec d'autres techniques. Appliqué au champ des membranes, elle autorise l'observation des membranes dans un état très proche des conditions de leur utilisation puisque cette technique n'exige pas de préparation. Il est nécessaire néanmoins de tenir compte des contraintes inhérentes à l'absorption des rayons X, à l'acquisition des images et à l'exécution de la technique.

Cette technique est nouvelle dans le monde des membranes, plus ancienne dans d'autres domaines. L'apparition de résolutions submicrométriques en fait une technique intéressante pour l'étude des membranes en particulier pour l'étude des fibres creuses. Ainsi, l'étude des structures 3D, dans le but de comprendre la formation des membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration, est intéressante. La tomographie est alors employée comme technique simple de la caractérisation au même titre que les microscopies électroniques qui lui sont complémentaires.

L'étude de la structure de la peau de membrane d'UF n'est pas encore accessible. L'utilisateur ou le fabricant d'une membrane d'ultrafiltration est intéressé souvent plus par la structure de la peau que par la structure sous-jacente. La gamme de taille étudiée est alors nanométrique (1-100 nanomètres); gamme qui n'est pas encore couverte par le SRμCT même si des efforts sont

¹²⁶ En 2010, la structure fédérative de recherche FERMAT (www.federation-fermat.org) a acheté un Tomographe à Rayons X Phoenix Nanotom. Je suis co-responsable de cet appareil avec P. Duru (IMFT) et C. Tenaillon (CIRIMAT).

¹²⁷ J. Yin, N. Coutris and Y. Huand, "Role of Marangoni instability in fabrication of axially and internally grooved hollow fiber membranes", *Langmuir*, 2010, 26 (22), pp 16991-16999

¹²⁸ Vigiue, J., Savart, T., Lasseguette, E., Rouch, J.C., Duru, P., Remigy, J.-C., Characterizations of 3D structure of hollow fibre membrane using X-ray tomography and their links with spinning conditions, International Congress On Membranes ICOM2011, Amsterdam, July 24-29 2011

fournis dans cette direction. Il convient de noter que les groupes de recherche visent à reconstruire des structures à partir d'images obtenues par microscopies¹²⁹.

La tomographie de rayonnement X apparaît comme un outil de choix adapté à l'étude des fibres creuses. Cet outil devra être développé ainsi que les techniques de traitement d'images afin d'obtenir des informations statistiques fiables dans un temps court.

¹²⁹ D. Attwood, NATURE, 2006, 442, 642 - 643.

VI. Procédés membranaires étudiées

L'élaboration de membranes, ou la conception de module, se conçoit avec l'application visée. Il convient alors de connaître le procédé, les mécanismes de transport et les limitations. L'analyse des limitations permet de décrire celles qui incombent directement au procédé, celles qui sont directement liées aux propriétés de la membrane ou celles qui dépendent des deux. Pour illustrer ces différents cas, nous pouvons reprendre le problème du colmatage en ultrafiltration.

Classiquement quatre types de colmatage peuvent intervenir plus ou moins simultanément selon les conditions opératoires.

Le premier est un mécanisme de blocage de pores, les particules filtrées ont une taille égale à la taille des pores de la membrane. Elles sont alors piégées dans les pores et les bouchent. Ce cas-là résulte d'une non adéquation entre le choix de la membrane et le fluide à filtrer. Il s'agit plutôt d'un choix lié au procédé. Un second mécanisme est lié à la formation d'agrégat, de gel ou de cristaux à la surface de la membrane.

Ce second mécanisme est lié à l'obtention de fortes concentrations en espèces retenues à la surface de la membrane, résultant de la sélectivité (recherchée!) de la membrane. Lorsque la concentration dépasse la concentration critique de coagulation, la concentration de gel ou la solubilité des sels, un dépôt se forme. La formation de ce dépôt est indépendante de la membrane (hormis la sélectivité nécessaire à la rétention des objets) et la gestion de la polarisation de concentration au niveau du procédé, ou de la conception des modules, permet de gérer ce type de colmatage.

Le troisième mécanisme est un colmatage par adsorption. Les solutés viennent s'adsorber à la surface de la membrane. Ce mécanisme est dépendant du procédé via la polarisation de concentration mais est surtout dépendant de l'affinité des solutés vis-à-vis de la membrane et inversement. C'est une situation où le changement d'état de la surface de la membrane peut permettre éliminer ou de réduire ce type de colmatage.

Un dernier mécanisme est la formation de biofilm qui dépend de la gestion du procédé via la fréquence des nettoyages et stérilisations et de l'adhésion du biofilm sur la membrane.

Cette première approche et analyse indique que de meilleurs états de surface permettent de diminuer le colmatage en s'attaquant au colmatage par adsorption. Cependant l'analyse des mécanismes impliqués dans le second type de colmatage au travers des travaux de Bacchin et Aimar¹³⁰ fait apparaître la notion de flux critique dont l'action se situe à l'échelle du pore. Il apparaît avantageux de multiplier le nombre de pore pour diminuer les flux locaux tout en gardant le même flux global de production. L'intérêt d'élaborer de nouvelles membranes à haute densité de pore paraît alors pertinent.

¹³⁰ Bacchin, P, Aimar, P Field, RW, Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, Journal Of Membrane Science (2006) 281 (1-2), 42-69

Ce chapitre aborde donc rapidement les procédés étudiés, les limitations relevées et les évolutions possibles des membranes et modules.

VI.1. Nanofiltration

Lors de la thèse d'Ahmad Akbari, nous avons étudié la nanofiltration de colorants textiles à l'aide de membranes commerciales⁴⁵ puis à l'aide de membranes greffées de géométrie plane²⁹ ou fibres creuses⁴⁷. Les colorants textiles sont des molécules organiques chargées ayant une masse molaire comprise entre 500 et 1500 g mol⁻¹. Ces colorants sont conçus pour se fixer sur des tissus faits de polymères dont certains¹³¹ sont proches de ceux composant les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse. Nous avons pu montrer que ces colorants s'adsorbaient fortement sur les membranes commerciales en polyamide avec pour conséquence un fort colmatage. En présence de sels, la pression osmotique entraînant une baisse de flux supplémentaire ainsi qu'une baisse des rétentions des colorants. Ceci montrait que le traitement d'effluent textile contenant des colorants et des sels par des membranes commerciales n'était pas viable. Afin d'éviter le colmatage par adsorption et connaissant les liaisons¹³² permettant aux colorants de se fixer sur les textiles, Akbari¹³³ a proposé de modifier les membranes en greffant du styrene sulfonate de sodium pour retenir des colorants chargés négativement et des groupements ammonium quaternaire¹³⁴ pour traiter des solutions contenant des colorants positivement chargés. Cette voie a permis de limiter fortement le colmatage comme cela a été décrit chapitre III.3.

VI.2. Contacteurs membranaires Gaz/Liq. et Liq./Liq.

En 1999, Gabelman et al.¹³⁵ présentaient dans JMS une revue portant sur les contacteurs membranaires. Le terme contacteur membranaire définit une large classe de procédés membranaires et d'applications. Les contacteurs membranaires visent à mettre en contact deux fluides immiscibles (G/L, L/L, L/G/L) et à échanger de la matière par diffusion au travers de la membrane comme le montre la Figure 37. La membrane est poreuse, sert de support à l'interface et n'offre aucune sélectivité vis à vis du transfert d'espèces.

¹³¹ Comme les polyamides et nylons

¹³² Forces de van der Waals, interactions électrostatiques

¹³³ A. Akbari a une formation ingénieur textile.

¹³⁴ [2-(acryloyloxy)ethyl]-trimethyl ammonium chloride

¹³⁵ Gabelman A; Hwang ST; Hollow fiber membrane contactors, Journal Of Membrane Science (1999) 159 (1-2) 61-106

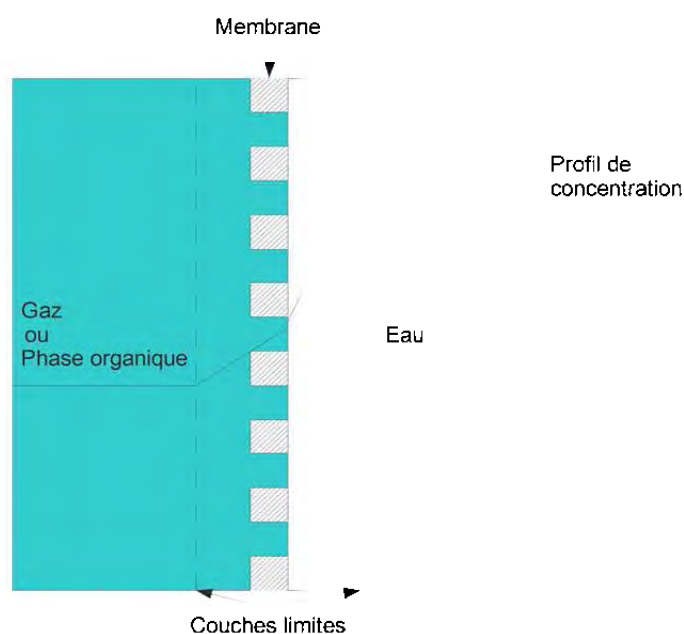


Figure 37: Fonctionnement schématique d'un contacteur membranaire et profil de concentration

VI.2.1. Contacteur L/L pour l'extraction d'arôme – GIS INRA-CNRS Prosetia – Collaboration Inra Grignon.

Cette collaboration, entre le LGC et le groupe d'I. Souchon à l'INRA Grignon, constitue une première approche des contacteurs membranaires. Cette collaboration s'est déroulée dans le cadre du GIS Prosetia entre le CNRS et l'INRA.

Nous avons travaillé à l'élaboration de fibres creuses en PvDF destinées à des contacteurs membranaires L/L pour l'extraction d'arôme de jus alimentaire. L'évaluation des performances des fibres creuses a été faite à l'INRA Grignon. Compte tenu de la quasi-absence de pression transmembranaire dans les contacteurs membranaires nous avons choisi d'élaborer des membranes ayant une porosité et de grands macrovides afin d'avoir une tortuosité des pores proche de 1 comme le montre l'image de la *Figure 38*.

Les fibres creuses élaborées ont montré des performances égales à des fibres creuses commerciales. Cependant, le point de percée de ces membranes était très bas. Le principal défaut a donc été la présence de gros pores, de défauts, conduisant à une forte instabilité de l'interface. Ces travaux n'ont fait l'objet que de communications dans le cadre des colloques Prosetia¹³⁶.

¹³⁶ F. Gascons Viladomat, V. Athes, M. Marin, I. Souchon, J.-C. Remigy, J.-C. Rouch, M. Meireles, Relation Structure/Propriétés de transfert dans les contacteurs membranaires : Application à la séparation de composés d'arôme. X^{ème} colloque Prosetia, Lille 14-15 mars 2005.

Cette première courte approche nous a permis de dégager un certain nombre d'observations:

- la très grande sensibilité du procédé contacteur aux défauts des membranes et à la difficile stabilisation de l'interface.

- la difficulté d'élaborer des membranes en PvDF ou PvDF-HFP ayant de nombreux petits pores sans défauts. Typiquement, il est difficile d'élaborer des membranes en PvDF d'UF avec une grande perméabilité. Si la structure interne de la membrane présentée *Figure 38* est très poreuse, la peau est plutôt dense avec quelques pores micrométriques.

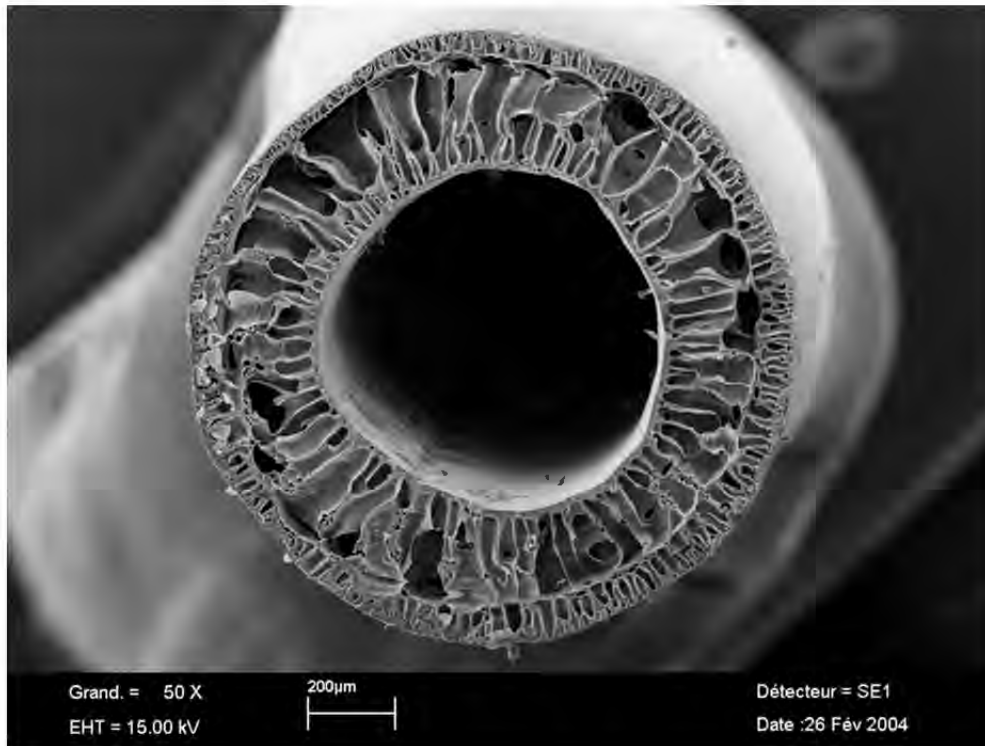


Figure 38: Fibre creuse en PvDH-HFP élaborée au LGC utilisée en tant que contacteur L/L à l'UMR GMPA. Il s'agit de la fibre creuse imagée en microtomographie Figure 33, Figure 32 et Figure 34

VI.2.2. Echantillonneur de gaz dissous. Projet DGA.

Financement du projet: Direction Générale des Armées-DGA.

2005-2008

Mots clefs: contacteur, optimisation module par simulation et par expérimentation, analyse des gaz dissous

La Direction Générale des Armées nous a demandé en 2005 de concevoir et produire (en collaboration avec Polymem qui intervenait comme sous-traitant) des échantillonneurs de gaz dissous contenu dans une eau naturelle (douce, mer) en vue de suivre leur concentration en

continu. Outre les gaz dissous, le cahier des charges comprenait des contraintes sur l'encombrement, l'absence d'eau dans la phase gaz, les concentrations minimum à détecter, et les temps de réponses. Une partie du travail a consisté en une simulation pour évaluer les performances de différentes solutions et le comportement de différents gaz. L'autre partie a consisté à élaborer puis tester les performances de modules. Ces travaux ont fait l'objet du post doc de F. Gascons Viladomat¹³⁷ en collaboration avec M. Clifton.

L'analyse de la bibliographie a montré, classiquement, que les résistances au transfert de matière sont situées coté liquide et au sein de la membrane. Aucune information n'était disponible au sujet de la dynamique des contacteurs. La simulation, ainsi que l'expérimentation, ont montré que le temps de réponse est fixé par le temps de séjour du gaz. La membrane participe pour une très faible part au temps de réponse (moins de 1s).

La solution retenue est celle d'un contacteur à membrane composite à peau dense (membrane oxyplus®, membrana) avec le liquide circulant à l'extérieur de fibre et le gaz extractant (Argon) circulant à l'intérieur des fibres. La membrane composite bien qu'a priori pénalisante du point de vue du transfert de matière¹³⁸, permet de s'assurer de l'absence de passage d'eau liquide dans la phase gaz. La minimisation du temps de séjour a conduit à faire circuler le gaz dans les fibres pour diminuer les volumes morts et à remplir les volumes morts présents dans les raccords. L'analyse de la bibliographie montre que le coefficient de transfert coté liquide, pour une circulation du liquide dans le carter, croît avec le taux de remplissage du module. Cependant, au-delà de 40-45% de taux de remplissage, le coefficient de transfert de matière diminue fortement du fait de la création d'écoulements préférentiels au sein des faisceaux de fibre. Nous avons retenu un taux de remplissage de 40%.

La Figure 39 montre les résultats obtenus pour un tel module. La figure de gauche montre l'évolution du temps de réponse (modulable par le débit de gaz ou la longueur des fibres) en fonction de la concentration maximum (obtenu en régime permanent) dans la phase gaz. Deux zones sont visibles:

- pour des temps de réponses courts, la concentration en phase gaz est limitée par le transfert de matière. L'accroissement de temps de réponse se traduit par une augmentation de la concentration en hélium.
- pour des temps de réponse grand, supérieurs à 45s, la concentration en phase gaz est limitée par l'équilibre thermodynamique. L'accroissement du temps de de réponse se traduit par une faible augmentation de la concentration en hélium.

La longueur du module et les débits ont été choisis pour se situer à la limite des temps de réponses courts, pratiquement 40s)

¹³⁷ F. Gascons Viladomata créé la société Ederna qui exploite la technologie des contacteurs membranaires
<http://www.ederna.com/>

¹³⁸ L'expérience a montré que dans nos conditions le flux était 30% plus faible que celui obtenu avec une membrane poreuse.

La figure de droite montre la calibration faite pour le module J106. La concentration en hélium mesurée en continu en régime permanent est comparée à la concentration mesurée de manière discontinue à l'aide des méthodes des ampoules¹³⁹. La relation est linéaire pour une erreur relative de 5% dans la gamme de concentration présentée. Il est de même pour des concentrations plus faibles (non présenté ici) allant jusqu'à la limite de détection de la chromatographie utilisée (de l'ordre de 5 ppm)

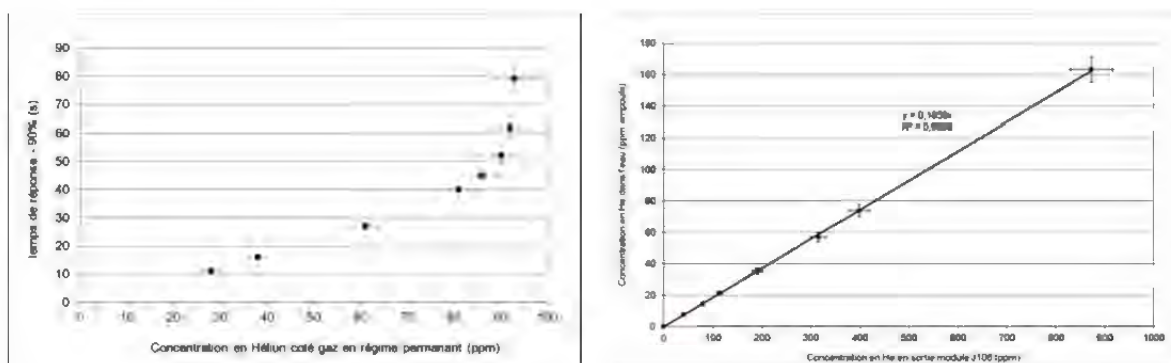


Figure 39 : Module J106 (barres d'erreur : 5%)

A gauche: Temps de réponse en fonction de la concentration maximum dans la phase gaz. Temps de réponse = temps pour obtenir une concentration égale à 90% de la concentration maximum. (Solution contenant 14 ppm d'hélium mesuré à la méthode des ampoules soit 1050 nl/kg)

A droite: Calibration du module J106 par rapport à la méthode classique des ampoules pour l'Hélium (débit d'eau 130 l/h - débit d'argon 13,7 Nml/min)

Ces travaux à caractère industriel et confidentiel ont permis d'acquérir une forte expérience sur les contacteurs membranaires avec des essais en conditions réelles. En particulier, les performances du contacteur sont fortement fixées par le coefficient de transfert de matière coté liquide; le piégeage de particules par les fibres conduit à des chemins préférentiels et à une chute des flux transférés d'un facteur 10 (estimation). L'utilisation de fibres creuses à peau dense est une solution viable lorsque l'absence de passage du liquide dans la phase gaz est impérative. Elle apporte également une robustesse au procédé très appréciable avec la stabilité des performances au cours du temps.

VI.2.3. Contacteur Gaz/liquide pour le captage du CO_2 ANR Cicadi.

Au chapitre III-4, la formation de fibres creuses composites a été décrite. Ces fibres creuses composées d'une fibre creuse support poreuse et d'une couche dense et fine de polymère perméable aux gaz ont été utilisées pour le captage physique ou chimique du CO_2 . Les

¹³⁹ Méthodes des ampoules: Elle consiste à établir l'équilibre thermodynamique entre une phase gaz de composition initialement connue (Argon pur) et l'eau dont on désire mesurer les concentrations en gaz dissous. La mesure, à l'équilibre, des concentrations en phase gaz et l'utilisation de la loi de Henry permet de déterminer les concentrations en gaz dissous.

solutions d'absorption ont été le Génosorb®¹⁴⁰ pour le captage physique ou des solutions d'amines¹⁴¹ pour le captage chimique. L'utilisation des membranes développées au LGC en tant que contacteurs membranaires a été faite par les laboratoires partenaires LRGP et CEP. Les travaux utilisant les membranes fabriquées au LGC ont été publiés montrant différents aspects de l'étude^{68, 142, 143}.

Voici les principaux points novateurs:

- La possibilité de fabriquer une membrane composite à couche dense ayant les mêmes performances (perméabilité) qu'une membrane poreuse sans couche dense. Ceci est possible en déposant un polymère très perméable aux gaz sous forme de fine couche (de l'ordre du micromètre) tout en assurant la séparation des deux phases sous des pressions transmembranaires de plusieurs bars¹⁴⁴. Ainsi, la Figure 40 de gauche montre qu'une fibre creuse composite ayant une couche de Teflon AF de 2,1 µm d'épaisseur offre, dans les mêmes conditions expérimentales, les mêmes taux de capture du CO₂ que la fibre support en PP. La résistance au transfert de matière de la couche dense est négligeable devant la résistance de la membrane support.
- Le vieillissement des membranes composites en contact avec les solutions d'absorption chimique est bon. En particulier, les performances de captages sont maintenues sur de très longues durées alors que les membranes poreuses voient leur performance décroître du fait du mouillage progressif des pores. Ainsi, la Figure 40 de droite montre que le taux de captage du CO₂ pour une membrane microporeuse en PP passe de 95% à 45% en environ 800h tandis que la même membrane recouverte d'une couche de Teflon AF® garde leurs performances au bout de 1200h.

Pratiquement, de l'avis des différents expérimentateurs ayant travaillé avec des membranes composites à peau dense, le confort d'utilisation des membranes composites est sans commune mesure comparé à l'utilisation de membranes microporeuses. Les fluides sont séparés durant toute la manipulation et la gestion de la pression transmembranaire est accessoire. Les membranes composites à peau dense permettent donc de concevoir un procédé rustique d'absorption ou de stripping à base de contacteur membranaire. Les collègues du LRGP à Nancy ont évalué que l'intensification alors obtenue est de l'ordre d'un facteur 4 par rapport aux meilleures colonnes d'absorption.

¹⁴⁰ Ethers de glycol:

<http://www.genosorb.clariant.com/C12576720021BF8F/vwWebPagesByID/27533FE525148109C12576FF0034ED56> (Février 2012.)

¹⁴¹ Amines classiquement utilisées en absorption du CO₂: monoethanolamine MEA, Diethanolamine DEA, Triéthanolamines TEA et mélanges.

¹⁴² Chabanon, E.; Roizard, D.; Favre, E, Membrane Contactors for Postcombustion Carbon Dioxide Capture: A Comparative Study of Wetting Resistance on Long Time Scales Industrial & Engineering Chemistry Research. Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 8237–8244

¹⁴³ Chabanon, E.; Bouallou, C.; Remigy, J. C.; Lasseuguette, E.; Medina, Y.; Favre, E.; Nguyen, P. T.; Roizard, D. Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption Energy Procedia (2011), 4, 1769-1776 (2011)

¹⁴⁴ Pour un contacteur membranaire à fibre creuse la pression de percée est inférieure à 1bar.

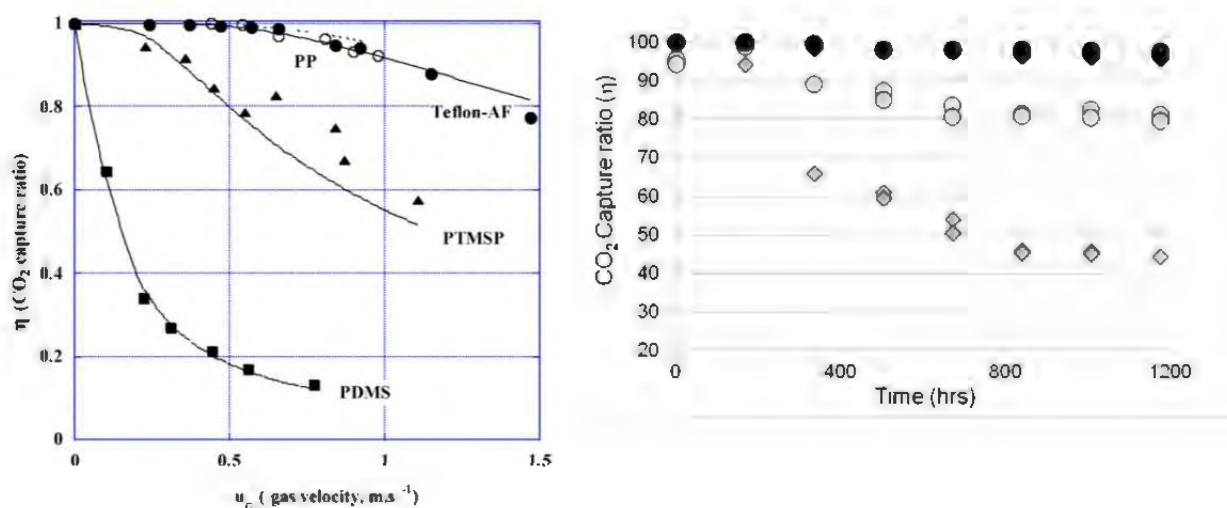


Figure 40:

A gauche⁶⁸: Comparaison du taux de capture du CO₂ en fonction de la vitesse du gaz pour une fibre creuse poreuse (PP-cercle vide, deux membranes composites (couches de 1,9 μ m en PTMSP-triangle noir, couche de 2,1 μ m en Teflon AF® - cercle noir) et une fibre creuse dense en PDMS (carré noir).

A droite¹⁴²: Evolution du taux de capture du CO₂ en fonction de temps pour deux membranes microporeuses en PP (losange gris) et PTFE (rond gris) et deux membranes composites, couches de PMP et Teflon AF® en noir.

Les conditions expérimentales complètes sont décrites dans les articles donnés en références.

VI.2.4. Biofilm aéré sur membrane MABR

Nous avons travaillé dans le cadre de la thèse de Charlotte Picard¹⁴⁵ en collaboration avec la société Veolia Environnement à l'étude des transferts de matière dans un biofilm aéré sur membrane. Les biofilms aérés sur membrane dont l'acronyme est MABR en anglais sont des contacteurs G/L, éventuellement L/L, dont la membrane est colonisée par un biofilm. Le biofilm est utilisé pour les bioréactions qui s'y déroulent. Les applications relevées dans la bibliographie sont similaires à celles des biofilms classiques. Il s'agit essentiellement de la dégradation de contaminants ou pollutions contenus dans l'eau: matière organique, matière azotée¹⁴⁶, chlorocarbonée. Les gaz utilisés sont l'oxygène (de l'air à l'oxygène pur) ou l'hydrogène.

Dans le cas d'un MABR (Figure 41), le biofilm se développe en phase aqueuse ou l'un des substrats, généralement la pollution, est disponible. Le second substrat est contenu dans l'autre phase, ici gazeuse. Dans cette configuration, l'oxygène ou l'hydrogène sont directement

¹⁴⁵ Thèse C. Picard "Transfert de matière dans un biofilm aéré sur membrane" Université Paul Sabatier, (2011)

¹⁴⁶ Protéine, ammoniacque, nitrite, nitrate, transformation nitrate en azote

fournis au biofilm¹⁴⁷. Les deux substrats vont diffuser à partir de leur phase respective vers le biofilm. Les substrats sont alors en contre diffusion et les profils de concentration des substrats au sein du biofilm évoluent de manière opposée. L'activité bactérienne se développe alors dans la zone où les deux substrats, nécessaires au développement bactérien, sont présents simultanément à une concentration significative. Classiquement les membranes utilisées sont des membranes poreuses (microfiltration) en polypropylène, quelques études utilisent des tubes en silicone.

Nous avons travaillé avec un effluent synthétique dont le substrat était l'acétate de sodium et l'oxygène constituait le deuxième substrat d'un biofilm aérobie se développant au sein d'une phase liquide dépourvue d'oxygène. La membrane utilisée, plan poreuse en polypropylène, est fournie par la société Membrana (Accurel®; PP; E; R/P).

Nous nous sommes intéressés à l'étude du transfert de matière au travers d'un tel système. L'approche classique du modèle des résistances en série (Figure 41 à droite) a été utilisée en décrivant quatre résistances potentielles: dans la couche limite coté gaz, au sein de la membrane, dans le biofilm et dans la couche liquide coté liquide. Deux gaz ont été utilisés pour étudier le transfert de matière: le néon, gaz inerte, dont le transfert se fait par diffusion et l'oxygène dont le transfert est couplé à une réaction dans le biofilm¹⁴⁸. L'étude a été menée en présence et en absence du biofilm.

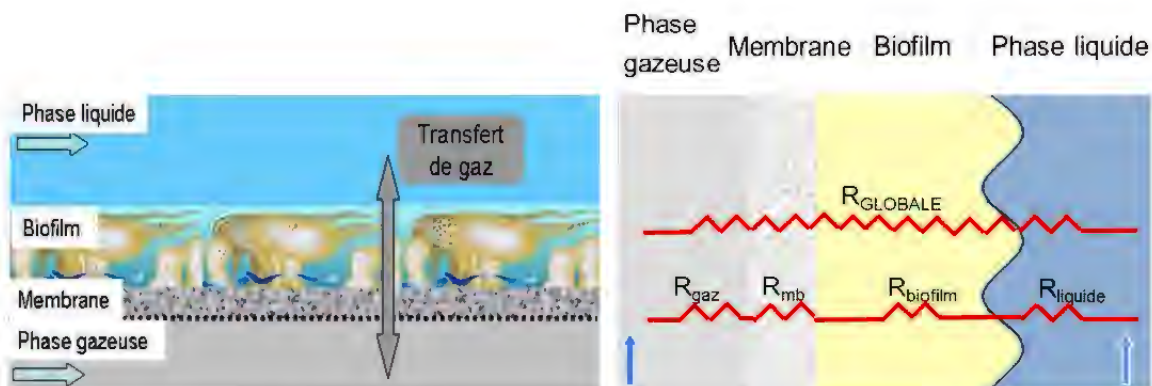


Figure 41: Biofilm aéré sur membrane.

A gauche: Structure d'un MABR

A droite: Résistances au transfert de matière dans un MABR.

¹⁴⁷ Dans un biofilm conventionnel, l'oxygène ou l'hydrogène sont fournis via le liquide. Ceci constitue une limitation du fait de la faible solubilité de l'oxygène ou de l'hydrogène dans l'eau.

¹⁴⁸ Dans le cas du transfert de l'oxygène, l'accélération du transfert due à la réaction a été prise en compte par l'ajout d'un facteur d'accélération.

L'analyse des résultats¹⁴⁹ a permis de montrer que:

- En l'absence de biofilm, la résistance coté gaz était nulle et la résistance au sein de la membrane était négligeable devant la résistance dans la couche liquide. Les pores de la membrane étaient probablement remplis de gaz. Pour le coefficient de transfert de matière coté liquide, une corrélation entre les nombres de Sherwood, Reynolds et Schmidt a été déterminée.
- En présence de biofilm, celui-ci contrôle le transfert de matière. Sa résistance représente entre 89 à 95% de la résistance globale. La résistance coté liquide représente 3% de la résistance globale tandis que la membrane usée¹⁵⁰ induit une résistance comprise entre 2 et 8% de la résistance globale. Le coefficient global de transfert de matière au travers de la membrane usée a diminué d'un facteur 3 du fait de l'encrassement, du colmatage de la membrane par le biofilm.
- Le transfert de matière au sein du biofilm au-delà d'un Peclet de transition, ou d'un nombre de Reynolds, s'effectue via de la convection en plus de la simple diffusion. Le transfert de matière et les cinétiques biologiques sont alors fortement augmentés. Ainsi, la vitesse de consommation de la matière carbonée augmente en Re^4 .

D'autres observations sont disponibles à la lecture de la thèse de C. Picard. En particulier, cette analyse a été couplée à des simulations à l'aide du logiciel Aquasim. La prise en compte d'un écoulement convectif au sein du biofilm apparaît comme judicieuse pour la qualité des simulations de MABR.

Cette analyse montre que l'utilisation d'une membrane poreuse à peau dense pour renforcer la rusticité du procédé sans affecter les performances, est indiqué. Expérimentalement, C. Picard a dû gérer la présence d'eau coté gaz au cours des manipulations. L'eau a pu transférer soit sous forme de vapeur d'eau soit directement sous forme d'eau liquide par passage au travers des pores. L'addition d'une fine couche de polymère perméable au gaz permettrait de pallier cet inconvénient sans affecter la performance du biofilm puisque celui-ci contrôle le transfert de matière.

¹⁴⁹ Picard, C., Logette S., Schrotter, J.-C., Aimar P., Remigy, J.-C., Mass transfer in a membrane aerated biofilm, Water Research, accepté (2012)

¹⁵⁰ Membrane usée: membrane recouverte d'une couche de matière organique (EPS) produits par les bactéries. Cette matière organique bouche, pollue probablement les pores.

VII. Bilans, suggestions et perspectives

La discussion suivante est alimentée par des réflexions issues d'une série de travaux réalisés depuis 1998, de rencontres avec des partenaires potentiels (ou réalisés) mais aussi de discussions que j'ai pu avoir avec différents acteurs du laboratoire. Le laboratoire au travers des travaux de P. Aptel a une expérience riche en élaboration de fibres creuses par inversion de phase et l'étude des procédés de filtration par membrane. Cela se traduit, par exemple, au savoir-faire de JC Rouch pour la fabrication de fibres creuses. Depuis mon arrivée au laboratoire, j'ai principalement développé des procédés de modification de surface de membrane et appris l'élaboration de fibre creuse. Associés à l'élaboration de membrane de manière indissociable, l'étude des procédés mettant en œuvre les membranes et le développement de techniques de caractérisation¹⁵¹ de membranes, en particulier de fibres creuses, a fait l'objet de mes recherches. Mon activité de recherche est centrée sur la conception de membranes en lien étroit avec les procédés membranaires et la caractérisation des membranes élaborées (Figure 42). C'est une approche qui doit être vue sous l'angle des sciences pour l'ingénieur.

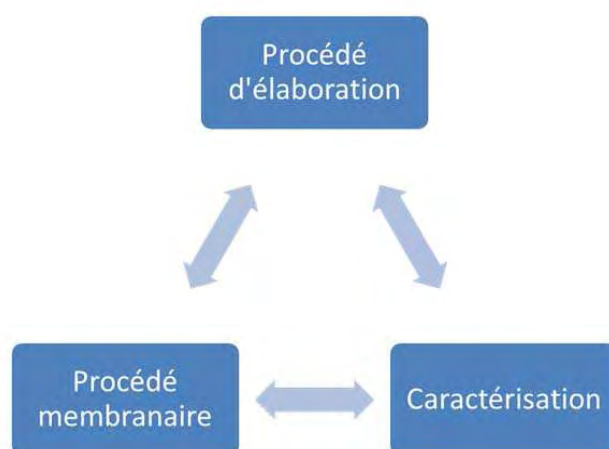


Figure 42: Activités de recherche en liens.

Cette approche n'est pas nouvelle compte tenu des origines anciennes des premières membranes élaborées par Loeb et Sourirajan^{152,153}, de l'industrialisation dans les années 80 de l'ultrafiltration et de la présence de procédés membranaires matures¹⁵⁴ comme les filtrations membranaires tandis que d'autres sont encore peu développés industriellement comme les contacteurs membranaires.

¹⁵¹ L'aspect caractérisation est souvent un souci du fait de la géométrie des fibres creuses. Cette géométrie est peu compatible avec les techniques de caractérisation de surface par exemple qui nécessitent souvent des surfaces planes.

¹⁵² Loeb, S., and Sourirajan, S., "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane", *Advances in Chemistry Series*, 38, 117 (1962).

¹⁵³ Loeb, S., "The Loeb-Sourirajan Membrane: How it Came About", in *Synthetic Membranes*, A. Turbak, ed., ACS Symposium Series 153, Vol. I, Washington, DC (1981).

¹⁵⁴ J.L. Humphrey GE. Keller, *Separation Process Technology* 1997

Les acteurs industriels produisant des membranes sont nombreux de par le monde: 5 acteurs en France, une vingtaine en Europe, une quinzaine aux US, de nombreux en Asie avec de nouveaux acteurs apparaissant régulièrement¹⁵⁵. Cet aperçu non exhaustif du marché des producteurs de membranes de filtration montre un grand nombre d'acteurs qui offrent des solutions performantes... élaborer des membranes à une échelle industrielle n'a rien d'exceptionnel¹⁵⁶!

Quelles actions de recherche peut-on alors mener?

J'identifie deux aspects complémentaires:

Le premier concerne les procédés (membranaire, élaboration) matures tandis que le second est ouvert sur des procédés plus jeunes ou nouveaux.

- Dans le premier aspect, les retours d'expériences et les demandes de la part des utilisateurs et producteurs sont bien définis. Les phénomènes mis en jeu sont souvent bien identifiés et décrits dans la bibliographie. L'approche est celle d'une conception en retour¹⁵⁷. L'analyse des retours d'expériences et besoins confrontés aux connaissances scientifiques actuelles peut permettre de fermer des voies ou au contraire de proposer des solutions mais également de définir et proposer de nouveaux outils pour l'ingénieur.
- Le second aspect est beaucoup plus ouvert, offre un champ d'investigation plus large et une activité plus risquée tournée sur le long terme. L'approche peut être directe en concevant de nouvelles voies d'élaboration de membranes puis en trouvant des applications ou à l'inverse une approche en retour en partant de constatations permettant de définir de nouveaux besoins et/ou voies d'élaboration de membranes. Elle permet également l'ouverture vers de nouveaux domaines.

VII.1. Analyse de la situation et suggestions: quelles membranes pour les procédés membranaires?

VII.1.1. Filtration

La fabrication de membrane de filtration est maîtrisée et la technologie est mure¹⁵⁸. Cependant certains points sont régulièrement mis en avant par les chercheurs, par les producteurs de membranes ou par les utilisateurs comme la montré l'étude Towards a European Membrane Strategic Business & Research¹⁵⁹:

- Les membranes non colmatantes ou à haut flux.

¹⁵⁵ S. Desclaux. Annexe de l'article: Sandrine DESCLAUX, Jean-Christophe REMIGY Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules Technique de l'Ingénieur J2791 (2007)

¹⁵⁶ Une différence se faisant probablement au niveau de la qualité des membranes produites.

¹⁵⁷ Le terme de back design est souvent utilisé

¹⁵⁸ J.L. Humphrey GE. Keller, Separation Process Technology, McGraw-Hill Professional Publishing 1997

¹⁵⁹ Agenda Towards a European Membrane, Strategic Business & Research Agen; Network of Excellence Nanomempro (2006)

- La durée de vie en termes de résistance mécanique ou résistance au vieillissement
- L'intégrité des membranes neuves ou au cours de leur vieillissement.

a. Les membranes non colmatantes ?

La bibliographie regorge d'articles traitant de membranes non colmatantes. L'examen des travaux portant sur le colmatage et les différents mécanismes de colmatage conduit à la conclusion suivante : les membranes universellement non colmatantes n'existent pas ! Il existe différentes formes de colmatages dont certaines ne sont pas (ou peut être peu) dépendante de la membrane. Il est donc nécessaire d'examiner par type de colmatage quelles améliorations à apporter aux membranes.

1-Le colmatage par blocage de pore apparaît lorsque les pores de la membrane sont dans l'ordre de grandeur de la taille des objets retenus (objets supposés indéformables). Les objets se retrouvent coincés dans le pore et le bouchent. Il résulte donc d'un mauvais choix de membrane vis à vis des objets à traiter.

Cependant il est possible d'imaginer des structures de membranes qui vont limiter l'impact du blocage d'un pore en aménageant des itinéraires de délestages tel un "bison futé"¹⁶⁰ ou un "RTE"¹⁶¹ de la filtration. Je fais référence ici au problème des embouteillages des routes et autoroutes ou à la maintenance, lors de conditions météorologiques particulières, de la délivrance de l'énergie électrique sur un pays comme la France; problèmes de gestion de réseaux. Dans ces deux cas, il s'agit pour le flux (débit) de contourner les difficultés (accidents automobiles, rupture de câble, ...) en passant par des itinéraires de délestages. La comparaison des structures de la Figure 43 montrent deux cas extrêmes ou l'impact du blocage de pore serait dramatique (pores droits) ou amorti (pores communicants). Une structure dotée d'un réseau de pores interconnectés est donc à rechercher: structures mousseuses formées par inversion de phase, structures gyroïdes formées par les copolymères à blocs ou les microémulsions.

¹⁶⁰ <http://www.bison-fute.equipement.gouv.fr/> service public français d'information et prévision de la circulation routière.

¹⁶¹ Réseau de Transport de l'Electricité

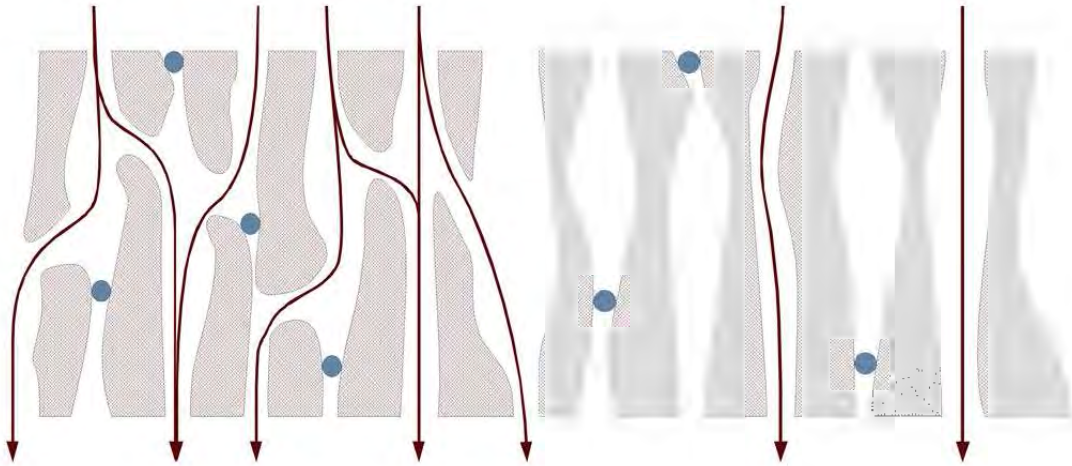


Figure 43: Blocage de pore dans une membrane à pore non communicants et dans une membrane à pore communicants.

2-Le colmatage par formation d'un dépôt est intrinsèque à la mise en œuvre de la filtration et est liée aux propriétés du fluide. Ce type de colmatage résulte de l'accumulation de matière sur la membrane et des interactions présentes entre les objets constituant la matière filtrée. Divers travaux, dont ceux de Bacchin ou Espinasse¹⁶², montrent que ce type de colmatage est d'autant plus important que le flux est grand et mettent en avant l'existence d'un flux critique pour lequel le dépôt devient irréversible.

La membrane n'apparaît donc pas comme ayant un impact important sur ce type de colmatage hormis par ses capacités de rétention. Cependant des observations faites par Bacchin permettent d'ouvrir des voies d'amélioration : une membrane hétérogène en flux (via des épaisseurs différentes) conduit à des zones de plus grand flux où les dépôts seront plus importants. La fabrication de membrane dont la répartition des flux est homogène peut permettre d'être plus efficace notamment lors des rétrolavages afin de soulever les dépôts de manières similaires à tout endroit du dépôt. Un autre point intéressant est que le flux critique défini macroscopiquement s'applique au niveau des pores. Le flux critique correspond pour des colloïdes au moment où les forces s'appliquant sur les colloïdes sont supérieures aux forces de répulsions. L'agrégation des colloïdes et à la formation d'un dépôt irréversible se produit alors.

Le flux s'exerçant réellement au niveau des pores, il est possible d'imaginer une membrane fonctionnant à un flux macroscopique donné, identique à une membrane donnée x , tout en conservant un flux au niveau des pores inférieur aux conditions critiques pour une sélectivité recherchée. Cette membrane devra présenter une densité de pore plus grande ce qui conduira à

¹⁶² Bacchin Patrice, Espinasse Benjamin, Aimar Pierre, «Distributions of critical flux: modelling, experimental analysis and consequences for cross-flow membrane filtration», *Journal of Membrane Science*, 250 1-2 (2005) 223-234

un flux local (au niveau du pore) plus faible. Les pores opéreront dans des conditions subcritiques la membrane produisant tout autant que la membrane x.

Rappelons ici que les membranes d'UF ont une porosité de la partie sélective inférieure à 10%. La limite supérieure théorique de la porosité, correspondant à un arrangement de pores cylindriques de type hexagonal compact ou cubique face centrée, serait de 74%¹⁶³. Cette limite conduirait, sans doute, à des problèmes de résistance mécanique puisque, dans ce cas, la quantité de matériau serait très fortement réduite. Un objectif ambitieux mais plus raisonnable serait 20 à 30% de porosité ce qui conduirait un doublement ou un triplement de la densité de pore. Le flux à l'eau pour une pression donnée serait deux à trois fois plus grand. La réalisation de tels objectifs est liée à la compréhension des mécanismes de formation de membrane (comment est fixée la densité de pores?) ou la conception de nouvelles voies de formation des membranes.

3-Le colmatage par adsorption est le type de colmatage où la membrane intervient directement puisqu'il résulte des interactions entre la membrane et les solutés. La modification astucieuse des propriétés de surface conduit à une limitation des interactions entre les solutés et la membrane : l'adsorption est donc limitée. Si la modification de surface permet effectivement de limiter le colmatage lorsque le fluide est bien défini comme dans les cas traités par Akbari^{47, 63}, Nystrom¹⁶⁴ ou Belfort¹⁶⁵, la revue écrite par Rana et Matsuura montre les limites de la modification de surface vis-à-vis du colmatage¹⁶⁶.

Lors du traitement d'une eau naturelle ou d'un fluide complexe, la difficulté réside dans l'infinité de molécules pouvant être présentes dans le fluide à traiter mais également au changement de comportement des molécules, comme les protéines, en fonction du milieu. Il convient d'adapter la membrane aux espèces présentes dans la solution. On imagine l'ampleur de la tâche lors du traitement d'une eau naturelle...

Notons, ici, le lien entre l'adsorption / adhésion des molécules et les premières étapes de la formation d'un biofilm ou l'adhésion des bactéries (via les molécules composant sa surface) intervient en premier lieu. Un lien à mettre en parallèle avec un colmatage par la formation de biofilm.

Notons également que le corolaire au colmatage est le nettoyage des membranes, ou décolmatage, dont le but est d'éliminer, dans un premier temps, les matières déposées par un

¹⁶³ Les pores se toucheraient.

¹⁶⁴ M. Nyström, P. Järvinen, Modification of polysulfone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing agents, *Journal of Membrane Science*, 60 (2–3) (1987), 275–296

¹⁶⁵ Yune, PS.; Kilduff, JE, Belfort, G., Fouling-resistant properties of a surface-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane grafted with poly(ethylene glycol)-amide binary monomers *Journal Of Membrane Science* 377 (1-2), 159-166

¹⁶⁶ D. Rana and T., Matsuura Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chem. Rev.* 2010, 110, 2448–2471

processus physique appelé rétrolavage¹⁶⁷. A priori, on peut supposer qu'une faible adhésion des matières déposées sur la membrane favorisera le décolmatage physique.

La question est donc: existe-il un matériau sur lesquels une grande gamme de composés ne s'adsorbe pas ou peu, n'adhère pas ou peu?

L'adsorption en matière de colmatage renvoie aux mots hydrophobe / hydrophile... Par exemple, les protéines peuvent s'adsorber par leur caractère hydrophobe ou hydrophile suivant la partie de la molécule qu'elles présentent aux matériaux.

L'étude des différents solvants à l'aide des paramètres de solubilité fait apparaître trois classes¹⁶⁸ de solvants / molécules: les molécules polaires ou capables de générer des liaisons hydrogènes, les molécules apolaires et les très apolaires à faible densité d'énergie cohésive. Les premières correspondent à des molécules hydrophiles. Les secondes à des molécules hydrophobes. Les dernières sont les molécules perfluorées qui sont hydrophobes (non lipophiles) et lipophobes (non hydrophiles). Une expérience amusante qui consiste à mettre dans un tube à essais de l'eau, un alcane et un liquide perfluoré, conduit après agitation et décantation à la formation de trois phases. Le liquide perfluoré est donc hydrophobe et lipophobe.

Par analogie entre les énergies de surface¹⁶⁹ et les paramètres de solubilité de Hansen, on conçoit que les matériaux perfluorés soient hydrophobes et lipophiles. Sont-ils des matériaux de choix pour limiter le colmatage par adsorption? Probablement compte tenu de leur faible énergie de surface. Cette faible énergie de surface favoriserait également le décollement des dépôts et donc le nettoyage et le décolmatage.

b. Membrane à haut flux ?

La recherche de membranes à haut flux rejoint la problématique des membranes non colmatantes. Dans les deux cas, il s'agit d'obtenir un flux de filtration le plus haut possible lors de la filtration d'une eau quelconque et prendre en compte:

- les effets du colmatage décrits plus haut.
- la résistance hydraulique de la membrane (flux à l'eau). Il s'agit de produire une membrane ayant une porosité de surface plus importante tout en gardant la sélectivité: membranes à forte densité de pores; les pores sélectifs devant être les plus courts possibles.

¹⁶⁷ Opération consistant à faire circuler, en sens inverse de la filtration, de l'eau propre afin de soulever les matières déposées.

¹⁶⁸ Cette classification schématique n'existe pas dans la bibliographie; tout au plus, existe-il une classification selon que les molécules peuvent former des liaisons hydrogènes ou pas.

¹⁶⁹ En particulier la décomposition en termes polaire, dispersif et acide/base de lewis

- la surface réelle filtrante avec membrane à surface structurée¹⁷⁰ comme l'on fait les chercheurs de Twente.

c. Durée de vie et vieillissement des membranes ?

La durée de vie des membranes est vue selon deux points de vue : chimique et physique (mécanique). Le vieillissement peut se traduire selon différents critères: perte de perméabilité ou sélectivité, casse de fibre ou diminution des propriétés mécaniques...

Résistance chimique : Si l'eau est en elle-même peu agressive, le nettoyage répété, effectué pour éliminer le colmatage, l'est. Les agents nettoyants sont des acides, des bases, des tensioactifs, des enzymes ou des oxydants¹⁷¹.

Les travaux publiés portant sur le vieillissement des membranes, ou le nettoyage, sont peu nombreux et relativement récents. Les travaux de Causserand¹⁷² et Thominette¹⁷³ ont mis en évidence des conditions préférentielles de vieillissement (teneur en chlore et pH) pour des membranes en polysulfone ainsi qu'un mécanisme de vieillissement radicalaire. Chimiquement parlant, il n'est pas étonnant de retrouver des mécanismes oxydants dans le processus de vieillissement de membrane alors que ces mêmes mécanismes sont recherchés pour détruire les dépôts organiques constituant les dépôts colmatants. Il s'agit alors d'adapter les protocoles afin que le nettoyage soit suffisant par rapport aux besoins du procédé et qu'il ne soit pas trop agressif pour la membrane. L'optimisation des protocoles est le résultat de l'optimisation des réactions concurrentes mises en jeu lors du nettoyage et de la dégradation des polymères.

Si des exemples d'optimisation de réactions concurrentes est possible pour des réactions bien définies, on mesure la difficulté lorsque l'on traite des dépôts de qualité variable obtenus lors du traitement d'une eau naturelle dont on ne connaît pas la nature des matières organiques. Il en résulte que l'amélioration de la résistance intrinsèque des membranes est une voie de choix. Une membrane organique étant constituée essentiellement de polymère, le travail consiste à améliorer la résistance chimique de la membrane soit en synthétisant de nouveaux polymères soit en formulant les matériaux.

Polymères chimiquement résistants : de nombreux travaux existent dans la bibliographie dont l'objet est d'utiliser ou de synthétiser des polymères plus résistants chimiquement. A titre d'exemple, le lecteur pourra se plonger dans les travaux passés et actuels visant à produire des membranes pour piles à combustible. Le choix est donc vaste.

¹⁷⁰ Culfaza P.Z., Rolevinka E., van Rijn C., Lammertinka R. G.H, Wessling M., Microstructured hollow fibers for ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 347 (2010) 32–41

¹⁷¹ Pearce G.K. UF/MF Membrane water treatment. Principles and design. Water Treatment Academy@ TechnoBiz (2011) ISBN: 978-616-90836-3-4

¹⁷² Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Causserand C., Rouaix S., Lafaille J.-P., Aïmar P. Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions, *Chemical Engineering and Processing* 47 (2008) 48–56

¹⁷³ Gaudichet-Maurin E., Thominette F. Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions *Journal of Membrane Science* 282 (2006) 198–204

Deux voies sont possibles : synthétiser un nouveau polymère ab nihilo en ne créant que des structures chimiques connues pour être peu réactives ou modifier un polymère déjà utilisé en protégeant les sites chimiques attaqués.

Deux questions viennent à l'esprit:

- Est-il donc possible de trouver un polymère produit industriellement qui n'ait déjà été testé ?

L'analyse des polymères utilisés pour élaborer des membranes à l'échelle industrielle montre que, pour les polymères communs, c'est à dire produits industriellement, la sélection a déjà été faite puisque en 1988, 123 polymères figuraient pour les membranes commerciales alors que seuls 17 subsistaient en 1996¹⁷⁴. La réponse est donc sûrement non, au regard de la sélection constatée à un niveau industriel.

Certains polymères techniques communs sont connus pour être très résistants chimiquement et thermiquement tels que les polymères perfluorés (PTFE, FPA) ou chlorofluorés comme les ECTFE. Le PTFE est utilisé mais ne permet, actuellement, de fabriquer que des membranes de microfiltration. Il est en effet impossible de le solubiliser dans un solvant et donc d'utiliser la voie de l'inversion de phase. Memcor¹⁷⁵ a annoncé avoir produit des fibres creuses en ECTFE et Drioli a publié une étude portant sur l'élaboration de telles fibres en 2012¹⁷⁶. Ces polymères sont des matériaux de choix pour la résistance chimique et thermique mais les procédés pour les mettre en forme de membrane restent à inventer ou à développer.

La deuxième question est liée à la synthèse et l'utilisation d'un nouveau polymère aux propriétés de vieillissement renforcées:

- Quel serait le producteur de polymère qui accepterait de produire quelques tonnes de polymères par an ?

Un calcul assez simple permet de mettre en évidence que la production de grande surface de membrane nécessite finalement peu de polymère. Par exemple, une unité d'OI telle que celle de Singapour produisant 800 000 m³/j nécessitaient environ 5 à 10 million de m² de membrane soit 200 à 1000 kg de polymères tandis qu'une unité équivalente d'ultrafiltration ne nécessitera que 20 à 100 kg du simple fait des différences de flux.

¹⁷⁴ Zeman, L.J., Zydney, A.L. Microfiltration and ultrafiltration. Principles and applications. Marcel Dekker (1996) ISBN 0-8247-9735-3

¹⁷⁵ Müller H.-J. A new solvent resistant membrane based on ECTFE Desalination 199 (2006) 191–192 EUROMEMBRANE 2006, 24–28 September 2006, Giardini Naxos, Italy.

¹⁷⁶ Simone, S, Figoli, A, Santoro, S, Galiano, F, Alfadul, SM, Al-Harbi, OA, Drioli, E, Preparation and characterization of ECTFE solvent resistant membranes and their application in pervaporation of toluene/water mixtures. Separation And Purification Technology (2012) 90, 147-161

La réponse à cette question est économique : il s'agirait alors d'un polymère de spécialité dont le coût de production serait élevé ; coût qui serait répercuté sur le prix des membranes. A titre de référence, en 1996, Zeman et Zydney annonçaient un prix de l'ordre de 1 à 15€/kg¹⁷⁷ de polymère pour qu'il soit économiquement intéressant. Seraient-elles alors concurrentielles ?

Formulation de membranes : Une autre voie qui a été peu explorée est la formulation de la membrane. La formulation des matériaux polymères a permis leur essor dans la vie quotidienne. Différents additifs ont été ajoutés aux polymères afin d'augmenter la durée de vie des matériaux. Ainsi des antiUV et antioxydants ont été ajoutés afin de limiter les processus radicalaires liés au vieillissement. L'ajout d'additif de ce type aux membranes permettrait de prolonger leur durée de vie. La question qui surgit alors concerne le type d'additif et leur dangerosité vis à vis du fluide traité. Si il est possible d'envisager un additif toxique¹⁷⁸ pour la formulation de membranes destinées à des applications non alimentaires comme le traitement des eaux usées, cela devient difficilement envisageable dans le cas d'une utilisation alimentaire tel que le traitement de l'eau potable puisque la membrane ne doit rien relarguer dans l'eau. Néanmoins un additif de choix est envisageable y compris dans le domaine alimentaire : il s'agit du charbon ou des graphites.

D'une part, le graphite (charbon actif) est utilisé dans le traitement de l'eau comme adsorbant et est donc, a priori, compatible avec les normes alimentaires et, d'autre part, il est couramment employé dans les plastiques noirs car il possède des propriétés antiradicalaires et anti UV et est peu coûteux: formuler des membranes contenant du charbon actif permettrait d'augmenter la durée de vie de celle-ci.

Notre action dans l'incorporation de CNT a montré que les défauts observés à la surface de la membrane, étaient dus à la présence de pelotes (agrégats) de CNT. Le verrou est donc de disperser, de manière homogène, les particules de charbon actif dans la matrice polymère tout en conservant une peau sélective.

Résistance mécanique: la résistance mécanique des membranes peut être abordée de deux points de vue : La résistance à l'action d'une force conduisant à l'étirement de la membrane puis à sa rupture et la résistance à l'écrasement sous l'effet de la pression transmembranaire. La résistance mécanique peut être étudiée sur les membranes neuves ou au cours du vieillissement.

A ma connaissance, il n'y a pas d'études de mécanicien reliant la structure des matériaux, les propriétés mécaniques des matériaux aux propriétés mécaniques de fibres creuses. Dans le même ordre d'idée, les sollicitations mécaniques des fibres dans un module en service ne sont pas étudiées. Néanmoins, les discussions que j'avais pu avoir avec Pr. M. Chinesta¹⁷⁹ de l'ENSAM confirment que les propriétés mécaniques de membranes dépendent principalement

¹⁷⁷ 1 à 10\$/lb en 1996

¹⁷⁸ Au regard des normes.

¹⁷⁹ Laboratoire de Mécanique des Systèmes et Procédés, ENSAM, Paris

de leur structure. Une structure mousseuse régulière et homogène supportera de plus grandes contraintes mécaniques qu'une structure présentant des macrovides, défauts du point de vue mécanique.

Il serait intéressant de confronter l'expertise d'un mécanicien et/ou des simulations numériques aux constatations relevées par la pratique. Par exemple, nous avons constaté, lors de mesures de perméabilité au gaz que les pressions auxquelles la membrane se "compactait"¹⁸⁰ ou se rompait, étaient très différentes suivant le module fabriqué pour une même membrane commerciale. Une première hypothèse est la variabilité des propriétés mécaniques de la fibre creuse sur une bobine. Une deuxième hypothèse est liée au collage. Une fibre dont la colle est remontée sur un côté de la fibre résiste moins à la pression. Notons qu'industriellement, les fibres se rompent souvent au niveau de l'empotage. Une question générique ressort:

Quel est le lien entre la résistance de la fibre dans le module et le collage?

Le terme collage cache ici les propriétés mécaniques de la colle ainsi que la position de la colle sur la fibre. Ici, encore, une étude des contraintes s'exerçant sur la fibre semble pertinente.

d. L'intégrité des membranes neuves ou au cours du vieillissement?

L'intégrité des membranes pose une question liée à la caractérisation des membranes.

Comment détecter un défaut et quantifier le nombre de défaut sur une membrane d'une surface donnée?

Les études menées par C. Causserand¹⁸¹ montrent que les méthodes de caractérisation, par traceurs chimiques, sont inadéquates du fait de leurs limites de détection. Lors des études du photogreffage, nous nous étions intéressés à l'impact de la présence de défauts sur l'efficacité du photogreffage (cf. III.3). J'avais poussé les calculs (non publiés) pour faire le lien entre la taille des défauts relativement à celle des pores, la densité de défaut relativement à celle des pores et les propriétés mesurées (perméabilité, seuil de coupure). Les calculs montrent que le seuil de coupure est nettement plus sensible que la perméabilité à la présence de défaut. La courbe présentée sur la Figure 44 de gauche donne le lien entre le nombre relatif des défauts et la taille relative des défauts lorsque le seuil de coupure de la membrane est affecté par la présence de défauts. Cette courbe coupe l'espace en deux: au-dessus de cette courbe, les défauts n'ont aucun impact sur les performances macroscopiques de la membrane. En dessous, ils l'impactent fortement. Une manière simple de lire cette courbe est: un gros défaut peut

¹⁸⁰ Compactage lié à la perte de la forme cylindrique par effondrement de la fibre creuse sur elle-même.

¹⁸¹ Causserand, C; Pierre, G ; Rapenne, S ; Schrotter, JC; Sauvade, P ; Lorain, O Characterization of ultrafiltration membranes by tracer's retention: Comparison of methods sensitivity and reproducibility, Desalination (2010) 250 (2) 767-772

avoir le même impact que beaucoup de petits défauts! Il n'est pas possible de dissocier la taille des défauts de leurs nombres en mesurant le seuil de coupure ou la perméabilité.

Suite à des échanges avec P. Aimar et la constatation d'évolution unique de la courbe, j'ai développé un modèle générique indépendant des modèles de perméabilité ou de sélectivité.

En considérant:

- un binaire (i, j) avec le composé i qui est retenu préférentiellement (soluté en filtration)
- une fraction a de membrane sélective de flux J_d^{182} et de sélectivité S_d données
- une fraction 1-a de membrane défectueuse de flux J_p et de sélectivité S_p données.
- des bilans de matières globaux et partiels

Il est possible de calculer la sélectivité globale S_T de la membrane

$$S_T = 1 - \frac{C_j}{C_i} \cdot \frac{\text{Flux de composé } i (J_T^i)}{\text{Flux de composé } j (J_T^j)}$$

à partir de l'équation suivante

$$1 - \frac{S_T}{S_p} = \frac{(S_p - S_d) \left(\frac{(1-a)}{a} \cdot \frac{J_d^j}{J_p^j} \right)}{S_p \left(1 + \frac{(1-a)}{a} \cdot \frac{J_d^j}{J_p^j} \right)}$$

¹⁸² Indice d pour défaut, indice p pour bon pore

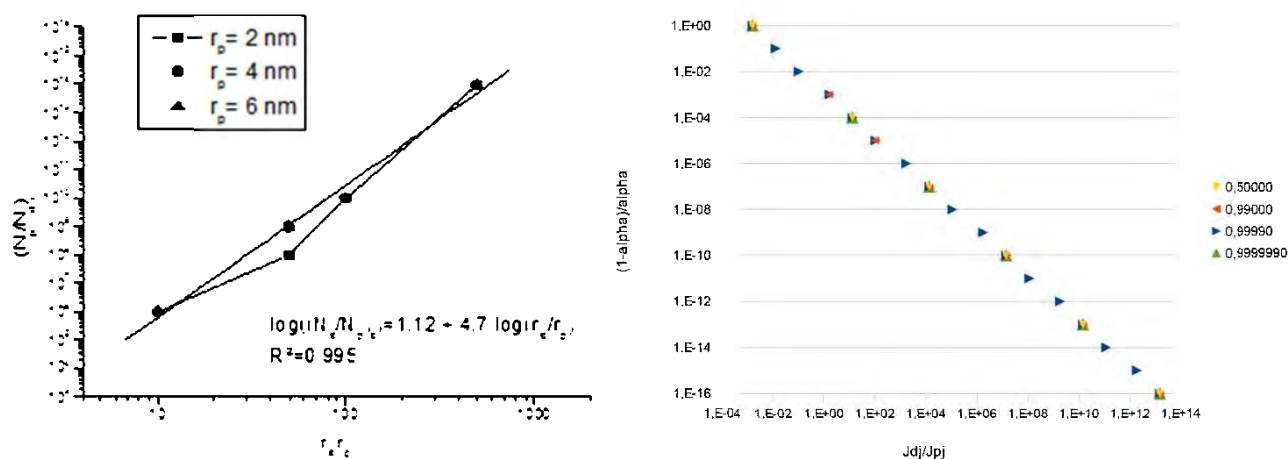


Figure 44: Relation théorique entre la proportion de défaut, la taille relative des défauts et l'impact sur les performances des membranes.

A gauche: Relation entre le rapport critique densité de bons pores/ densité de défauts et le rapport des rayons des défauts sur celui des bons pores pour que le seuil de coupure varie de 1%.

A droite: Modèle générique donnant la relation entre le rapport de fraction de surface défectueuse sur la fraction de surface sélective et le rapport des flux des surfaces défectueuses et sélectives pour différentes sélectivités de la partie défectueuse S_p . Le critère d'impact est que la sélectivité totale s'écarte de plus de 0,1% de la sélectivité de la partie sélective. Ici, $S_d=0,00001$ et $S_p=0,5 - 0,99 - 0,9999 - 0,999999$.

Cette équation est tracée sur la Figure 44 de droite pour un écart de 0,1% entre la sélectivité totale et la sélectivité maximal S_d . Une courbe unique est obtenue quel que soit la sélectivité S_p de la partie défectueuse et une relation unique entre le rapport de surface non sélective/surface sélective (en ordonnée) et le rapport du flux passant dans la partie défectueuse et du flux passant dans la sélective (en abscisse). En dessous de la courbe, l'impact des défauts est plus faible que 0,1%, au-dessus l'impact est plus fort que 0,1%. On retrouve ici l'impossibilité de séparer la taille des défauts (rapport des fractions de surface) et la fraction de surface défectueuse (i.e. densité de défauts) des flux relatifs passant par cette même partie (i.e. taille relative des défauts).

La Figure 45 montre la sélectivité totale de la membrane S_T en fonction du rapport $\frac{(1-a)}{a} \cdot \frac{J_d^j}{J_p^j}$. Ce rapport peut être lu comme étant le rapport entre la fraction de débit de perméat non épuré (ayant traversé la partie défectueuse) sur la fraction de débit de perméat épuré (ayant traversé la partie sélective). Trois parties compose cette courbe:

-Pour la partie de gauche, la sélectivité St ne varie pas avec l'augmentation de débit de perméat passant par la partie défectueuse. La sélectivité de la membrane est égale à celle de la partie sélective, les défauts n'ont pas d'impact.

-La partie centrale montre une variation important de la sélectivité lors que le débit de perméat non épuré augmente. Les défauts ont beaucoup d'impact.

-La partie de droite montre que la sélectivité de la membrane est égale à celle de la partie défectueuse et que la sélectivité est indépendante du débit de perméat non épuré. La partie sélective n'a aucune influence.

Cette courbe nous indique que :

- la sélectivité de la membrane sélective n'est pas affectée tant que le débit de perméat non épuré est inférieur à environ 1% du débit de perméat épuré.
- les parties à sélectivité constante sont deux membranes différentes.

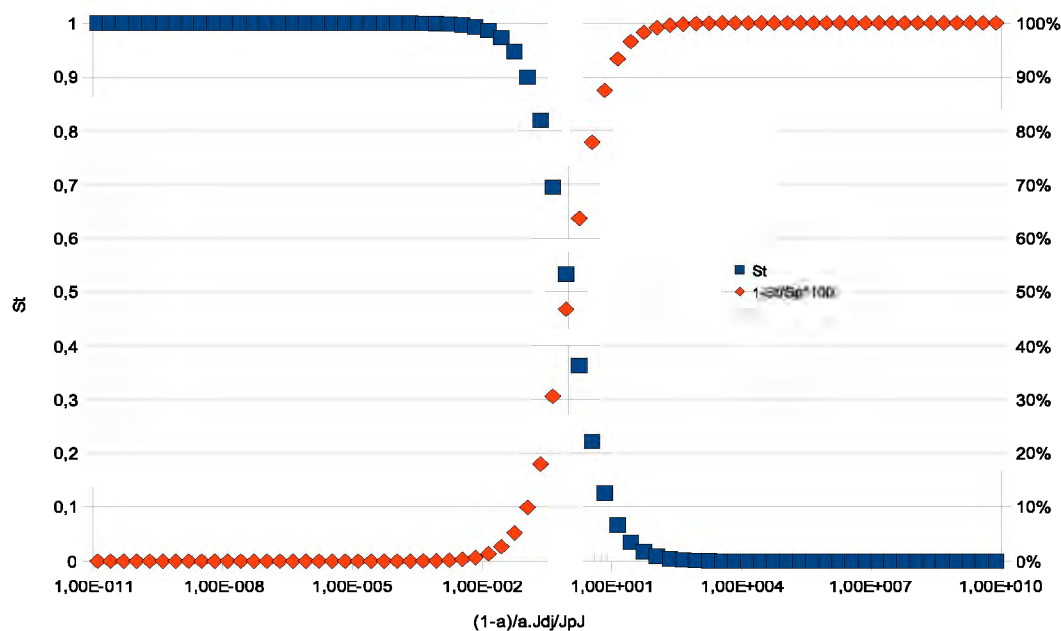


Figure 45:Modèle générique donnant la sélectivité en bleu de la membrane composé d'une fraction a de surface sélective (Flux J_p , Sélectivité $St=0,9999$) et d'une fraction de défectueuse (Flux J_d , $Sd=0,00001$).

Expérimentalement, lors de la fabrication d'une membrane ou du test de l'intégrité d'une membrane, il ne sera pas possible de distinguer une membrane sans défaut d'une membrane défectueuse présentant moins de 1% de flux défectueux. Le fabricant de membrane pourra considérer sa membrane comme sans défaut sur un test de sélectivité¹⁸³...alors qu'elle n'est

¹⁸³ Les fabricants utilisent donc des tests d'intégrité

pas intègre. On imagine les problèmes sanitaires potentiels si les virus et bactéries passent par les défauts d'une membrane sans défaut non intègre.

Les conséquences pour celui qui élabore des membranes peuvent se traduire par la question suivante:

Comment être sûr d'avoir fabriqué la membrane idéale¹⁸⁴?

Il n'y a pas de méthode unique permettant de répondre à cette question. Une réponse approchée est actuellement trouvée par l'analyse de différentes méthodes de caractérisation en couplant par exemple une mesure de la sélectivité, à un point de bulle et un cliché MEB. La première mesure donnera la sélectivité globale, le deuxième une idée de la taille du plus gros pore et la troisième une idée de l'état de surface de la membrane.

Une analyse systématique des différentes méthodes de caractérisation en fonction de leur limite de détection est à faire pour déterminer les méthodes les plus performantes.

VII.1.2. Contacteurs membranaires

Les contacteurs membranaires G/L ou L/L sont souvent mis en avant dans la bibliographie comme étant une technologie d'avenir pour transférer un soluté d'une phase dans une autre avec de nombreux atouts, notamment une grande aire interfaciale indépendante des débits, et la possibilité d'intensifier les procédés¹³⁵. Cette technologie intègre le concept de mise en contact/séparation des fluides en une étape puisque les fluides ne sont jamais mélangés contrairement aux colonnes équivalentes où les zones de contact et séparations sont clairement identifiées. Certains auteurs comme Pr. Drioli suggèrent que l'introduction de ces procédés membranaires dans l'industrie, notamment chimique, permettra d'augmenter les performances des procédés et d'aller vers des usines plus vertes¹⁸⁵.

L'analyse, a priori non exhaustive, des sociétés proposant la technologie contacteur membranaire à un niveau industriel montre le peu d'acteurs et que l'unique application est le contacteur G/L. Les contacteurs membranaires G/L industriels ont pour but l'absorption ou la désorption de gaz (O₂, N₂, CO₂) de fluides principalement aqueux (production d'eau ultrapure, boissons gazeuses), plus rarement de solvants ou d'huile. Peu de fabricants sont présents sur le marché qui semble dominé par un acteur principal, Liquicell, au vu de la bibliographie scientifique.

Citons:

- Membrana GmbH¹⁸⁶ (De) et Liquicell¹⁸⁷ (USA) qui produit des membranes fibres creuses poreuses en PP et PMP et modules pour l'oxygénation/désoxygénation, la dissolution d'azote,

¹⁸⁴ Membrane idéale: membrane que l'on souhaitait fabriquer.

¹⁸⁵ Drioli, E.; Stankiewicz, A.I.; Macedonio, F., Membrane engineering in process intensification-An overview. Journal Of Membrane Science (2011) 380 (1-2) 1-8

¹⁸⁶ <http://www.membrana.com/index.phtml> mars 2012

la carbonatation/décarbonatation, ou l'élimination de l'ammoniac pour le traitement de fluides aqueux.

- Entegris¹⁸⁸ (USA) ou Compact membrane system¹⁸⁹ (USA) proposent des contacteurs à base de membranes de polymère fluoré (en PFA¹⁹⁰) pour la sorption/désorption de gaz de liquides.

- Kvaerner Process Systems (Norvège) et W. L. Gore & Associates (USA)¹⁹¹ ont produit et testé à un niveau industriel un contacteur gas/liquide pour le captage du CO₂. Les membranes produites par Gore sont à base de membrane poreuse en PTFE étiré.

-Markel¹⁹² (USA) produit des membranes en PTFE pour des applications variées comme la filtration membranaire, la distillation membranaire ou la sorption/désorption de gaz au sein d'un liquide.

Les limitations relevées¹⁹³ sont principalement liées au maintien de l'interface entre les fluides, en particulier sur une longue durée. La pression de Laplace qui régit la pression de percée est fixée par trois paramètres: le rayon des plus gros pores, la tension interfaciale entre les deux phases et l'angle de contact entre l'interface et la surface du pore.

Lors de l'utilisation d'une membrane, la taille des pores (sauf vieillissement lié au milieu) n'évolue pas. Pour le fabricant de membrane, il s'agit de produire une membrane de grande porosité en évitant les défauts.

La tension interfaciale limite clairement les types de fluides pouvant être traités par cette technologie. Ainsi, les fluides contenant des molécules tensioactives peuvent avoir des tensions interfaciales très faibles rendant l'interface instable même en présence de surfaces perfluorées¹⁹⁴. L'utilisation d'une membrane composite à couche dense semble être une solution adéquate. Nous avons montré que c'était efficace dans le cas d'une absorption G/L. Est-ce aussi performant lors d'une extraction L/L?

Une autre solution pourrait être d'élaborer une membrane en polymère perfluoré avec des pores d'une dizaine de nanomètres de diamètre dotée d'une grande porosité. Ce type de membrane n'existe pas à l'heure actuelle ni même le procédé permettant de produire des polymères perfluorés poreux.

¹⁸⁷ <http://www.liqui-cel.com/> mars 2012

¹⁸⁸ http://www.entegris.com/ProductGroup_catpHasor_II_MB_divFluid_grppHasorII_membrane_contactor_linepHasorII_Membrane_contactor.aspx mars 2012

¹⁸⁹ <http://www.compactmembrane.com/Products.html> mars 2012

¹⁹⁰ Perfluoroalkoxy

¹⁹¹ Herzog, H. and O. Falk-Pedersen, (2000) "The Kvaerner Membrane Contactor: Lessons from a Case Study in How to Reduce Capture Costs," presented at the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia, August 13 - August 16

¹⁹² <http://www.markelcorporation.com/porous-ptfe-membranes/working-with-markel.html> mars 2012

¹⁹³ Perçues à la lecture de la bibliographie, à l'écoute d'utilisateurs demandeurs de nouveaux modules ou au cours d'expériences.

¹⁹⁴ Aurélie DUPUY A. Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes (2010) Doctorat ParisTech

L'adsorption de composés au cours du temps peut conduire à une modification de l'angle de contact ou à un colmatage¹⁹⁵ qui conduisent à une baisse des flux ou au passage d'un fluide au travers de la membrane. Des surfaces non adsorbantes sont donc à rechercher.

Les applications réelles portent sur des fluides "propres" ne contenant pas d'objets en suspensions. Le traitement des vins au cours de leur fabrication, ou des jus de fruit, est effectué après une filtration éliminant bactéries, lie ou pulpe. La demande pour traiter les mêmes fluides non filtrés est présente. En présence d'objets en suspension, l'encrassage des modules se produit et, selon le cas, augmente les pertes de charges dans les modules ou crée des chemins préférentiels conduisant à une baisse des flux transférés¹⁹⁶. Le développement de modules moins compacts permettant le passage des objets doit être envisagé. Cependant, ces modules perdraient l'avantage lié à la compacité des fibres creuses.

Le contrôle du transfert de gaz dans des applications biotechnologiques peut se faire via des contacteurs membranaires. Nous avons étudié ce type d'application dans la thèse de C. Picard avec les biofilms sur membrane et montré que, dans ce cas, une membrane à peau dense est pertinente car le biofilm contrôle le transfert. A l'inverse, les applications développées par D. Lecouturier¹⁹⁷ imposent de ne pas former des biofilms sur membrane tout en transférant de l'oxygène. Des membranes défavorisant l'attache des cellules sont alors recherchées. Selon le cas, l'adhérence est recherchée ou non.

Enfin, de longues durées de vie des matériaux au contact de solvants organiques, de solutions de captage basiques ou acides, de suspension bactérienne ou portés à des températures hautes lors, par exemple, des étapes de désorption sont requises. Cela nécessite d'étudier le vieillissement des matériaux afin d'identifier les processus mis en jeu puis de développer des membranes plus résistantes. Si les applications alimentaires ne peuvent contenir des molécules susceptibles d'être relarguées, nous pouvons noter que certaines applications le peuvent comme par exemple lors du captage du CO₂. Nous retrouvons là une problématique similaire aux membranes utilisées en filtration

¹⁹⁵ Ducruet J. Gestion exacte des gaz dissous au conditionnement des vins par contacteur membranaire. Expérience suisse, Séminaire WINETech (2011) Cité de la vigne et du vin INRA - Gruissan

¹⁹⁶ Selon notre expérience, une chute de flux d'un facteur dix a été observé sur une eau naturelle. Projet DGA.

¹⁹⁷ Coutte F., Lecouturier D., Yahia S. A., Leclère V., Béchet M., Jacques P., Dhulster P., Production of surfactin and fengycin by *Bacillus subtilis* in a bubbleless membrane bioreactor. *Applied microbiology and biotechnology*. (2010); 87(2):499-507.

VII.2. Analyse de la situation et suggestions: Evolution des procédés d'élaboration ou nouvelles voies?

Face aux besoins relevés et aux suggestions, nous pouvons faire correspondre les procédés d'élaboration de membranes organiques.

Quelles sont les améliorations à apporter?

Quels sont les verrous à lever pour pouvoir répondre aux besoins affichés?

Quels nouveaux procédés reste-t-il à inventer?

Les membranes devront être plus résistantes chimiquement, également thermiquement pour certains procédés. Elles devront présenter des porosités surfaciques plus grandes tout en ayant ne présentant pas de défauts¹⁹⁸. Les aspects adhésion / non adhésion seront pris en compte tout comme la tortuosité et la connectivité des pores.

Sous-entendu par les questions, deux types de procédés: ceux existants à améliorer et ceux à inventer, novateurs.

VII.2.1. Inversion de phase

Ce procédé est étudié depuis les années soixante. Beaucoup d'études ont été menées et publiées. Les phénomènes mis en jeu sont connus, peut être incomplètement. Ils apparaissent interdépendants et la modification d'un paramètre opératoire agit sur plusieurs phénomènes simultanément rendant l'analyse des résultats problématique. Des modélisations et simulations existent mais aucune n'a réussi à reproduire l'ensemble des processus conduisant à la fabrication d'une membrane. Les simulations de transfert de matière sont faites sur un milieu homogène et sont, de ce fait, valables avant le déclenchement de l'inversion de phase. Des simulations plus poussées incluent un mécanisme de décomposition spinodale¹⁹⁹. La lecture de la bibliographie montre également qu'il n'existe pas de méthodes décrivant le cheminement à suivre pour produire une membrane correspondant à un cahier des charges, ni même de critères de choix. De fait, l'élaboration de membranes par inversion de phase repose sur un savoir-faire déjà évoqué. L'obtention d'une membrane repose alors sur une approche par essais et erreurs guidée par le savoir-faire...

Comment l'ingénieur peut-il répondre aux questions suivantes ? :

- quels sont les paramètres opératoires à choisir pour élaborer une membrane à partir de tel ou tel polymère?

¹⁹⁸ Tout du moins, une distribution de taille de pore relativement resserré sans gros pore.

¹⁹⁹ Deux mécanismes sont impliqués dans la séparation de phase: La nucléation croissance, dotée d'une cinétique lente qui intervient lorsque le système est métastable et la décomposition spinodale, dotée d'une cinétique très rapide, qui intervient lorsque que le système est instable

- quelle doit être la formulation du collodion initial pour atteindre le cahier des charges?
- quel est le rôle des additifs (porogènes)?
- comment obtenir une structure mousseuse sans macrovide?
- est-il possible seulement d'atteindre le cahier des charges?
- ...

De nombreuses questions apparaissent pour l'ingénieur: le choix de la masse molaire du polymère dont on souhaite faire une membrane, du solvant, des agents porogènes, du non solvant²⁰⁰, les concentrations... Le nombre de possibilités est sinon infini, du moins particulièrement grand... finalement, trouver la bonne membrane peut prendre 6 mois ou quelques années... Les limites ne sont pas connues.

De manière évidente, il apparaît nécessaire de développer une approche permettant à l'ingénieur de faire des choix rationnels, de limiter le nombre d'essais et d'orienter les essais ou de fermer les voies. La Figure 46 reprend très schématiquement les différents phénomènes, relevés dans la bibliographie, impliqués dans l'élaboration de fibre creuse. Apparaissent également des questions auxquelles le chercheur devra répondre pour identifier les temps et nombres caractéristiques liés aux phénomènes mis en jeu ou définir des expériences simples permettant de quantifier l'impact des phénomènes.

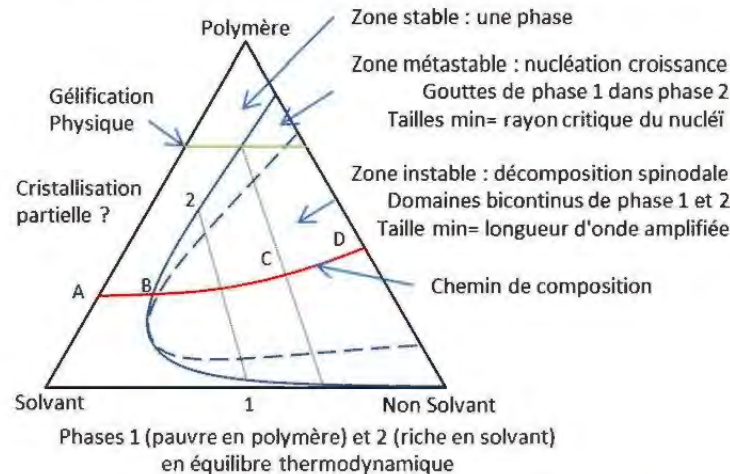
Par exemple, l'expérience de Li et al.²⁰¹ permet de définir une épaisseur maximale de membrane à partir de laquelle apparaissent des macrovides. Cette épaisseur peut être utilisée pour discriminer les formulations lorsque la formation d'une structure mousseuse est souhaitée.

²⁰⁰ Souvent l'eau, non solvant de choix pour des applications liées au traitement de l'eau.

²⁰¹ D. Li, T.-S. Chung, J. Rend, R. Wang, Thickness Dependence of Macrovoid Evolution in Wet Phase-Inversion Asymmetric Membranes, Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 1553-1556. L'expérience consiste en l'élaboration d'une membrane plane à partir d'un collodion dont l'épaisseur varie relativement linéairement selon la largeur.

Fabrication membrane:

- Mise en forme du collodion
- Echange de matière par diffusion
- Séparation de phase liquide / liquide
- Coalescence / Gélification physique: compétition
- Obtention de la membrane



Séparation de phase L/L à partir de B :

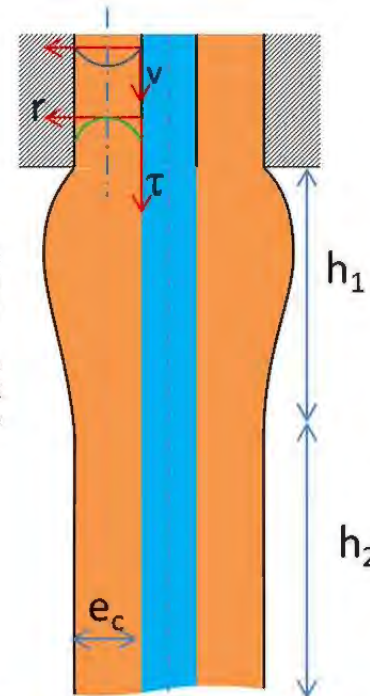
- taille initiale de la phase 1 pauvre en polymère:
→ Taille minimal des pores (sélectivité)?
- densité des domaines de phase 1 pauvre en polymère
→ densité des pores (perméabilité) ?

→ Reliés au mécanisme de la séparation:
→ aspects cinétique et thermodynamique

Coalescence (de B à C) des domaines de la phase 1 :

- Connexion des domaines
→ Formation du réseau poreux 3D mousseux
→ Formation des macrovides et défauts.
- temps caractéristique
→ à comparer avec un temps de diffusionnel atteindre la gélification de la phase 2 (en C)
→ rôle de la rhéologie: visco-élasticité, plasticité
→ rôle de la tension interfaciale

Gélification ou blocage de la coalescence par augmentation de la viscosité ?



Filière et extrusion:

- Géométrie
- Profils de vitesse et de contrainte
- Propriétés rhéologiques

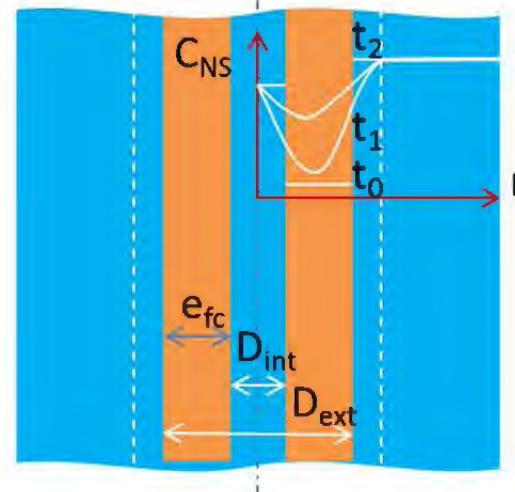
Visco-élasticité → effet Weissenberger / swell dying
→ relaxation des contraintes → h_1 ?
→ position de h_1 par rapport à l'air gap ($h_1 + h_2$)
→ Influence sur l'épaisseur e_c du tube de collodion?

Cisaillement → orientation des chaînes
→ hors équilibre thermodynamique
→ Temps de relaxation ?

Epaisseur e_c du tube de collodion

- Conditions de rupture du tube de collodion?
- Influence du rapport:
→ des débits
→ du rapport des vitesses d'extrusion et de filage

Collodion puis membrane
Non solvant (NS)



Transfert de matière par diffusion en régime transitoire :

- Conditions différentes à l'intérieur et à l'extérieur
→ diffusion finie et semi-infinie
→ peaux et structures asymétriques différentes
- Rôle de la couche limite vs vitesse fibre? Où est la résistance au transfert de matière?
→ Relié à l'épaisseur du tube de collodion
→ Lien entre le rapport des diamètres et les structures finales?
- Permet la séparation de phase et la croissance des domaines de phase 1 pauvre en polymère?

Propriétés initialement mesurables (μ , γ , D , géométrie, ...)

→ nombres et temps caractéristiques permettant d'orienter le formulateur ?

Figure 46: Vers un système expert de la fabrication de membrane: comment orienter la formulation?

Un autre exemple dont les aspects sont peu étudiés ou présentés concerne la coalescence des phases pauvres en polymère et le lien avec les propriétés physicochimiques de l'interface L/L. Les observations²⁰² faites par videomicroscopie lors du post doc de J. Mendret montrent que la coalescence est impliquée dans l'élaboration des structures, au moins à une échelle supérieure au micromètre. L'exploitation de la videomicroscopie permettrait d'étudier la coalescence lors de l'inversion de phase et de remonter à des grandeurs quantifiables. A ce titre, les travaux²⁰³, utilisant la videomicroscopie, menés par C. Verdier au Laboratoire de Rhéologie à Grenoble sont intéressants: ils montrent que le temps t_c mis par deux gouttes pour coalescer est relié aux propriétés physico chimiques des phases et de l'interface via l'équation suivante:

$$\frac{\sigma t_c}{\mu_1 R} \equiv \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{-1}$$

ou μ_1 et μ_2 sont les viscosités, respectivement, des phases dispersées et continues

σ est la tension interfaciale

R le rayon des gouttes

Le temps de coalescence dépend alors du rapport viscosité de la phase riche en polymère sur la tension interfaciale. Ces deux paramètres sont influençables par l'ajout d'additifs tels que le chlorure de lithium ou la PVP. Deux additifs, appelés porogènes, dont le rôle exact est mal connu. D'autres études font intervenir la visco-élasticité avec un impact plus ou moins important sur le temp de coagulations suivant les cas considérés^{204, 205}. Ce temps de coagulation sera à comparer à un temps expérimental qui pourrait être le temps "diffusionnel" mis pour aller de B vers C, c'est-à-dire pour gélifier (Figure 46). La réalisation de mesures fiables passe par la génération des phases riches et pauvres en polymère lors d'un équilibre thermodynamique à une température donnée. Ces phases peuvent ensuite prélevées pour réaliser des expériences de coalescence ou des mesures de propriétés interfaciales.

Un autre aspect important est de comprendre l'origine de la distribution de tailles de pores de la partie sélective. Celle-ci fixe la sélectivité des membranes et la perméabilité. De nombreuses questions émergent: Quelle est la taille minimale accessible? D'où viennent les défauts constatés? Quels sont les paramètres qui déterminent la densité de pore? Comment est fixée la densité de pores et, par conséquence, est-il possible d'atteindre des porosités de surface envisagés précédemment pour les membranes à haut flux?

²⁰² Ces expériences ne sont pas nouvelles en soi.

²⁰³ C. Verdier, The influence of the viscosity ratio on polymer droplet collision in quiescent blends Polymer, 42, 16, 6999–7007 (2001)

²⁰⁴ C. Bellehumeur, M. Kontopoulou, J. Vlachopoulos, The role of viscoelasticity in polymer sintering, Rheol Acta 37:270–278 (1998)

²⁰⁵ W. Du, L. Douadji, M. Delmotte, P. Mazabraud, A. Tcharkhtchi Modélisation du mécanisme de coalescence des grains de polymère. Congrès Français de Thermique, SFT 2007, Ile des Embiez, 29 mai - 1 juin 2007

Ces questions sont liées aux mécanismes de séparation de phase mis en jeu: nucléation/croissance ou décomposition spinodale. La taille minimale des domaines pauvres en polymère est fixée par le rayon critique de nucléation ou longueur d'onde des fluctuations de concentration. Une première approche à partir de données de la bibliographie conduit à des tailles de l'ordre du nanomètre pour la nucléation/croissance et de l'ordre de la centaine de nanomètres pour la décomposition spinodale. Le premier chiffre est bien en accord avec les observations faites sur les membranes tandis que le deuxième s'en éloigne fortement alors que ce mécanisme est mis en avant pour décrire la formation de membrane...

La question portant sur les défauts comporte deux volets:

- Détecter et quantifier les défauts puis ou
- Comprendre l'origine des défauts²⁰⁶.

Le premier volet est un problème de caractérisation. Les travaux menés par C. Causserand et le modèle présenté Figure 44 et Figure 45 montrent la difficulté de les détecter et de les quantifier. Ils n'existent pas actuellement de méthodes fiables et statistiquement représentatives permettant de quantifier les défauts. Les idées manquent actuellement...

L'origine des défauts peut être intrinsèquement liée aux processus thermodynamiques ou physico-chimiques impliqués lors de la formation ou résulter d'une dégradation de la surface sélective lors de la production de la membrane²⁰⁷. Les processus élémentaires génèrent-ils initialement une distribution de taille comportant des défauts ou les défauts naissent-ils après coalescence à partir d'une distribution de taille fine? A partir de quel moment, la partie sélective devient-elle suffisamment robuste pour résister aux contraintes inhérentes au procédé (poules, tension, ...)?

L'identification des temps et nombres caractéristiques permettrait d'aller vers la mise en place de méthodes de développement ou de caractérisation plus pertinentes. Cependant, les domaines couverts sont importants et des collaborations avec des spécialistes de chaque domaine est à envisager. Ainsi, l'impact de la rhéologie pourrait être abordé dans un premier temps en collaboration avec Dominique Anne-Achard (IMFT Toulouse) dans le cadre de la fédération Fermat. Les travaux de Jacques Verdier incitent aussi à prendre contact.

²⁰⁶ Un défaut étant un pore anormalement gros par rapport à la moyenne engendrant une baisse de sélectivité. Cette notion dépend donc du critère pris pour la sélectivité donc du domaine d'application.

²⁰⁷ Pearce¹⁷¹ suggère différentes sources. Parmi elles, la présence de particules dans la solution de polymère ou introduite lors de la fabrication ou la manipulation des fibres est citée comme points d'initiation de défaillance.

Les mécanismes de changement de phase peuvent être étudiés en collaboration avec les chercheurs du laboratoire Laplace, S. Blanco et R. Fournier à l'UPS dont les recherches sont liées aux changements de phase. En interne, le groupe travaillant sur la cristallisation étudie également ces phénomènes de changement de phase. Leur approche à l'aide de microsystèmes dans lesquels la cristallisation se déroule me semble très intéressante. Le paramètre temps est transformé en longueur du fait des écoulements diphasiques mis en œuvre. Alors que le temps expérimental de la formation de membrane est souvent trop court pour pouvoir observer lors de l'inversion de phase²⁰⁸, la combinaison d'un microsystème et de systèmes optiques (microscopie, diffusion de la lumière) permettrait de décorréler le temps expérimental du temps de l'expérimentateur. Ainsi, les grandeurs comme la taille des objets ou la coalescence pourraient être étudiées beaucoup plus aisément. Un travail d'adaptation sera à faire.

Le cheminement entre la définition des temps et nombres caractéristiques et la mise au point de nouvelles méthodes sera long, riche d'interactions et de surprises. L'expérience acquise permettra également de rebondir dans d'autres domaines d'application tels que le support pour cellules souches⁸⁰.

VII.2.2. Modification de surface.

Si les techniques de modifications de surfaces membranaires sont présentées dans la bibliographie, peu de chercheurs²⁰⁹ s'intéressent aux procédés d'élaboration en particulier en continu.

La réalisation de couches minces de polymère est globalement maîtrisée. Cependant, un certain nombre de limitations sont observées expérimentalement sans que nous ayons des réponses adéquates. Une question simple telle que: "quelle est l'épaisseur minimale de polymère dense que l'on peut former?" n'a pas de réponse pour l'ingénieur.

D'un point de vue du transfert de matière, l'épaisseur minimale à atteindre est l'épaisseur pour laquelle la résistance au transfert de matière de la couche dense devient négligeable devant celle du support. Ainsi pour un composite TeflonAF®/ Oxyphan®, cette épaisseur est de l'ordre du micromètre ce que nous avons déjà atteint dans le cadre de l'ANR CICADI. Cette épaisseur est facilement obtenue pour un polymère très perméable.

Dans le cas de polymères peu perméables, souvent très sélectifs, il est nécessaire d'atteindre des épaisseurs plus fines. Lors du dépôt d'une solution de polymère, répondre à la question revient à considérer les problèmes de démouillage du film de solution en relation avec le séchage rapide: nos essais laissent apparaître des trous au milieu d'un film dense. Les films épais de PTMSP montrent une couche dense surmontée de "cratères". Ces cratères semblent indiquer une vaporisation sous forme de bulles qui se seraient figées. L'étude des mécanismes de formation de ces films permettraient d'optimiser les épaisseurs et la qualité des films.

²⁰⁸ Un film de collodion composé de polysulfone et NMP est coagulé en quelques secondes en présence d'eau.

²⁰⁹ Les chercheurs des industries membranaires ne sont pas pris en compte du fait de la confidentialité de leurs travaux.

Modifier une surface pour former une couche dense ou réduire la taille de pores, consiste à boucher ou à réduire les pores. En particulier, les plus difficiles à fermer sont les gros pores. Les performances des membranes greffées ou composites sont donc directement dépendantes de la qualité de la membrane support. La présence de défauts en quantité importante induit de piètres performances ou implique de former des couches épaisses. Définir une épaisseur limite de couche de polymère se fera probablement en relation avec la qualité du support. De manière évidente, travailler sur l'élaboration de supports de qualité améliorera les performances des composites. On retrouve là une perspective mentionnée dans le chapitre précédent.

La formation d'une couche mince, notamment par photogreffage, implique de gérer la pénétration des monomères, ou polymères, au sein de la structure poreuse. Cette pénétration se fait soit par capillarité si la membrane est sèche, soit par diffusion si les pores sont mouillés. Nous devons trouver une mise en œuvre du photogreffage permettant de maîtriser les profils de concentration et d'intensité UV à la surface de la fibre afin de produire des couches denses fines.

Deux voies ont donc été développées au laboratoire pour modifier des membranes: le dépôt de polymères et la photopolymérisation. Quels intérêts? Quelles différences?

Les deux techniques ne permettent pas de former des couches de polymères identiques:

- Le dépôt de polymères nécessite que le polymère soit soluble dans un solvant quel que soit le type de réaction ayant permis de le produire tandis que le photogreffage permet de former des polymères réticulés à la surface de membrane mais seuls les monomères polymérisables par polymérisation radicalaires sont utilisables.
- L'adhésion de la couche de polymère se fait via les interactions de van der Waals pour les polymères déposés tandis qu'elle se fait via des liaisons covalentes, bien plus fortes, dans le cas de la photopolymérisation.
- Les couches denses sans défauts les plus fines sont obtenues jusqu'à présent par dépôts.

Les deux techniques présentent des avantages et inconvénients. Pour le dépôt, la limitation est l'adhésion de la couche de polymère qui implique d'utiliser quasi exclusivement la membrane dans un sens: Les hautes pressions sont appliquées sur la couche déposée afin d'éviter son décollement. Pour le photogreffage, les couches sont fermement attachées mais épaisses... Les travaux devront s'orienter dans ce sens: étudier l'adhésion des couches déposées et trouver des voies d'amélioration pour l'une, réaliser des couches fines pour l'autre.

Les membranes composites élaborées dans le cadre de l'ANR CICADI ont montré des performances aux transferts de matière égales ou supérieures aux membranes poreuses notamment pour le maintien des performances dans le temps. Elles ont été appliquées aux échanges gaz liquide lors du captage du CO₂. Elles sont applicables à d'autres domaines, probablement avec le même succès. Le transfert de cette technologie vers l'industrie et la valorisation des membranes développées est envisagé à court terme avec des partenaires tels

que Ederna, Polymem ou d'autres encore. L'extension à des applications à d'autres fluides non aqueux est une perspective intéressante.

VII.2.3. Nouvelles voies, nouveaux procédés.

Les membranes en polymère ont vu leur succès se dérouler au contact de fluides aqueux: traitement de l'eau, du lait, du sang... des applications en conditions douces. Les filtrations et contacteurs membranaires sont applicables à d'autres fluides non aqueux. Néanmoins, la limite, pour les membranes en polymère, est un manque de stabilité en présence de solvants ou de températures trop hautes. Ainsi l'utilisation de membranes catalytiques est limitée à la mise en œuvre de réactions de réduction.

Les polymères résistants aux solvants ou à des attaques chimiques existent au travers des polymères perfluorés ou chlorofluorés. Parmi ceux-ci, le PvDf est le seul qui soit aisément soluble dans un solvant permettant ainsi la formation de membrane par inversion de phase. L'ETCFE²¹⁰, qui présente d'excellentes résistances chimiques, est soluble dans certains solvants à haute température. Des fibres creuses ont déjà été produites par la société Memcor²¹¹ par inversion de phase déclenché par changement de température (procédé TIPS). Ce serait de très bonnes membranes supports. L'étude et la production de ces membranes au laboratoire nécessiteront un investissement financier important. Les autres polymères fluorés ne sont solubles que dans des solvants perfluorés souvent à haute température. Les polymères fluorés sont donc très résistants mais très difficiles à mettre en œuvre une fois formés. Une voie à explorer, cependant coûteuse, serait d'élaborer des membranes fluorées à l'aide de solvants fluorés. Ceci pourrait être envisagé avec des partenaires industriels produisant ces polymères comme la société Arkema²¹².

Une voie possible serait de mettre en forme ces polymères directement sous forme de membrane. Fabriquer des polymères poreux est possible via l'utilisation du concept de templating, moulage. Il s'agit de polymériser des monomères autour d'une structure déjà existante: des émulsions concentrées pour former les polyHIPEs²¹³, cristaux colloïdaux, miroémulsion. Il s'agit d'une voie déjà abordée (se référer au chapitre IV.2) que je souhaiterais poursuivre sur le long terme avec des collaborations possibles avec des sociétés productrices de polymères telle qu'Arkema ou des laboratoires spécialisés dans les polymères fluorés, B. Ameduri (Institut Charles Gerhardt).

²¹⁰ Ethylene-Chlorotrifluoroethylene

²¹¹ H-J Müller, A new solvent resistant membrane based on ECTFE, Desalination 199 (2006) 191–192

²¹² Ceci n'implique pas qu'elles soient intéressées par cette proposition.

²¹³ HIPE high internal phase emulsion

VII.3. Des collaborations pour de nouvelles applications des membranes

Développer des membranes pour développer des membranes n'a pas beaucoup de sens. Certes, il est intéressant de développer des nouvelles techniques d'élaboration de polymères poreux mais le mot membrane fait référence à une ou des applications potentielles.

Les années passées m'ont montré qu'il était difficile de bien faire le développement des membranes (et du procédé associé) et l'étude du procédé utilisant ces membranes. Les ANR Cicadi et Amélie ont montré l'efficacité d'un travail mené en collaboration. La chaîne de compétences allant des matériaux à la simulation du procédé en passant par l'étude des performances de membrane permet d'adapter les membranes aux procédés étudiés mais aussi l'inverse. De l'interaction naît, si la nature le permet, une optimisation des procédés membranaires. Ainsi l'énoncé de besoins provenant de nouvelles rencontres est source de créativité et d'adaptation des membranes à un problème posé. Le développement de nouvelles membranes pourra faire l'objet de telles collaborations.

La connaissance des performances et limites des membranes, de leur procédé d'élaboration permet d'envisager de nouveaux procédés ou de répondre à l'aide nouveaux besoins. Il peut s'agir d'adapter les méthodes de fabrication pour produire, par exemple, des supports à cellules souches comme nous l'avons déjà fait. Un aspect intéressant est l'introduction des fibres creuses dans des microsystèmes permettant des séparations et/ou des réactions.

Les discussions, que j'ai pu avoir avec L. Prat ou P. Bacchin au LGC, montrent que les fibres creuses ont un potentiel d'utilisation comme microséparateur et/ou microréacteur. Elles ont des tailles adaptés de l'ordre du mm ou moins, ont été développées pour des contacteurs G/L ou L/L ou pour la catalyse^{214, 97}. Le LGC possède les compétences permettant d'introduire les fibres creuses dans des microsystèmes en tant que séparateur G/L par l'utilisation des fibres creuses composites développées dans le cadre de l'ANR Cicadi ou en tant que réacteur catalytique en utilisant les fibres creuses développées par JF Lahite. Des microréacteurs d'hydrogénations pourraient être rapidement développés et étudiés en interne au LGC, du moins dans un premier temps. Je pense également à P. Bacchin qui souhaiterait élaborer une membrane de filtration directement au sein d'un microsystème... des portes sont à ouvrir.

²¹⁴ F.R. García-García, M.A. Rahmana, I.D. González-Jiménez, K. Li, Catalytic hollow fibre membrane micro-reactor: High purity H₂ production by WGS reaction, *Catalysis Today* 171 (2011) 281–289

VII.4. Perspectives conclusives

Les chapitres précédents ont abordé mes expériences passées sur l'élaboration de membranes et sur l'étude des procédés membranaires associés. Ce chapitre a montré le regard que je portais sur les besoins et limites des procédés membranaires étudiés ainsi que sur les voies d'élaboration de membranes. Des pistes d'avenir ont été évoquées pour répondre aux besoins ou pour franchir certaines limitations. Le bilan est assez large et il m'est nécessaire de synthétiser les différentes pistes évoquées.

Je vois la fibre creuse composite, tel que obtenue lors de l'ANR CICADI, comme représentative de la complexité de ce type de matériaux. Pour être performante et pour repousser les limites connues des contacteurs membranaires en terme de pression de percée, l'ingénieur doit être capable de produire une fibre support performante et de former des couches fines, fonctionnelles et solidement fixées. La nécessité de produire une membrane support performante implique d'être capable de produire une membrane de micro ou d'ultrafiltration²¹⁵ performante: les procédés contacteurs membranaires et filtration membranaire sont donc concernés.

A court terme, il me semble important de valoriser par un transfert vers l'industrie, la membrane composite à base de Teflon AF® et d'Oxyphan®²¹⁶. Ce transfert serait un aboutissement des recherches menées sur la modification de membrane. En effet, nous avons produit un matériau dans des conditions semi-industrielles, matériau dont les applications sont directes. Le transfert est donc simple. Ensuite, compte tenu des performances, il apparaît que, du point de vue du transfert de matière⁶⁸, cette membrane est optimisée pour les contacteurs à membrane; les améliorations seront mineures. La création de la SATT²¹⁷ (Société d'Accélération du Transfert de Technologie) en 2012 devrait favoriser cette démarche de valorisation par la recherche d'utilisateurs des contacteurs membranaires et de fabricants de membranes. Au niveau du laboratoire, le point à améliorer pour renforcer la robustesse de ce composite est l'adhésion de la couche de Téflon AF sur la membrane: l'inversion de la pression transmembranaire pouvant conduire au décollement de la couche.

La formation de couches denses fonctionnalisées par photogreffage ou par dépôt se poursuivra à court et moyen terme. Les actions déjà engagées au travers du projet Foam2 et de l'activité grandissante, sur les fibres creuses catalytiques, portée par mon collègue JF Lahitte impliquent d'améliorer la robustesse et la résistance au vieillissement des couches denses dans lesquelles les nanoparticules de catalyseur sont piégées. C'est une activité qui peut se développer en parallèle de projets dont le but, en soi, n'est pas l'étude du photogreffage ou du dépôt mais la réalisation de membranes composites fonctionnalisées. Par exemple, nous pourrions, de manière plus opportuniste, travailler sur la formation de couches minces à matrice mixte.

²¹⁵ L'utilisation de membrane d'UF ou de MF cache le fait qu'il s'agit toujours d'une membrane poreuse symétrique ou non mais indique une utilisation du matériau.

²¹⁶ Cette membrane commerciale est de bonne qualité avec une faible variation de ses performances. Elle est un support bien adapté au dépôt.

²¹⁷ <http://www.univ-toulouse.fr/recherche/valorisation/satt-toulouse-tech-transfer-0>

La réalisation d'une fibre creuse support résistante chimiquement²¹⁸ ou d'une fibre creuse sans défaut est un objectif de moyen terme:

- d'une part, il existe des membranes commerciales²¹⁹ suffisamment adaptées à l'élaboration de fibres creuses composites utilisables dans différentes études.
- d'autre part, il faut au préalable définir les caractérisations et méthodes nécessaires à la validation d'une membrane sans défaut.

Enfin, les différentes questions soulevées pour l'inversion de phase couvrent un large domaine scientifique. Elles vont des mécanismes de coalescence aux mécanismes de séparation des phases. Les collaborations seront donc multiples avec des partenaires différents pour chaque domaine. Ainsi, des premiers contacts ont été pris, au cours de la rédaction de ce texte, avec Dominique Anne-Achard (IMFT) pour étudier la rhéologie des collodions, aller vers l'étude de la coalescence et définir les temps caractéristiques représentatifs du phénomène. Les discussions que j'ai pu avoir avec les chercheurs du laboratoire Laplace (S. Blanco, R. Fournier) sur la décomposition spinodale ou avec P. Bacchin et S. Teychene du LGC sont à reprendre. En particulier, l'étude de l'inversion de phase dans des microsystèmes est à entreprendre de manière pragmatique par de courtes études (stages) permettant de définir les conditions d'études. En effet, des problèmes techniques sont à éviter: la gélification de collodion au sein des microsystèmes ou la compatibilité des matériaux avec les solvants utilisés. L'utilisation d'un laser et des capteurs (appareil photonumérique, webcam ou caméra) permettra de faire une première approche, à faible budget, du couplage microsysteme / diffusion de la lumière. La diffusion de la lumière permettant d'atteindre des informations sur la taille des objets ou leur dynamique sans perturber le système étudié. De ces premières expériences permettra de mettre en évidence les voies et techniques à privilégier avant de proposer un, ou des, sujet(s) de thèse. Il s'agit donc d'un projet à moyen terme.

J'ai évoqué l'élaboration de fibres creuses en ETCFE qui me paraissent adéquates pour des applications en milieu organique ou pour des applications en catalyse. La limitation est clairement une question financière. Le pilote nécessaire, qui doit intégrer des sécurités²²⁰ importantes, est chiffré à 250 k€. L'investissement est conséquent et nécessiterait un projet de grande ampleur pouvant être une retombée des efforts de valorisation des membranes composites.

Le développement de nouvelles voies permettant de produire des membranes perfluorées est clairement un objectif de moyen ou long terme. Les premières étapes ont été abordées lors du post-doc de J. Escudero et la polymérisation des monomères fluorés pose a priori des

²¹⁸ E. Favre indique clairement qu'une des limitations des contacteurs à membrane est la résistance de la membrane vis-à-vis des milieux opératoires. Favre E.; Svendsen H. F Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption processes. *Journal Of Membrane Science* (2012) 407, 1-7.

²¹⁹ Je pense aux fibres Oxyphan, Oxyplus et MicroPES produites par la société Membrana®.

²²⁰ Le procédé TIPS nécessite de travailler avec des solvants à haute température avec des risques d'inflammations ou d'émissions de vapeurs potentiellement nocives.

problèmes techniques²²¹ ainsi que scientifiques. Deux échelles de temps peuvent être annoncées. A court terme, il s'agit de reprendre les expériences menées, sur des polymères non fluorés, par J. Escudero afin de caractériser finement les émulsions étudiées et les matériaux fabriqués par diffusion de neutron et d'acquérir des connaissances. Ce travail peut se faire dans le cadre d'une thèse en collaboration avec les chercheurs du LLB à Saclay, comme F. Boué qui avait accompagné nos premiers essais. A plus long terme, des collaborations doivent être nouées avec B. Ameduri (Laboratoire de chimie macromoléculaire) et, potentiellement avec la société Arkema²²², pour aller vers les polymères fluorés. Les verrous sont d'ordres technique et scientifique. D'une part, les monomères fluorés sont gazeux à la pression atmosphérique ce qui nécessite un savoir-faire particulier pour mettre en œuvre les polymérisations, d'autre part, l'élaboration de microémulsions nécessitera probablement la synthèse de tensioactifs fluorés éventuellement polymérisable. De manière évidente, il est nécessaire de se rapprocher des compétences du Laboratoire de chimie macromoléculaire est nécessaire. De toute évidence, le chemin est loin et risqué mais il me paraît nécessaire pour élargir le champ d'applications des membranes fibres creuses.

²²¹ Les monomères fluorés sont souvent gazeux à la pression atmosphérique et se condensent à très basse température.

²²² Cette société productrice de polymères fluorés pourrait être intéressée. Il est cependant nécessaire que la production de membranes fluorées soit en adéquation avec leur activité qui est centrée sur la production de produits bruts.

Annexes

Curriculum Vitae

5 publications sélectionnées

CURRICULUM VITAE

Candidat(e) : Remigy Jean-Christophe

ECOLE DOCTORALE DE RATTACHEMENT : MEGEP

Nom : Remigy **Prénom** : Jean-Christophe
Né(e) le : 28 /04/1967
Nationalité : Française
Fonctions : Maître de conférences
Doctorat obtenu le : 28/09/1995 **à** : l'université de Caen
Autre(s) diplôme(s) : Ingénieur ENSIC (92)

I – PARCOURS UNIVERSITAIRE

1992-95: Docteur de l'Université de CAEN (chimie organique)
 Mention Très Honorable avec les Félicitations.
1989-92: Ingénieur E.N.S.I.C. (Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques)
 D.E.A. Génie des procédés. Mention Très Bien.
1986-89: Bac F6 (Chimie), Mention Bien (1987). Classes préparatoires TB.

II – PARCOURS PROFESSIONNEL (après le doctorat)

1995-96 ATER, Université de Caen (14)
1996-98 Congé parental - recherche emploi
1998-... Maître de conférences à l'Université Paul Sabatier (Toulouse III, 31)

III – ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT (nature et niveaux des enseignements)

Enseignements actuels:

Cours: Polymères / séparateurs (depuis 1999), MST PPC puis M1PPC
 Bases de la formulation et des phénomènes interfaciaux (depuis 1999), M1PPC et L3
 Chimie Option PPC.
 Conception de séparateur (depuis 2004), M2PRO PPC.
 Procédés Innovants (depuis 2004), M2PRO PPC.
 Physico-chimie des interfaces (depuis 2007), M2PRO PPC.
 Energétique (depuis 2009), M1PPC
 Chimie des solutions (depuis 2009), M2R GPE
 Physico chimie des interfaces (depuis 2008), M2PRO PPC
 Separation science (depuis 2011): Master 1 Erasmus mundus EM3E, en anglais
 Elaboration de membranes depuis 2011: Ingénieur 2A, Ecoles de Mines de Paris

TD: Polymères (depuis 1999), MST PPC, M1PPC
 Bases de la formulation et des phénomènes interfaciaux (depuis 1999), MST PPC
 puis M1PPC et L3 Chimie Option PPC.
 Conception de séparateur (depuis 2004), M2PRO PPC.
 Procédés Innovants / Emergeants (depuis 2004), M2PRO PPC.
 Physico-chimie des interfaces (depuis 2007), M2PRO PPC.
 Energétique (depuis 2009), M1PPC

TP: Bases de la formulation (depuis 1999), M1PPC

Enseignements passés:

Cours: Polymères (1999-2007), L3 Chimie Option Matériaux.

Transfert de matière (2008-2011), IUP TMM 2A

TD: Polymères (1999-2007), L3 Chimie Option Matériaux.

Thermodynamique (1998-2003), Deug Sciences de la matière

Leçons (1999-2004), Préparation à l'Agrégation sciences physiques option Procédés Physico-chimiques.

Mécaniques des Fluides (1998-1999), MST PPC

TP: Montages (1999-2004), Préparation à l'Agrégation sciences physiques option Procédés Physico-chimiques.

Thermodynamique et cinétique (1998-2000), Licences Sciences Physiques et Chimie-Physique.

Bases thermodynamiques des procédés (2002-2008), L3 Chimie Option PPC.

Génie chimique à l'AIGEP (Atelier interuniversitaire en génie des procédés) (1999-2009), Master 1 Procédés Physico-chimiques (M1PPC)

IV – ACTIVITES DE RECHERCHE

. Liste des publications internationales et nationales, des proceedings, de brevets, des brevets, des chapitres d'ouvrages et d'ouvrages (titres et noms de tous les auteurs)

Publications internationales

1. Picard, C., Logette S., Schrotter, J.-C., Aimar P., Remigy, J.-C., **Mass transfer in a membrane aerated biofilm**, *Water Research*, accepté (2012)
2. Medina-Gonzalez, Y., Lasseguette, E., Rouch, J.-C., Remigy, J.-C., **Improving PVDF Hollow Fiber Membranes for CO₂ Gas Capture**. *Sep. Sci. Technol.* (2012), Sous presse, 10.1080/01496395.2012.658942
3. Nguyen, P. T., Lasseguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Remigy, J.-C., Roizard, D., Favre, E., **A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture**, *Journal of Membrane Science*, (2011), 377, 1–2, 261–272
4. Chabanon, E., Bouallou, C., Remigy, J.C, Lasseguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Favre, E., Nguyen, P.T., Roizard, D., **Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption**, *Energy Procedia*, (2011), 4, 1769-177
5. Medina-Gonzalez, Y., Lahitte, J.-F., Aimar P., Remigy, J.-C. **Towards Green Membranes: preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as biosolvent**, *International Journal of Sustainable Engineering*, (2011) 4 (1) 75-83
6. Medina-Gonzalez, Y., Remigy, J.-C., **Sonication-assisted preparation of pristine MWCNT-polysulfone conductive microporous membranes**, *Materials Letters* (2010), 65(2), 229-232.
7. Macanas, J., Ouyang, L., Bruening, M. L., Munoz, M., Remigy, J.-C., Lahitte, J.-F., **Development of polymeric hollow fibre membranes containing catalytic metal nanoparticles**, *Catalysis Today* (2010), 156(3-4), 181-186
8. Bilongo, T. Goma, Remigy, J.-C., Clifton, M. J., **Modification of hollow fibres by UV surface grafting**, *Journal of Membrane Science* (2010), 364(1-2), 304-308
9. Bacchin, P, Dufresne, M, Adrianus, GN, Remigy, JC, Aimar, P, Legallais, C, **Hepatocyte cell growth on psu membrane materials with double porosity**, *International Journal of Artificial Organs*, 32 (7):450-450 (2009)
10. Brunet, L., Lyon, D. Y., Zodrow, K., Rouch, J.-C., Caussat, B., Serp, P., Remigy, J.-C., Wiesner, M. R., Alvarez, P. J. J. **Properties of Membranes Containing Semi-dispersed Carbon Nanotubes**. *Environmental Engineering Science* (2008), 25(4), 565-576.

11. Remigy, J. C., Meireles, M., Thibault, X. **Morphological characterization of a polymeric microfiltration membrane by synchrotron radiation computed microtomography.** Journal of Membrane Science (2007), 305(1+2), 27-35.
12. Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J. C., Remigy, J. C. **Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions.** Journal of Membrane Science (2007), 297(1+2), 243-252.
13. Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J. C., Aptel, P., Remigy, J. C. **New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents.** Journal of Membrane Science (2006), 286(1+2), 342-350.
14. Remigy, Jean-Christophe, Meireles, Martine. **Assessment of pore geometry and 3-D architecture of filtration membranes by synchrotron radiation computed microtomography.** Desalination (2006), 199(1-3), 501-503.
15. Sanz, F. Javier Escudero, Lahitte, Jean Francois, Remigy, Jean-Christophe. **Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants.** Desalination (2006), 199(1-3), 127-129.
16. Goma-Bilongo, T., Akbari, A., Clifton, M. J., Remigy, J.-C. **Numerical simulation of a UV photografting process for hollow-fiber membranes.** Journal of Membrane Science (2006), 278(1+2), 308-317.
17. Akbari, A., Desclaux, S., Remigy, J. C., Aptel, P. **Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane.** Desalination (2002), 149(1-3), 101-107.
18. Albasi, C., Bessiere, Y., Desclaux, S., Remigy, J. C.. **Filtration of biological sludge by immersed hollow-fiber membranes: influence of initial permeability choice of operating conditions.** Desalination (2002), 146(1-3), 427-431.
19. Bequet, S., Remigy, J.-C., Rouch, J.-C., Espenan, J.-M., Clifton, M., Aptel, P., **From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process.** Desalination (2002), 144(1-3), 9-14.
20. Akbari, A., Remigy, J. C., Aptel, P. **Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane.** Chemical Engineering and Processing (2002), 41(7), 601-609.
21. Bequet, S., Abenoza, T., Aptel, P., Espenan, J.-M., Remigy, J.-C., Ricard, A. **New composite membrane for water softening.** Desalination (2000), 131(1-3), 299-305.
22. Remigy, J.-C., Nakache, E., Brechot, P. D. **Computer-Aided Method for the Determination of Hansen Solubility Parameters. Application to the Miscibility of Refrigerating Lubricant and New Refrigerant.** Industrial & Engineering Chemistry Research (1999), 38(11), 4470-4476.
23. Remigy, J. -C., Nakache, E., Brechot, P. D. **Structure effect of refrigeration polyolester oils for use in HFC-134a compressors.** Synthetic Lubrication (1997), 14(3), 237-247.
24. Poulain, N., Nakache, E., Remigy, J.-C. **Experimental correlations between HLB and solubility parameters in oil-in-water emulsions.** Journal of Dispersion Science and Technology (1997), 18(5), 489-502.

Publications nationales

1. Lasseuguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Rouch, J.C., Remigy, J.-C., Teplyakov, V., Khotimskiy, V., Bouallou, C., Chabanon, E., Lorain, O., Nguyen, P.T., Roizard, D., Favre, E., **Contacteurs membranaires pour le captage de CO₂**, Récents Progrès en Génie des Procédés (2011) sous presse.
2. Bequet, S., Remigy, J.-C., Rouch, J.-C., Espenan, J.-M., Ricard, A., Aptel, P. **New process for manufacture of hollow fibers for nanofiltration: Continuous photografting.** Recents Progres en Genie des Procedes (2001), 15 (88, Elaboration et Traitement des Materiaux), 153-160.

3. Akbari, A., Bequet, S., Remigy, J.-C., Aptel, P. **Application of nanofiltration to the treatment of dyeing effluents.** Recents Progres en Genie des Procèdes (2001), 15(86, Procèdes pour l'Environnement: Eau, Air, Sols), 27-33.
4. Clifton, M., Bequet, S., Remigy, J.-C., Aptel, P. **Nanofiltration for water softening: Modeling for a domestic application.** Recents Progres en Genie des Procèdes (2001), 15(81, Genie de la Separation), 91-98.

Brevets:

1. Desclaux, S.F., Aptel P. (FR), Ricard A. (FR), Remigy J.-C.(FR). **Method for making a nanofiltration membrane, and resulting membrane**, in US2002161066, WO0196004, FR2810259. 2002: USA, WO, FR.

Livres:

1. Remigy, J.-C., Desclaux, S. **Membrane filtration. (OI, NF, UF) présentation of membranes and modules.** Techniques de l'Ingenieur, Genie des Procèdes (2007), 42(J 126), J2791/1-J2791/24.
2. Remigy, J.-C., **Ch. 10: X-ray tomography application to 3D characterization of membranes** in Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes (2009), 209-228 Edited by C. Guell, M. Ferrando, F. Lopez.

. Liste des conférences, séminaires et communications orales ou par affiche

Conférences:

1. Viguie, J., Savart, T., Lasseguette, E., Rouch, JC., Duru, P., Remigy, J.-C., **Characterizations of 3D structure of hollow fibre membrane using X-ray tomography and their links with spinning conditions**, International Congress On Membranes ICOM2011, Amsterdam, July 24-29 2011
2. Lasseguette, E., Rouch, JC., Remigy, J.-C., **Composite Membranaire pour la capture de CO₂**, Congrès SFGP2011, Lille.
3. Lasseguette, E., Rouch, JC., Remigy, J.-C., **Innovative contactor for CO₂ recovery**, 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, March 21-25, 2010 (2010)
4. Lasseguette, E., Rouch, JC., Remigy, J.-C., **Green ultrafiltration hollow fibers**, 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, March 21-25, 2010 (2010)
5. Lasseguette, E., Rouch, JC., Remigy, J.-C., **Innovative Contactor for CO₂ recovery**, Innovation for Sustainable Production ISUP2010, Bruges, Belgium.
6. Lasseguette, E., Rouch, JC., Remigy, J.-C., **Green Membranes for Ultrafiltration**, Innovation for Sustainable Production ISUP2010, Bruges, Belgium.
7. Lasseguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Rouch, JC., Remigy, J.-C, **Membranes vertes pour la filtration d'eau**, Congrès Matériaux, Nantes 2010
8. Macanás, J., Ouyang, L., Bruening, M.L., Munoz, M., Remigy, J.-C., Lahitte, J.-F. **Preparation of catalytic hollow fiber membranes containing metal nanoparticles by two surface modification techniques. International conference on catalysis in membrane reactors**, ICCMR 9 - 9th international conference on catalysis in membrane reactors (Lyon, 2009)
9. Mendret, J., Bacchin, P., Remigy, J.-C., **Modeling of membrane formation by a phase inversion process**, Congrès SFGP, 14-16 octobre 2009, Marseille
10. Mendret, J., Bacchin, P., Remigy, J.-C., **In situ characterisation of membrane formation by phase inversion**, Euromembrane 2009, 6-10 septembre 2009, Montpellier.
11. Medina-Gonzalez Y., Remigy, J.-C., **Green membranes**, iSUP2008 - Innovation for Sustainable Production 2008, Bruges, Belgium, April 22-25, 2008.
12. Remigy, J.-C. (Conférencier invité), **X-ray tomography application to 3D characterisation of membranes**, Monitoring And Visualizing Membrane Processes 18-20 octobre 2006, Tarragona, Espagne

13. Remigy, J.-C., Meireles, M., **Assessment of pore geometry and 3-D architecture of filtration membranes by synchrotron radiation computed microtomography**, Euromembrane 2006 24–28 September 2006, Giardini Naxos, Italy.
14. Escudero Sanz, F. J., Lahitte, J.-F., Remigy, J.-C., **Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants**. Euromembrane 2006 24–28 September 2006, Giardini Naxos, Italy.
15. Meireles, M., Remigy, J.-C., Rouch, J.C., Quesada, L. **X-ray tomography: a tool for membrane engineering?** in International Congress On Membranes ICOM 2005. 2005. SEOUL, Korea.
16. Akbari, A., Desclaux, S., Remigy, J.-C., Aptel, P. **Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane**. International Congress On Membranes ICOM 2001, Toulouse, France
17. Albasi, C., Bessiere, Y., Desclaux, S., Remigy, J.-C., **Filtration of biological sludge by immersed hollow-fiber membranes: influence of initial permeability choice of operating conditions**. International Congress On Membranes ICOM 2001, Toulouse, France
18. Bequet, S., Remigy, J.-C., Rouch, J.-C., Espenan, J.-M., Clifton, M., Aptel, P. **From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process**. International congress on membranes ICOM 2001, Toulouse, France
19. Bequet, S., Aptel, P., Espenan, J.-M., Remigy, J.-C., and Ricard, A., **New composite membrane for water softening**, **Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production**. IWSA, EDS, AWWA, JWVA, Paris 2000/10/03-06.

Colloques et séminaires:

1. Lasseuguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Rouch, J.C., Remigy, J.-C., Teplyakov, V., Khotimskiy, V., Bouallou, C., Chabanon, E., Lorain, O., Nguyen, P.T., Roizard, D., Favre, E., **Contacteurs membranaires pour le captage de CO₂**, MemProIV, 2010, Aix en Provence.
2. Remigy, J.C., Meireles, M. **Microtomographie à rayon X pour la caractérisation de la porosité et la représentation 3D de membranes**. in Club Français Des Membranes. 2005. Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris.
3. Gascons Villadomat F., Athes V., Marin M., Souchon I., Remigy, J.-C., Rouch J.C., Meireles M. **Relation Structure/Propriétés de transfert dans les contacteurs membranaires : Application à la séparation de composés d'arôme**. 10ème Colloque Prosetia, Villeneuve d'Ascq (France), 15-16.03.05
4. Menut, P., Rouch, J.C., Remigy, J.-C., **Elaboration de contacteurs à membrane : fabrication de fibres hydrophobes en PVDF et PVDF-HFP**. in 9ème Colloque PROSETIA. 2004. Toulouse, France.
5. Remigy, J.C., Espenan, J.M., **Développement de membranes de nanofiltration par photogreffage : premiers résultats en traitement des eaux potables et d'effluents de teinturerie** Colloque MEMPROII "Intégration des membranes dans les procédés", Montpellier, 14-15-16 Mai 2003.
6. Pierre F.X., Souchon I., Rouch J.C., Marin M., Remigy J.C., **Les contacteurs à membranes pour le traitement d'effluents odorants : conception et mise en oeuvre..** 7ième Colloque PROSETIA, Compiègne, 19-20 Mars 2002
7. Bequet S., Akbari .A., Remigy J.-C., Vourch M., Chaufer, B., Rabiller-Baudry M., Balannec B., **Membrane d'ultrafiltration greffée sulfonate : influence sur la rétention et le colmatage**. 7ième Colloque PROSETIA, Compiègne, 19-20 Mars 2002
8. Balannec, B., Le Breton J.F., Rabiller-Baudry M., Chaufer, B., Gesan-Guizieu G., Guillevic S., Boyaval E., Daufin G., Segonds S., Bequet S., Remigy J.C., Aptel P., **Valorisation des eaux de procédés de l'industrie laitière. Séparation-concentration des composants du lait et production d'eau réutilisable par osmose inverse ou nanofiltration**. 6ème Colloque Prosetia, Versailles (France) 19-21.03.01

9. Clifton, M., Bequet, S., Remigy, J.-C., Aptel, P. **Nanofiltration for water softening and NOM removal: modelling for residential applications**, Workshop on "Engineering with Membranes" Granada, 2001/06/03-06.
10. Bequet, S., Remigy, J.-C., Desclaux, S., Ricard, A., Aptel, P., **Greffage de poly(acide acrylique) par photo-irradiation UV: Fabrication de membranes de nanofiltration pour l'adoucissement de l'eau**, 15ème colloque université industrie. Procédés à membranes et électrotechnologies propres. CEE -CFM. IUT, Saint Nazaire 2000/06/15.

Affiches:

1. Lasseuguette, E., Rouch, JC., Remigy, J.-C., **Composite hollow fibers for gas-liquid absorption**, International Congress On Membranes ICOM2011, Amsterdam.
2. Chabanon, E., Lasseuguette, E., Remigy, J.-C., Roizard, D., Favre, E., **Ageing of membrane contactors for post-combustion carbon dioxide capture in amine solvents: comparison between microporous and composite hollow fibers**, International Congress On Membranes ICOM2011, Amsterdam.
3. Lasseuguette, E., Rouch, JC., Remigy, J.-C., **Green Membranes for Ultrafiltration**, NanoMemcourses, April 2010, Twente.
4. Medina Gonzalez Y., Remigy J.C., Roizard D., Favre E., Nguyen P. T., Bouallou C., Kallas T., El Hitti R., Germain G., Lorain O. **Innovative Composite Contactor for CO₂ recovery Carbon Dioxide**, Colloque A waste a raw material, Toulouse, France 2009.
5. Medina Gonzalez Y., Remigy J.C., **Green Ultrafiltration Membranes**, 2nd International Congress on Green Process Engineering, 2nd European Process Intensification Conference, 14-17 June 2009, Venise, Italie.
6. Medina-Gonzalez Y., Remigy J. C., Roizard, D., Favre, E., Nguyen, P. T., Bouallou, C., Kallas, T., El-Hitti, R., Germain, G., Lorain, O., **Innovative Contactor for CO₂ recovery**, 2nd International Congress on Green Process Engineering, Venice, Italie, 2009.
7. Medina-Gonzalez Y., Remigy, J. C., **Green Ultrafiltration Membranes**, Network Young Membranes, Berlin, Allemagne 2008.
8. Brunet L., Rouch, JC., Alvarez P., Remigy, J.-C., Wiesner M., **Filling polysulfone membranes with carbon nanotubes: the impact on the structure and the mechanical properties**, Particle Separation 2007, 9 - 12 July 2007, Toulouse, France.
9. Medina-Gonzalez Y., Remigy, J. C., **Developpement de contacteurs innovants pour la capture de CO₂**, Colloque Captage et stockage du CO₂, Pau, France, 2007.
10. Goma-Bilongo, T., Clifton, M., Remigy, J.C. **Abatement of water hardness by nanofiltration hollow fibres produced by surface grafting**. in International Congress on Membranes ICOM 2005. 2005. SEOUL, Korea.
11. Quezada, L., Akbari, A., Ghogomu, J. N., Remigy, J.C., Aptel, P. **Removal of Natural Organic Matter from Natural Water By Modified Nanofiltration Hollow Fibres**. in 4th World Water Congress. 2004. Marrakech, Morocco.

V – ACTIVITES D'ENCADREMENT : liste nominative des personnes encadrées ou co-encadrées (préciser la part d'encadrement, la durée de l'encadrement et la nature du diplôme préparé par l'étudiant)

Post doctorants:

ESCUADERO J. : 2004-2008

Elaboration de membranes par polymérisation de microémulsion.

Encadrement à 100% puis co-encadrement à 50% avec JF Lahitte

GASCON VILADOMAT F. 2005-2007

Dimensionnement d'un échantillonneur de gaz.

Co-encadrement à 80% avec M. Clifton

MEDINA GONZALEZ Y.: 2006-2008

Elaboration de membranes composites denses pour le captage du CO₂

Conception de membranes vertes

Encadrement à 100%

LASSEUGUETTE E.: 2008-2012

Elaboration de membranes composites denses pour le captage du CO₂

Conception de fibres creuses vertes d'UF

Encadrement à 100%

MENDRET J.: 2008-2009

Caractérisation et modélisation de la fabrication de membranes par inversion de phase

Co-encadrement à 50% avec P. Bacchin

LAURENT E.: 2008-2009

Elaboration de fibres creuses en PvDf et copolymère à blocs

Encadrement à 100%

VIGUIER J.: 2010-2011

Etude structurales de fibres creuses par microtomographie de rayon X

Co-encadrement à 50% avec P. Duru (IMFT)

Doctorants:

BEQUET S. 1999-2003

Procédé d'élaboration et modification de membranes fibres creuses par greffage UV : application à la nanofiltration

Co encadrement à 50 % avec P. Aptel

AKBARI A.: 1999-2003

Nouvelles membranes d'ultra- et de nanofiltration en fibres creuses pour le traitement des eaux dans le domaine du textile

Co encadrement à 50 % avec P. Aptel

GOMA-BILONGO T.: 2002-2005

Modélisation d'un procédé de photogreffage de fibre creuse

Co encadrement à 50 % avec M. Clifton

QUEZADA-JIMENEZ L: 2002-2005

Photo-greffage de membranes et distribution initiale de taille des pores : mise en évidence des limitations

Encadrement à 100 %: Reprise d'un encadrement débuté par P. Aptel

PICARD C.: 2007-2011

Transfert de matière dans un biofilm aéré sur membrane

Co encadrement à 80 % avec P. Aimar

SAVART T.: 2009-2012

Elaboration de fibres creuse à base de PvDf et Copolymère à blocs

Co encadrement à 80 % avec P. Aimar

DEA et Masters recherche

GOMA-BILONGO T.: 2001-2002

Modélisation d'un procédé de photogreffage de fibre creuse

Co encadrement à 50 % avec M. Clifton

SALEM M.: 2003-2004

Fabrication de membrane par polymérisation de micro émulsion.

Encadrement à 100 %:

LEBAZ N.: 2011-2012

Elaboration et caractérisation de membranes composites à peau dense.

Encadrement à 100 %:

GANCHEVA. T: 2011-2012

Stabilisation de fibres creuses à base de PvDF et de copolymères à blocs.

Encadrement à 100 %:

Ingénieur d'étude:

BISCARAT J.: 2010-2011

Elaboration de fibres creuses en PvDF et additifs classiques
Encadrement à 100%

Stagiaires:

Modification de membranes par photogreffage

S. SEGOND (2000), DESM, 2 mois

R. CHADLI (2000), DESU Chimie, 6 mois

F. SEGUY (2001), M1chimie, 2 mois

N. MEYER (2003), IUT Génie Chimique, 2 mois

S. VU (2004), Ingénieur, Stage d'insertion vie active, 1 mois

Incorporation de nanotubes de carbone dans les membranes

A. Marty (2007) – M1PPC, 4mois

Elaboration et caractérisations de fibres creuses à base de PvDF

A. HOSPITAL (2011)- L3chimie, 2 mois

M. FOUCHE (2001)- Bac Pro GC, 2 mois

VI - AUTRES

2010 : Prix des techniques innovantes pour l'environnement 2010.

Salon Pollutec (Lyon, 2010).

Prix obtenu, et partagé avec les autres partenaires (LRGP, CEP, TIPS, Polymem), pour les travaux sur les contacteurs membranaires dans le cadre de l'ANR Cicadi.

Responsabilités administratives:

- **Recherche**

2000-08: Membre élu de la commission de spécialistes 62ème Section de l'UPS

2004-06: Membre nommé de la commission de spécialistes 33ème Section de l'UPS

2004- : Responsable de l'équipe Fibre Creuse Laboratoire de Génie Chimique.

L'équipe Fibre Creuse a été créée par le P. Aptel. J'ai intégré son équipe en 1998. Suite à son départ à la retraite en 2004, j'ai repris la responsabilité de cette équipe. L'équipe est composée début 2012 de deux maîtres de conférences, deux ingénieurs d'études, 1 post doctorant, deux doctorants, deux stagiaires M2R.

2010- : Co responsable du Microtomographe Nanotom de la fédération Fermat

En 2010, la structure fédérative de recherche FERMAT (www.federation-fermat.org) a acheté un Tomographe à Rayons X Phoenix Nanotom. Je suis co-responsable de cet appareil avec P. Duru (IMFT) et C Tenaillieu (CIRIMAT).

2005-2008: Responsable scientifique du projet Projet DGA.

Conception et livraison d'échantillonneurs de gaz dissous.

Partenaire: Polymem SA (Toulouse)

2005-2012: Responsable pour le LGC des projets ANR CICADI et AMELIE

ANR CICADI (2005-2009): Contacteur Innovant pour la Capture du Dioxyde de Carbone.

Porteur du projet: D. Roizard (LRGP),

Partenaires: LGC (UPS), CEP (Mines Paris), TIPS (Moscou), Polymem SA (Toulouse).

ANR Amélie (2009-2012): Amélioration de l'Efficacité énergétique des centrales thermiques intégrant le captage de CO2 assistée par contacteurs membranaires (Amélie CO2)

Porteur du projet: D. Roizard (LRGP),

Partenaires: LGC (UPS), CEP (Mines Paris), EDF (Paris), Polymem SA (Toulouse).

2008-2012: Responsable scientifique du projet Genesis:

Conception et production de fibres creuses à base de PvDF et de co-polymère à blocs - validation industrielle. Ce projet à caractère appliqué et confidentiel est une collaboration entre l'UPS (LGC) et les sociétés Arkema et Polymem. Doté d'un budget d'environ 420k€, ce projet de 4 ans a fait intervenir un post doc (E. Laurent), un ingénieur d'étude (J. Biscarat), un doctorant (T. Savart) dont la thèse se terminera en novembre 2012.

2011- 2013: Porteur du projet d'excellence scientifique de l'UPS: FOAM2.

Projet de collaboration entre deux laboratoires de l'UPS, le LGC et le LHFA (M. Gomez - équipe SYMAC) et celui du Pr. R. Noble à l'Université de Boulder (Colorado). Il s'agit de produire des membranes fibres creuses contenant des liquides ioniques et/ou des nanoparticules catalytiques et d'étudier leurs performances.

Reviewer pour:

Journal of Membrane Science
Separation Science and Technology
Dyes and Pigments
Reactive and functional polymers
Environmental Science and technology
ACS
Cellulose
Flavour and fragrance journal
Clean
Desalination
Membrane Water Treatment

Expertises.

Agence National de la Recherche
Comité Consultatif Régional de la Recherche et du Développement Technologique d'Aquitaine

• Enseignement

2001-2012: Responsable du Pool de TP Physico-chimie: Thermodynamique et Procédés

Ce pool regroupe les TP de cinétique, de thermodynamique et de procédé du département de chimie de l'UPS. Le niveau des étudiants (600 en 2012) va du niveau L1 au niveau M2. J'abandonnerai cette charge en septembre 2012 consécutivement aux responsabilités prises vis-à-vis des M2R GPE et M2PIP.

2005-06: Directeur des études Préparation à l'agrégation de sciences physiques option PPC

En 1999, j'ai participé à la mise en place avec trois enseignants chercheurs (P. Bacchin, C. Causserand et moi-même), au sein de l'université Paul Sabatier, sous la responsabilité du Pr. A. Savall une préparation à cette agrégation. En septembre 2005, après le retrait de P. Bacchin, j'ai repris la direction des études. Depuis l'année 2006-2007, aucun poste n'a été ouvert au concours. La préparation a été fermée.

2003- 2012: Représentant des enseignants de l'UPS au conseil d'administration de l'AIGEP.

L'AIGEP est un atelier interuniversitaire (5 universités) offrant une formation pratique en Génie des procédés basée sur l'utilisation d'unités pilotes à une échelle semi industrielle

2011-....: Responsable pour l'Université Paul Sabatier du M2R Génie des procédés et de l'environnement

J'ai repris depuis mars 2011 la responsabilité du Master recherche Génie des procédés et de l'environnement M2R GPE. Ce M2R est cohabité par quatre universités (INSA, INPT, Ecole des mines). Je m'occupe plus particulièrement des actions concernant l'UPS qui est le porteur de ce M2R. Ce master concerne une vingtaine d'étudiant ainsi qu'une vingtaine d'étudiant ingénieur et master pro en double cursus.

2011-...Responsable pour la partie procédé de séparation du M2P Ingénierie des Procédés

J'ai repris depuis mars 2011 la responsabilité du parcours Procédé de Séparation du Master pro Ingénierie des procédé. Ce master, dont le responsable est Pr. T. Tzedakis, est composé de deux parcours: procédés de séparation et procédés électrochimiques.

Signature du candidat(e)

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'T. Tzedakis', written in a cursive style.

Visa du Directeur de l'Ecole Doctorale

5 publications sélectionnées

1. Nguyen, P. T., Lasseuguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Remigy, J.-C., Roizard, D., Favre, E., **A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture**, Journal of Membrane Science, (2011), 377, 1–2, 261–272
2. Medina-Gonzalez, Y., Lahitte, J.-F., Aïmar P., Remigy, J.-C. **Towards Green Membranes: preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as biosolvent**, International Journal of Sustainable Engineering, (2011) 4 (1) 75-83
3. Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J. C., Remigy, J. C. **Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions**. Journal of Membrane Science (2007), 297(1+2), 243-252.
4. Remigy, J. C., Meireles, M., Thibault, X. **Morphological characterization of a polymeric microfiltration membrane by synchrotron radiation computed microtomography**. Journal of Membrane Science (2007), 305(1+2), 27-35.
5. Goma-Bilongo, T., Akbari, A., Clifton, M. J., Remigy, J.-C. **Numerical simulation of a UV photografting process for hollow-fiber membranes**. Journal of Membrane Science (2006), 278(1+2), 308-317.



A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture

P.T. Nguyen^a, E. Lasseuguette^{b,c}, Y. Medina-Gonzalez^{b,c}, J.C. Remigy^{b,c}, D. Roizard^a, E. Favre^{a,*}

^a LRGP (CNRS UPR 3349) Nancy Université, 1 rue Grandville, 54001 Nancy, France

^b Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, 4, Allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France

^c CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, 31030 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 March 2011

Received in revised form 2 May 2011

Accepted 4 May 2011

Available online 11 May 2011

Keywords:

Membrane contactor

CO₂

Capture

Gas–liquid absorption

Chemical solvent

ABSTRACT

Membrane contactors based on microporous hydrophobic materials already offer remarkable performances for different separation applications at industrial scale, especially for gas–liquid mass transfer operations. Impressive process intensification effects can indeed be achieved in certain cases, due to the large interfacial area provided by hollow fiber membranes. Nevertheless, depending on the membrane and fluid properties, great differences in mass transfer can be obtained; undesirable effects due to liquid contact such as gradual changes in membrane structure and/or partial wetting of the pores can dramatically affect mass transfer performances. Numerous studies have addressed these difficulties for one of the most attracting and challenging application of membrane contactors: the absorption of CO₂ in a chemical solvent in order to achieve post-combustion CO₂ capture from flue gases. For this application, given the fast chemical reaction which takes place in the liquid phase, a highly permeable membrane material is absolutely necessary. Additionally, the membrane material has to withstand long term contact with a chemically reactive solvent (typically an amine such as monoethanolamine: MEA) and has to remain non wetted. A possible solution which prevents wetting problems together with a minimal impact on the membrane mass transfer coefficient is reported in this study; the key idea is to make use of a composite membrane based on a thin dense skin, based on a highly permeable glassy polymer, coated on a microporous support. In a first step, screening tests have been performed in order to identify potential polymer candidates for the thin skin, combining a high CO₂ permeability and solvent (MEA) compatibility on long time scales. In a second step, composite hollow fibers with a thin skin (Teflon AF®, PTMSP) coated on a porous support (PP) have been prepared and tested. The concept has been finally tested and validated at lab scale for CO₂ capture from a gas mixture into aqueous solutions of MEA with hollow fiber modules. Remarkably, the overall mass transfer performances of the composite fibers compete with the most permeable microporous membranes classically proposed for membrane contactor applications. The possible use of these novel composite fibers for other applications and the extension of the concept to different industrial situations are discussed.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Membrane contactors have been proposed for a long time in order to achieve more efficient separation operations, in place of classical processes based on direct contact between two fluid phases, such as gas–liquid absorption (Fig. 1a). A membrane contactor usually consists of a bundle of hollow fibers potted in a cartridge where the fluids flow on each side of the membrane without direct any contact. For gas–liquid absorption operations, a hydrophobic microporous membrane material is classically interposed between the gas and the liquid phase, in order to allow the volatile species

(i.e. gases or volatile compounds) to be selectively absorbed in the solvent (Fig. 1b). A minimal impact on the overall mass transfer coefficient is also an absolute necessity; to that respect, non wetting conditions have to be ensured on long time scales so that the pores remains filled by a gaseous phase. As a result, a minimal membrane resistance can possibly be obtained. The membrane contactor configuration enables the two fluids to be independently controlled without complicating effects which are typical of processes based on a direct contact between the two fluid phases, such as weeping or flooding phenomena. Additional advantages of membrane contactors can also be proposed such as improved hydrodynamic distribution effects, minimal liquid losses (due to entrainment effects in gas liquid absorption processes for instance) and ease of scale-up. Nevertheless, the key issue which usually suggests a membrane contactor to be selected for a given application

* Corresponding author. Tel.: +33 383 17 53 90; fax: +33 383 32 29 75.
E-mail address: Eric.Favre@ensic.inpl-nancy.fr (E. Favre).

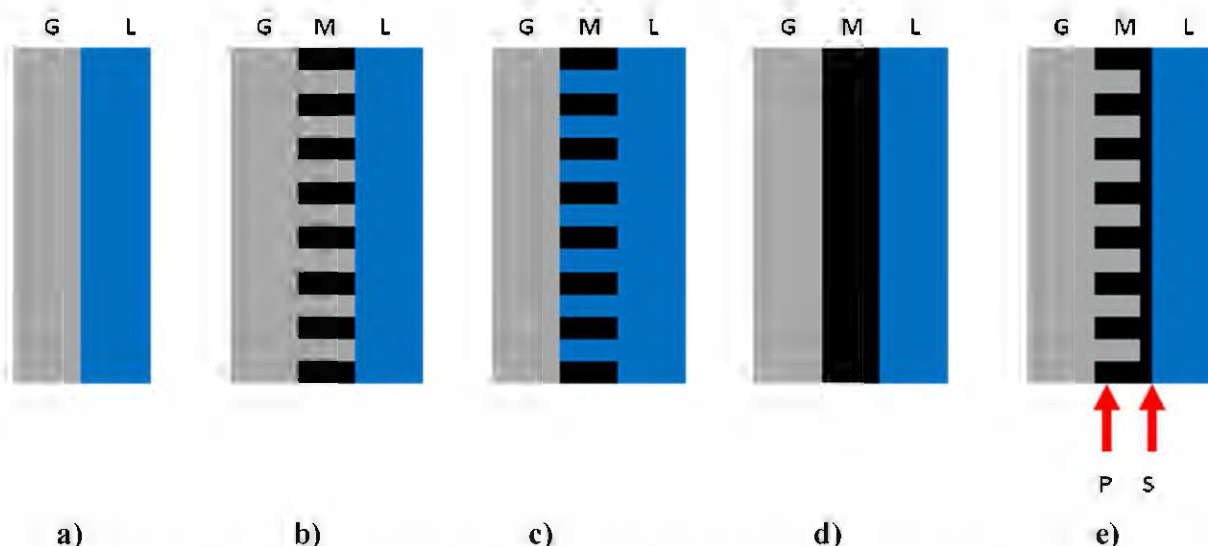


Fig. 1. Schematic representation of the mass transfer resistances for different situations of gas–liquid separation processes. G stands for gaseous phase, L for liquid phase, M for membrane, S for dense skin layer and P for porous support. (a) Classical direct contact process (tray or packed column). (b) Microporous membrane contactor under non wetting conditions. The membrane pores are filled by the gaseous phase. (c) Microporous membrane contactor under wetted conditions. The membrane pores are filled by the liquid phase. (d) Integrally dense membrane contactor (self standing membrane material). (e) Membrane contactor based on a composite membrane which consists of a dense skin layer coated on a porous support, or a skinned asymmetric membrane (layer and support are based on the same polymer in that latter case).

is the possibility to achieve a significant reduction of the size of the installation without changing the separation performances, a so-called process intensification effect. Intensification factors as high as 10–30 have been reported in some cases when membrane contactors are compared to packed columns, especially for gas–liquid absorption operations [2,3].

These impressive data logically draw attention to the different industrial applications of gas absorption processes, especially for one of the currently most challenging issue: the capture of CO₂ from flue gases in a post-combustion framework. In that case, the possibility to largely reduce the size of the absorption unit would possibly decrease the capital cost of the process and thus offer tremendous perspectives. As a consequence, a large number of studies have been reported on the application of membrane contactors for CO₂ absorption, most often in a chemical solvent, such as a monoethanolamine (MEA) aqueous solution [1]. Again, promising results have been reported in some cases in comparison with classical gas absorption technologies such as trays or packed columns. For instance, Karoor and Sirkar [4] evaluated the overall mass transfer rate to be five times larger for CO₂ absorption in water through polypropylene (PP) hollow fiber modules compared to a packed column. Similarly, deMontigny et al. [5] have experimentally compared absorption of CO₂ with chemical reaction in amines into packed column containing Sulzer DX structured packing and into hollow fiber membrane contactors with PP and polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes. Even in the worst case, an increase of 41% of the performances is obtained with the membrane contactor process. These studies confirm that the additional mass transfer resistance brought by the membrane can be compensated if a highly permeable non wetted membrane material is used in combination to a large interfacial area; a significant intensification effect can be obtained under these conditions.

Nevertheless, a large majority of studies dedicated to CO₂ absorption by membrane contactors show results on a short time scale (typically a few days of operation) and complications may arise on long time scales (weeks or months of continuous use). Several authors reported indeed detrimental effects when membrane contactors are used for CO₂ absorption in a chemical solvent. The major problem is considered to result from wetting effects, shown in Fig. 1c, especially for classical microporous membrane materials

such as PP or PVDF when used with amines. Mavroudi et al. [6] have tested PP hollow fibers with diethanolamine and have evaluated a wetting of 1.5–7% to take place in the membrane. For the same system, Wang et al. [7] noticed significant morphology changes after exposure to the solvent. For monoethanolamine, deMontigny et al. [8] have observed a decrease of 30% of the efficiency with PP fibers; in another study with the same solvent, Atchariyawut et al. [9] have measured a loss of 43% of the efficiency with PVDF membranes. The latter observation has been confirmed by Khaisri et al. [10] even under partial wetting conditions. Thus, the long term use of microporous hollow fibers for CO₂ absorption in amine solvents seems to be compromised by morphology evolution, ageing and wetting of the materials. The only material which seems to possibly offer non wetting characteristics on a long time scale is PTFE [5], but it is expensive and thin hollow fibers are difficult to prepare with this material.

In summary, the CO₂ post combustion capture target application demands a membrane contactor to show two main properties:

- (i) A high membrane permeability is absolutely necessary in order to maintain a large enough overall mass transfer coefficient of the membrane contactor compared to the direct gas–liquid process. This constraint results from the fast chemical reaction kinetics in the liquid phase which leads to high mass transfer coefficients in the liquid phase.
- (ii) The possibility to ensure non wetting conditions over large time scales is of drastic importance. The prolonged contact with the liquid phase can generate detrimental effects such as structural changes of the membrane material (due to swelling for instance) or gradual wetting of the pores [41,42].

To overcome the wetting problem and stop any penetration of the solvent into the membrane, a material which represents a real barrier to the liquid phase can be proposed. One possible solution consists to use a dense, self standing polymeric membrane, highly permeable to CO₂ and fully impermeable to the solvent. A schematic representation is shown in Fig. 1d. For instance, polydimethylsiloxane (PDMS) which shows the largest CO₂ permeability among rubbery polymers, can be considered as an interesting candidate. Nevertheless, calculations and experimental

Table 1Summary of the different studies performed on dense polymeric membranes for CO₂ absorption in membrane contactors.

Polymer	CO ₂ permeability [Barrer]	Membrane type	System	Reference
PDMS	4550 [18]	Composite	CO ₂ /N ₂	[12][16][17]
PVTMS	190 [55]	Asymmetric	CO ₂ /N ₂	[50]
PMP	93 [53]	Composite	CO ₂ /N ₂	[51]
PPO	50 [54]	Asymmetric	CO ₂ /CH ₄	[52]
PTMSP	28,000 [39]	Composite	CO ₂ /N ₂	This study
Teflon-AF 2400	3900 [40]	Composite	CO ₂ /N ₂	This study

attempts, reported in a limited number of studies, lead to the conclusion that a self standing dense polymeric films (≈ 50 – $100\ \mu\text{m}$) logically cannot provide a high enough mass transfer coefficient compared to microporous membranes [11–13].

The only remaining solution, which potentially allows a high enough membrane mass transfer coefficient to be attained together with a wetting prevention characteristic (based on a dense layer), demands a composite hollow fiber or an asymmetric skinned membrane. An example of a composite membrane with a dense skin is schematized in Fig. 1e. In that case, a microporous support (which can be cheap and commercially available) is used in combination to a thin dense skin of a high performance material (high permeability, selectivity, mechanical/chemical resistance). This concept of composite membranes is not intrinsically new. It has been indeed successfully applied in different applications such as pervaporation or gas permeation. For instance, Yahaya [14] has developed a method to produce defect-free composite hollow fibers with a dense layer of PDMS which are suitable for separation of VOCs from water by pervaporation. Sandru et al. [15] have made composite membranes for gas permeation with support in polysulfone (PSf) or polyphenylene oxide (PPO) with dense layer of polyvinylamine (PVAm) (dense layer thickness between 0.7 and $1.5\ \mu\text{m}$). However, the objectives for membranes applied to gas permeation, which are mainly high selectivity and mechanical strength to withstand large transmembrane pressure ratio, are quite different from the membrane contactor framework. Generally speaking, composite membranes remain largely unexplored for membrane contactor applications; the different materials investigated in previous studies are summarized in Table 1. It can be noticed that few attempts have been reported for CO₂ absorption in a chemical solvent thanks to a membrane contactor based on either composite or skinned asymmetric membranes in a post-combustion capture context (CO₂/N₂ mixture). For instance, Kreulen et al. [16] performed a series of experiments on commercial composite hollow fibers with a PDMS dense layer ($0.7\ \mu\text{m}$) and Falk-Pedersen and Dannström [17] tested polyethersulfone (PES) and PP hollow fibers coated again with PDMS. In the latter case, a penetration of the liquid absorbent was observed after a few days. These observations suggest the polymer for the dense skin preparation to be carefully selected, with regard to the prevention of liquid penetration.

In this study, we propose to re-examine in depth the possibility of composite membranes for membrane contactors application, with CO₂ capture as target application. The key concept is to make use, for the dense skin design, of glassy polymers in place of elastomers. A few candidates with a much larger CO₂ permeability compared to PDMS can be proposed, which could possibly simultaneously prevent solvent penetration. Novel composite membranes have been designed for that purpose and their performances have been explored up to the target process, namely absorption of CO₂ in MEA. The challenge for such a proof of concept is to design a defect free membrane material which provides the barrier properties against wetting together with a minimal mass transfer resistance thanks to the thinness of the dense skin. The porous support selection is also a key issue: it should present a large porosity in order to limit mass transfer resistance, show good chemical and mechanical properties, and offer non penetration and adhesion properties

towards the dense skin polymer. Additionally, the porous support should also be cheap and commercially available, so that the overall membrane contactor cost is acceptable.

Several options taking into account the previous constraints have been explored in this study and the most relevant outcome will be presented. More specifically, results will be reported and discussed according to three following steps:

- dense skin polymer selection and characterization (based on tests performed on flat homogenous polymer samples);
- composite hollow fibers preparation and testing;
- proof of concept validation through laboratory scale experiments (CO₂ absorption in MEA) performed on hollow fiber modules based on tailor-made membranes.

In a first step, the theoretical concepts which are needed for a quantitative evaluation of the mass transfer performances of a membrane contactor are reviewed.

2. Theoretical framework

2.1. Overall mass transfer coefficient K_a

The performance parameter which enables the overall mass transfer performances of a gas–liquid absorption process to be directly evaluated is the overall rate constant K_a (s^{-1}) [19,20]. It combines the overall gas–liquid mass transfer coefficient K (in m s^{-1}) of the process for a given set of operating conditions and the effective gas/liquid specific interfacial area a (in m^2/m^3). K_a is thus a convenient, lumped parameter which provides a straightforward comparison of the global absorption capacity for different processes [43]. For instance, when a direct gas–liquid absorption process such as a packed column is compared to a membrane contactor, the intrinsic trade-off between K (in favor of the packed column) and a (in favor of the membrane contactor) can be clearly addressed based on this variable.

For the specific case of CO₂ absorption from a flue gas in a solvent in a post-combustion environment, another key performance of the process is the CO₂ capture ratio, which has typically to be in the range of 0.9 for practical purposes [44]. The CO₂ capture ratio η of an absorption process under steady state conditions is simply expressed as:

$$\eta = \frac{Q_{\text{in}} \cdot [\text{CO}_2]_{\text{in}} - Q_{\text{out}} \cdot [\text{CO}_2]_{\text{out}}}{Q_{\text{in}} \cdot [\text{CO}_2]_{\text{in}}} \quad (1)$$

with $[\text{CO}_2]$ is the gas phase CO₂ concentration (in mol/m^3) and Q is the overall gas flowrate (in mol/s).

The capture ratio η can be explicitly expressed as a function of the overall rate constant through a series of hypotheses which are often postulated to hold for studies which are based on membrane contactors [19,20]:

- a first order kinetics for the reaction between CO₂ and MEA (for carbamate formation reaction). This corresponds to an excess

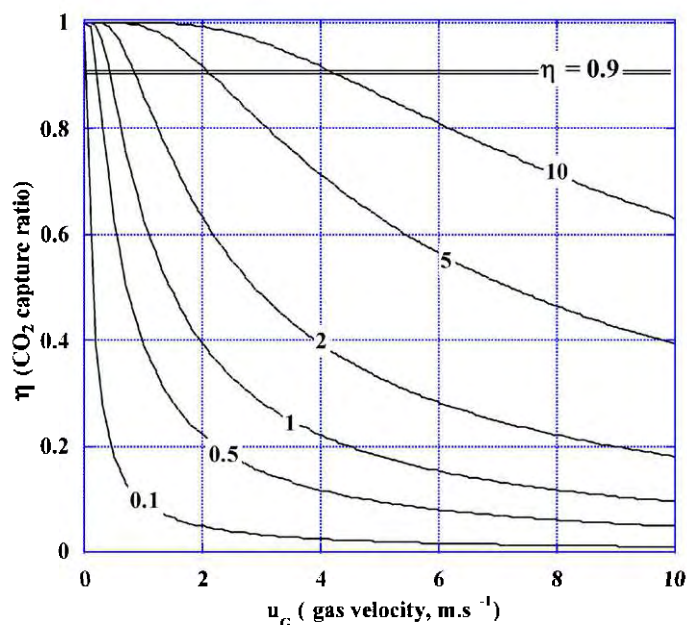


Fig. 2. General chart showing the influence of the gas velocity u_G (x-axis, in m.s^{-1}) and the membrane contactor overall rate coefficient Ka (in s^{-1} , indicated on each curve) on the CO_2 capture ratio (η , y-axis) for a membrane effective length of 1 m. For a 0.9 target capture ratio (shown by the horizontal line), an increased Ka value enables a larger gas velocity to be used. Experimental Ka values obtained on membrane contactors for CO_2 absorption typically range between 0.1 and 10 s^{-1} .

of MEA in the liquid phase, a common practice for lab scale experiments on membrane contactors;

- (2) plug-flow conditions on the gas side (negligible hydrodynamic dispersion);
- (3) CO_2 is the only gaseous compound absorbed in the liquid (this reflects the very high selectivity of the solvent due to chemical reaction);
- (4) constant gas velocity (CO_2 absorption does not significantly modify the gas flow rate).

Based on this set of hypotheses, a differential mass balance of CO_2 on the axial coordinate can simply be expressed as [2,31,47]:

$$u_G = \frac{d[\text{CO}_2]}{dz} = -Ka[\text{CO}_2] \quad (2)$$

with u_G is the gas velocity [m/s]; z is the axial coordinate [m]; K is the overall mass transfer coefficient [m/s]; a is the gas/liquid specific interfacial area [m^2/m^3].

For a membrane contactor with a membrane package length L (m), the following equation is finally obtained:

$$K.a = -\frac{u_G}{L} \ln(1 - \eta) \quad (3)$$

For a given absorption process based on a membrane package length L and a fixed capture ratio η , a larger rate constant Ka enables a larger gas phase velocity u_G to be operated. Fig. 2 shows the increased productivity of a 1 m length installation which is obtained when a larger Ka value can be achieved. The incidence of Ka on the intensification effect for a given process is thus clearly stated.

2.2. Resistance-in-series model and mass transfer coefficients

Apart from the overall rate constant detailed in the previous section, a more detailed analysis of the overall mass transfer coefficient K is also required in order to evaluate the possibilities and limits of membrane contactors to compete with direct contact processes. This type of analysis will also enable to evaluate the thickness

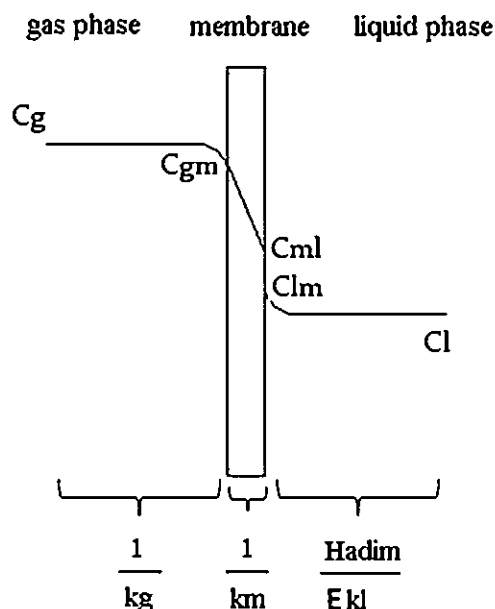


Fig. 3. CO_2 concentration profile and resistance-in-series model in a non-wetted microporous membrane contactor (with C_g , C_{gm} , C_{ml} , C_{lm} and C_l the CO_2 concentration respectively in the gas phase, at the gas-membrane interface, at the membrane-liquid interface, at the liquid-membrane interface and in the liquid).

and permeability required for dense skin composite membranes to achieve similar mass transfer coefficient compared to microporous membranes.

Solute mass transfer in membrane contactors, schematically shown in Fig. 3, is classically described thanks to a resistance-in-series approach. For a gas-liquid absorption process, the following expression is obtained:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_m} + \frac{H_{adim}}{E.k_l} \quad (4)$$

with K is the overall mass transfer coefficient based on the gas phase [m/s]; k_g is the mass transfer coefficient in the gas phase [m/s]; k_m is the mass transfer coefficient in the membrane [m/s]; k_l is the mass transfer coefficient in the liquid phase [m/s]; H_{adim} is the adimensional Henry's constant; E is the enhancement factor due to chemical reaction.

In comparison to a conventional gas/liquid absorption process, the mass transfer in a membrane contactor is logically decreased by the presence of the polymeric layer. For this reason, a precise determination of the mass transfer coefficient in the membrane (k_m) is one of the main concerns for membrane contactors design. Table 2 shows different experimental k_m values for two of the most common microporous materials: PP (polypropylene) and PVDF (polyvinylidene fluoride).

It can be noticed that a large range of k_m values has been reported, even when similar membrane materials are considered. Porosity, pore shape, pore size distribution and effective tortuosity can be proposed in order to explain these discrepancies; differences

Table 2
Mass transfer coefficient in the membrane k_m (m/s) for PP and PVDF microporous membranes.

PP	k_m PP (m/s)	PVDF	k_m PVDF (m/s)
[3]	5.1×10^{-3}	[9]	1.24×10^{-4}
[31]	10^{-2}	[32]	7×10^{-4}
[33]	4.6×10^{-2}	[34]	10^{-4} – 8×10^{-4}
[35]	2×10^{-1}	[36]	10^{-3}
[34]	4×10^{-4} – 10^{-3}		
[36]	6.2×10^{-4}		

in experimental k_m values range indeed over more than one order of magnitude when different materials are compared under non wetted conditions [45]. However, it might be also that these differences reflect partial wetting to take place in some cases. This unwanted phenomenon is known to possibly occur, even under meticulous pressure control, and it can lead to a large decrease of the mass transfer coefficient [46]. It is important to stress at this stage the strong incidence, even for a minimal wetting ratio, of this phenomenon on k_m value. If a ratio a of the thickness e of a given porous membrane is wetted (i.e. $e \cdot a$ is filled by the solvent), while the rest is non wetted (i.e. $(1-a) \cdot e$ is filled by a gaseous phase), the effective membrane mass transfer coefficient can be expressed through the following equation, which postulates diffusional phenomena only to occur in the membrane material:

$$\frac{1}{k_m} = \frac{(1-a) \cdot e}{D_g} + \frac{a \cdot e \cdot H_{\text{adim}}}{E \cdot D_l} \quad (5)$$

E is the enhancement factor which applies only when a chemical reaction takes in the liquid. Assuming a four order of magnitude difference between the effective diffusion coefficient of the solute in the gas D_g and in the liquid phase D_l [47], a strong incidence of a moderate wetting ratio a on the overall membrane mass transfer coefficient can be anticipated.

From Table 2, k_m is shown to most often range between 10^{-4} and 10^{-2} m/s. These experimental data can serve as guidelines for the dense skin material selection and composite fiber design. An explicit expression of the effective permeance of a dense polymer film is necessary for that purpose.

2.3. Effective permeance of a dense polymer membrane and polymer selection

Mass transfer in dense polymers is classically described according to a solution-diffusion process [48]. These two phenomena play a role in the effective permeability of the polymer Perm, classically expressed in Barrer [49]. Under steady state conditions, the molar flux J of a given compound through a dense polymer of thickness e can be expressed as:

$$J = \frac{\text{Perm} \Delta P}{\nu_m e} \quad (6)$$

With Perm polymer permeability [$\text{m}^3 \text{m}^2 \text{s Pa}$]; ΔP is the partial pressure difference [Pa]; ν_m is the compound molar volume [m^3/mol]; e is the membrane thickness [m].

The corresponding membrane mass transfer coefficient k_m , expressed in m s^{-1} can be calculated through:

$$k_m = \frac{\text{Perm} RT}{e \nu_m} \quad (7)$$

with R is the ideal gas constant [J/mol K]; T is the temperature [K].

It is possible at this stage to estimate the dense layer thickness of a given polymer which can be acceptable for a minimal impact on the membrane mass transfer coefficient of a composite membrane. A chart, shown in Fig. 4, has been prepared for that purpose. The effective k_m value is represented versus the thickness of the dense membrane for different material permeabilities.

To compete with classical microporous membrane contactors materials, the mass transfer coefficient of the dense layer should typically be larger than 10^{-4} m/s (see Table 2). It can be seen from Fig. 4 that highly permeable polymers, showing CO_2 permeability of 3000 Barrer or more, combined to a dense layer thickness in the micrometer range are absolutely necessary. These values have been taken as guidelines for the dense skin polymer selection.

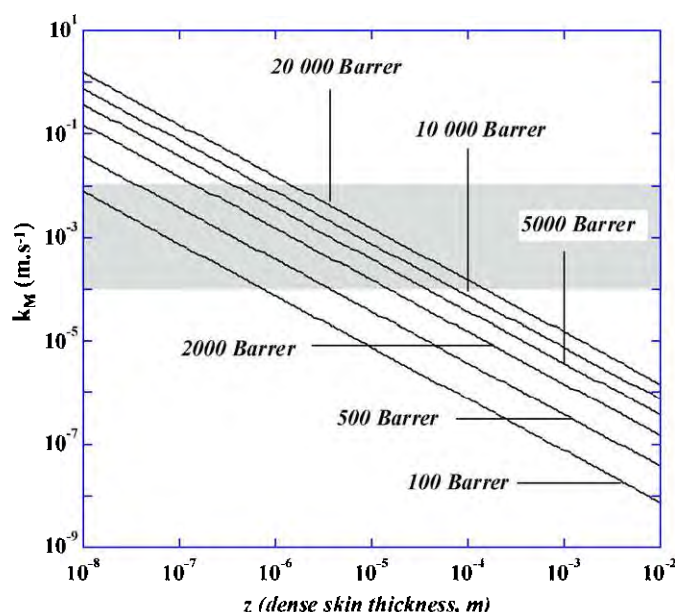


Fig. 4. General chart showing the effective mass transfer coefficient of a dense skin layer (k_m , y-axis) versus the layer thickness (z , x-axis) for different polymer permeabilities (shown in Barrer for the different curves).

2.4. Dense skin polymer selection

Historically, PDMS was first chosen as dense skin material because it was considered as the most CO_2 permeable synthetic polymer, due its elastomeric characteristics. However, Masuda et al. [21] reported later on the development of new glassy polyacetylene polymers (such as PTMSP poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)) which exhibit nearly a ten times higher permeability. PTMSP is characterized by two bulky groups attached to the backbone which provide very large amount of free volume and stiffness. Moreover, carbon-carbon double bounds may exist in both cis and trans structure depending on the conditions of their synthesis and especially on the nature of the catalyst used. This parameter is important since molecule configurations affect directly the solubility, transport conditions and ageing of the polymer [22]. Literature data show a broad range of CO_2 permeability measurements, depending on authors and material preparation (from 18,000 Barrer [23] to 37,000 Barrer [24]). Indeed, PTMSP is very sensitive to storage environment and conditions and physical ageing which has a direct impact on transport properties.

Another interesting super glassy polymer is Teflon AF2400 composed by 13 mol.% of tetrafluoroethylene and 87 mol.% of 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole. As other fluoropolymers, Teflon AF2400 shows high chemical stability, good resistance to plasticization and high permeability due to considerable amount of free volume.

The amount of free volume in PTMSP and Teflon AF2400 are higher than in PDMS which promotes considerably CO_2 transport. The CO_2 permeability of PTMSP is extremely high and this polymer represents the most interesting candidate as a dense layer of composite fibers to achieve high mass transfer. PDMS and Teflon AF2400 exhibit comparable permeabilities (Table 1) but the last one is more chemically and mechanically resistant and does not swell in most solvents.

According to the analysis exposed above, PTMSP and Teflon AF® have been selected as promising glassy polymer candidates for a dense skin membrane contactor dedicated to CO_2 capture. Preliminary tests are however absolutely necessary in order to check the gas permeability performances and solvent compatibility issues, before hollow fiber preparation is undertaken.

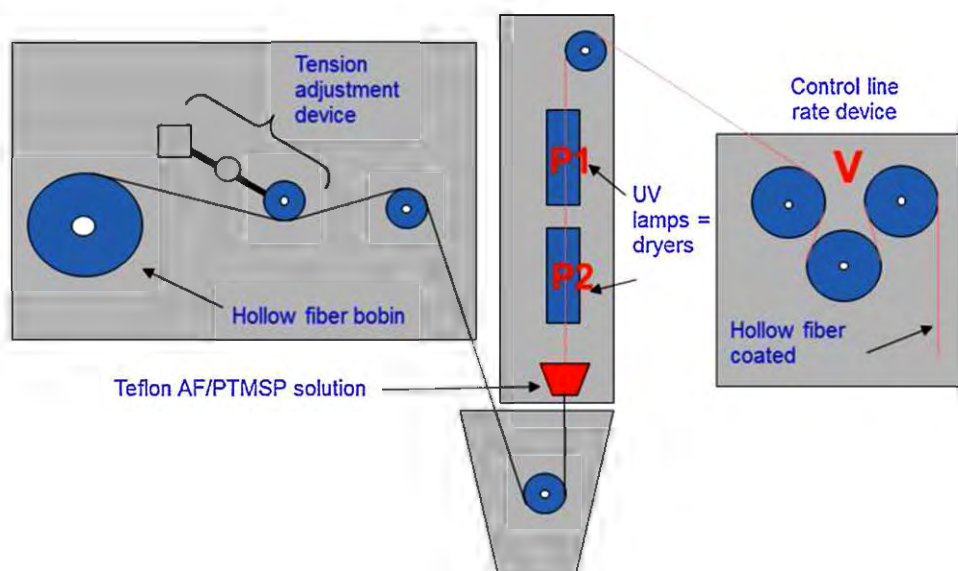


Fig. 5. Schematic representation of the experimental set-up used of hollow fibers coating of a microporous support (Oxyphan PP fiber bobbin).

3. Materials and methods

3.1. Chemicals, polymers and materials

PTMSP was purchased from ABCR GmbH & CO. KG. The polymer was dissolved in toluene (CHROMASOLV® for HPLC 99.9%, Sigma–Aldrich) or in chloroform (CHROMASOLV® Plus, for HPLC, ≥99.9%, Sigma–Aldrich) and purified in methanol (CHROMASOLV® for HPLC ≥99.9%, Sigma–Aldrich). Solution of Teflon AF2400 was directly in solution (1% wt) obtained from DuPont Fluoropolymer or was prepared by dissolving powder of Teflon AF in Fluorinert72 purchased from 3 M (France). The epoxy resin, EPOLAM 2020, was furnished by Axson France.

The amines used as solvent were monoethanolamine (MEA ReagentPlus® ≥99%, Sigma–Aldrich), diethanolamine (DEA reagent grade ≥98.0%, Sigma–Aldrich) and triethanolamine (TEA ≥99.0% (GC), Sigma–Aldrich). All the solvents were used without purification.

PP hollow fibers (Oxyphan®) used as support for composite membranes were purchased from Membrana GmbH (Germany). No pretreatment was necessary, the microporous hollow fibers being dried.

3.2. Tests on flat sheet membranes

3.2.1. Preparation of flat sheet membranes

Before casting, commercial PTMSP needed a purification step: the polymer was dissolved in toluene or chloroform [25] and the solution obtained was purified in methanol by dropwise precipitation. The polymer obtained was washed several times in methanol then dried at ambient air and finally under vacuum. The purified polymer was then dissolved again in toluene and the 1–2 wt% solution was cast in glass plate into thin films which were slowly dried at ambient air and then under vacuum until constant weight. Teflon AF2400 was simply cast into films and dried in the same way than PTMSP membranes.

3.2.2. Ageing experiments on flat sheet membranes of super glassy polymers

To check the chemical and thermal stability of PTMSP and Teflon AF2400 in terms of ageing with respect to different conditions (such as amine concentration temperature), swelling experiments were

carried out. The membranes were immersed in primary (MEA), secondary (DEA) and tertiary (TEA) amines solutions at 50 wt% and temperature cycles were operated: the samples were placed at ambient temperature during 12 h and then in an oven at 80 °C during 12 h. The weight evolution was measured daily during two months and macroscopic changes were checked like color modification or alteration of mechanical resistance. These working conditions are not representative of real operating conditions for CO₂ capture by post combustion but they allow to place these samples in stress conditions and to accelerate the ageing.

3.2.3. Permeability measurements on flat sheet membranes

CO₂ permeability measurements on flat sheet membranes were carried out by the time-lag method with Baratron pressure gauges (range 0–0.1 MPa for upstream and range 0–10 kPa for downstream). The permeability measurements were performed on native membranes and after two months or more of immersion tests, in order to check the stability of the mass transfer performances: the films were washed, dissolved in toluene and cast again to observe any eventual alteration of the permeability.

3.3. Hollow fibers preparation and characterization

3.3.1. Hollow fiber preparation

The composite fibers were obtained by coating the external side of a microporous support with a super glassy polymer solution. The coating was performed with a pilot installation, shown in Fig. 5, under continuous conditions. Starting from hollow fiber bobbin, the fiber was coated with a film of the polymer solution followed by a drying step using IR dryer (UVA PrintLE with an UV filter, Honle UV, France). After drying, a thin film of coated polymer was obtained at the outer surface of the fiber. The final thickness could be adjusted by changing the polymer concentration or the velocity. The velocity of the coating process could vary from 0 to 40 m/min. However, too low velocities lead to the destruction of the fiber due to overheating. Reasonably, the minimum speed is around 3–5 m/min.

PP hollow fibers, chosen because of commercial availability at low cost and high chemical resistance, were coated with a solution of Teflon AF2400 or PTMSP. The used concentrations are in the range 1–5 wt%. As the dense layer of polymer is obtained from the evaporation of the solvent, the choice of the solvent is crucial. The solvent must dissolve the polymer and must be enough volatile

to evaporate in few second from a solution layer of few micrometer thickness but criteria like toxicity have been also taking into account. The solvents selected vary with the polymer:

- for Teflon AF2400, only perfluorinated solvents can be used, so we chose Fluorinert72 recommended by Dupont;
- the PTMSP possibilities for solvent offer a larger choice: toluene, chloroform, cyclohexane. Chloroform was finally selected because of its low boiling point and possibility of industrial use. The commercial PTMSP was also purified as previously [25].

3.3.2. Composite hollow fibers characterization

The CO₂ permeation properties of composite hollow fibers were measured with pure CO₂ and using laboratory made stainless steel modules. One to ten fibers with a length around 30 cm were assembled in each module. CO₂ was fed into the shell side of the module and the gas permeation flux was measured in the lumen side. The pressure was slowly increased by interval of 0.5 bar up to 35 bar. Each measurement was recorded after 120 s of flux stabilization.

Water permeation was measured by using PVC modules. One to four fibers with a length around 20 cm were assembled in each module. The water was fed into the shell side, and the operating pressure was slowly increased by interval of 0.5 bar up to 2 bar. At each pressure, a waiting time of at least 2 min was respected to check whether or not water is permeated into the lumen side. As the water permeability depends on water viscosity (and thus from temperature), the measurements were normalized at 20 °C by the following equation [49]:

$$J(20\text{ }^{\circ}\text{C}) = J(T)e^{-0.0239(T-20)} \quad (8)$$

where $J(T)$ stands for water flux at the temperature T [°C] of the experiment.

For the lowest detectable permeated water volume (i.e. a small water drop), a water permeability about $0.1\text{ L h}^{-1}\text{ bar}^{-1}\text{ m}^{-2}$ would be obtained, which is negligible. Consequently, no water permeability due to a convection phenomenon has been considered further.

For characterizations, the fibers were assembled in a module with a potting. For the potting, we used an epoxy resin, EPOLAM 2020 composed of a hardener (polyamines) and a resin (epoxy compound), with a ratio 34:100.

The tensile properties were measured with a tensile tester (INSTRON 3342). The cross-head speed was 200 m/min and the initial length of the fiber was 70 mm.

The structure of the composite fibers was examined using a scanning electron microscope (HITACHI TM1000). Fibers were first immersed in ethanol, fractured in liquid nitrogen and then sputtered with a thin layer of gold.

For contact angle determination, drops of water were placed on the hollow fibers and the angles were measured with a goniometer (GBX New Technologies Development, DiGiDrop Fast/60.). The surface energy of the hollow fibers was determined by measuring contact angle of other liquids (diodomethane, formamide) and following the classical approach proposed by Owens [26].

3.3.3. Ageing tests on composite hollow fibers

Hollow fiber samples were aged in chemical solvent by immersion in a solution of MEA/water (50–50 wt%) for three months at 60 °C. After three months, the permeances were measured again according to the same protocol as the one detailed before.

3.4. Hollow fibers modules

3.4.1. Hollow fibers modules preparation

The composite hollow fibers were assembled in modules for gas/liquid absorption tests. These modules were composed of 54

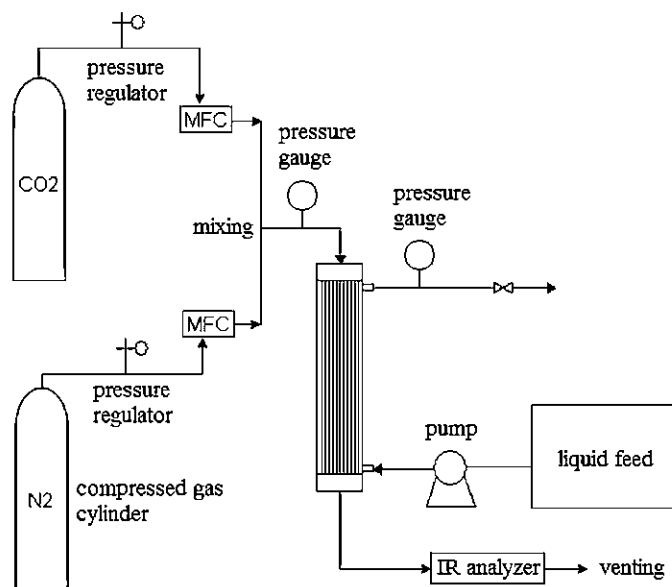


Fig. 6. Experimental set-up used for CO₂ absorption in a 20% MEA aqueous solution with the four different hollow fiber membrane contactors. MFC: mass flow controller; IR analyzer: infra-red analyzer.

fibers. The process of module fabrication consists of three main steps: (i) fabrication of the custom PVC module, (ii) pretreatment of fibers or not and (iii) one potting of the fibers with an epoxy resin.

The composite hollow fibers with Teflon AF2400 as dense skin needed a pretreatment to prevent leakages (step ii). It consisted of a short dipping in Fluorinert72 solution of the fibers end, corresponding to the future potted part. The layer of Teflon AF2400 of this part was dissolved in the solution and this allowed the potting.

3.4.2. Absorption experiments with hollow fiber modules

The absorption experiments set up is depicted in Fig. 6. A CO₂/N₂ mixture (30–70 vol.%) was prepared thanks to two mass flow meters (model 5800S, Brooks) and flowed inside the fibers. A MEA aqueous solution (20 wt%), prepared by dissolution of high purity MEA in distilled water, flowed on the shell-side of the membrane contactor counter currently. This flow configuration was required because the dense layer of the fibers is at the external side of the support. The liquid flow rate was controlled by a high precision pump (HPLC type 515, Waters) and the pressure can be regulated by a valve situated at the liquid outlet. The hollow fiber module was installed in a thermostated oven and an infra-red analyzer (MGA-3000 Multi-gas analyzer ADC) was used in order to measure the gas phase composition at the entrance and at the exit of the module. Care was taken to achieve steady state conditions for each measurement, reflected by a constant exit CO₂ concentration on the gas side over time.

4. Results and discussion

4.1. Dense skin polymer selection: permeability, chemical and thermal stability

In a first step, it was necessary to evaluate the thermal and chemical resistance of the skin materials into amines in order to ensure long-term stability during gas/liquid operations. For this purpose, ageing experiments were carried out on films of the two types of polymer: PTMSP and Teflon AF2400.

The results of the swelling analysis are shown in Table 3 with an error estimated at $\pm 2\%$. For PTMSP, swelling is limited (around 10%), which confirms the stability of the polymer after exposure to

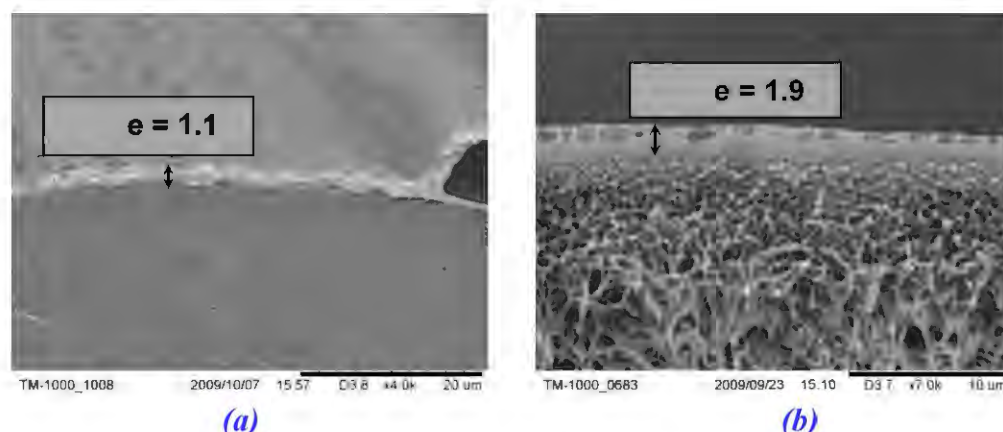


Fig. 7. SEM pictures (cross section) of the two different types of composite hollow fibers prepared and tested in this study. (a) Teflon AF 2400 average coating thickness 1.1 μm (Oxyphan.TF). (b) PTMSP average coating thickness 1.9 μm (Oxyphan.PTMSP).

Table 3

Weight evolution of PTMSP and Teflon AF2400 flat sheet membranes after immersion in different amine solutions under temperature cycles (two months experiments).

	PTMSP	Teflon AF2400
MEA	9%	–4%
DEA	6%	–3%
TEA	11%	–7%

Table 4

CO₂ permeability measurements for native flat sheet membranes and after immersion tests and temperature cycles for PTMSP and Teflon AF2400.

	PTMSP	Teflon AF2400
Native	40,800	5700
MEA	21,500	5400
DEA	22,600	–

polar liquids. For the two polymers, no macroscopic changes were observed.

In Table 4, CO₂ permeability measurements are summarized. PTMSP native films exhibit a very high permeability, in agreement with literature data [24]. After immersion in amines and temperature cycles, the permeability decreases nearly by a factor two for MEA and DEA. It is well-known that PTMSP permeabilities depend on the polymer “history” and can largely decrease because of ageing, compaction of free volumes and presence of impurities [27,28]. However, even with this level of diminution of the permeabilities, PTMSP remains the most permeable polymer for CO₂. For Teflon AF2400 films, permeability after immersion tests in MEA and temperature cycles remains stable.

These preliminary experiments demonstrate the chemical and thermal stability of PTMSP and Teflon AF2400 in aqueous amine solutions and they suggest the possibility to achieve a high and stable permeance to CO₂ based on these skin materials.

4.2. Preparation and characterization of composite fibers

According to the strategy detailed before, it is necessary, in a second step, to prepare composite fibers with a dense polymer layer, as

Table 5

Coating conditions of hollow fibers.

Composite fiber	Dense layer	wt% in the solution	Solvent	Velocity (m/min)	Dryer power ^a
Oxyphan.TF	Teflon AF2400	1	Fluorinert72	14.5	100%
Oxyphan.PTMSP	PTMSP	1	Chloroform	6.8	65%

^a Expressed as the percentage of the nominal electrical power of the lamp.

Table 6

Surface properties of composite hollow fibers (for coating conditions see Table 5).

Fiber	Contact angle (H ₂ O) (°)	$\gamma_s = \gamma_p + \gamma_d$ (mJ/m ²)
Oyphan®	110	11.8 = 1.2 + 10.6
Oxyphan.TF	127	5.6 = 0.5 + 5.1
Oxyphan.PTMSP	121	8.2 = 0.3 + 7.9

thin as possible, coated onto a microporous support. The optimized coating conditions obtained after a series of trials are summarized in Table 5 (i.e. the conditions for which the dense skin is thin, regular and without defects on the surface).

SEM pictures shown in Fig. 7 confirm the uniformity of the coated layers. Depending on the conditions (velocity, dryer power, polymer solution concentrations), regular coatings with a thickness ranging from 1 to 6 μm can be obtained. The uniformity of the coatings was also checked by water permeation measurements. Indeed, without coating, the microporous supports (Oxyphan® fibers) are logically highly permeable to water (laboratory measurement: 110 L h^{−1} m^{−2} bar^{−1} at 20 °C). The polymer used for the skin being hydrophobic and dense, the composite fibers should present no measurable permeability to liquid water if the coating is uniform and defect-free. This procedure has been experimentally applied in order to select the defect free fiber samples.

Water contact angle measurements, summarized in Table 6, show that the coatings increase the fibers hydrophobicity. The surface energy of the composite hollow fibers was calculated by using the Owens and Wendt model [26] in order to obtain the dispersive and polar contributions. From Table 6, it can be seen that the contact angle increases when a dense layer is added to the non-coated fibers whereas the surface energy decreases, especially the polar component. Thus, with the composite hollow fibers prepared in this study, no problem of wetting should result.

The mechanical properties of the virgin porous support and of the coated hollow fibers are shown in Table 7. The breaking strain (ϵ) and stress (σ) decrease compared to the non-coated support. However, the strain and stress at the elastic limit and the Young modulus are very similar with or without coating. Indeed, the tensile properties at the yield point, which are mainly considered,

Table 7

Characteristics of composite hollow fibers (for coating conditions see Table 5).

	Dense layer thickness (μm)	ϵ_B (%)	σ_B (MPa)	ϵ_E (%)	σ_E (MPa)	E (MPa)
Oxyphan®	–	887	39.9	4.3	11.6	270
Oxyphan.TF	2.1	766	32.7	4.4	11.4	260
Oxyphan.PTMSP	1.9	497	26.8	5.2	13.7	260

 ϵ_B , ϵ_E : strain elongation at the break and at the elastic limit. σ_B , σ_E : stress elongation at the break and at the elastic limit. E: Young modulus.

do not change. As the hollow fibers will be used below the yield point, the coatings do not compromise the mechanical strength in an actual process.

4.2.1. CO₂ permeances of composite hollow fibers

The CO₂ permeances of composite membranes were measured and they are summed up in Table 8. CO₂ permeance logically decreases with an increase of the thickness: the smaller the thickness, the higher the permeability. For the PTMSP coating, CO₂ permeance increases with the reduction of the speed. Indeed, when the coating velocity diminishes, the drying time of the PTMSP layer increases [29] and the gas permeance properties of PTMSP are known to be better with slow drying [30].

By applying a resistance-in-series model, it is possible to evaluate the theoretical permeance of composite fibers if the coated layer thickness is known. With 3900 Barrer and 28,000 Barrer as the CO₂ permeability respectively of Teflon AF2400 and PTMSP (see Table 1), the theoretical permeance can be calculated by the following equations:

$$\frac{1}{L_{pAB}} = \frac{1}{L_{pA}} + \frac{1}{L_{pB}} \quad (9)$$

with L_p is the permeance [NL/h m² bar]; A stands for the virgin PP fibers (Oxyphan®); B stands for Teflon AF2400 or PTMSP; and:

$$\frac{1}{L_{pB}} = \frac{370e}{\text{Perm}_B} \quad (10)$$

with e is the membrane thickness [m]; Perm permeability [Barrer]; (370 corresponds to the conversion factor of Barrer to NL/h m² bar).

In Table 8, the Oxyphan.TF fibers experimental data are in good agreement with the theoretical values, which suggests that the coating thickness is correctly evaluated. For PTMSP coatings however, the experimental permeances are very low in comparison to the theoretical values. Indeed, the free volumes, associated to the high permeability, are influenced by operational parameters in the membrane preparation process including the nature of the solvent and the evaporation conditions (temperature and duration).

The coating with PTMSP has thus to be improved and optimized, especially through the choice of solvent and the speed of drying in order to increase the CO₂ permeability.

4.2.2. Ageing of the composite hollow fibers

Fig. 8 shows the measured CO₂ flux for Oxyphan® coated with Teflon AF2400 before and after dipping in an aqueous solution of MEA. The CO₂ permeance corresponds to the slope of the flux

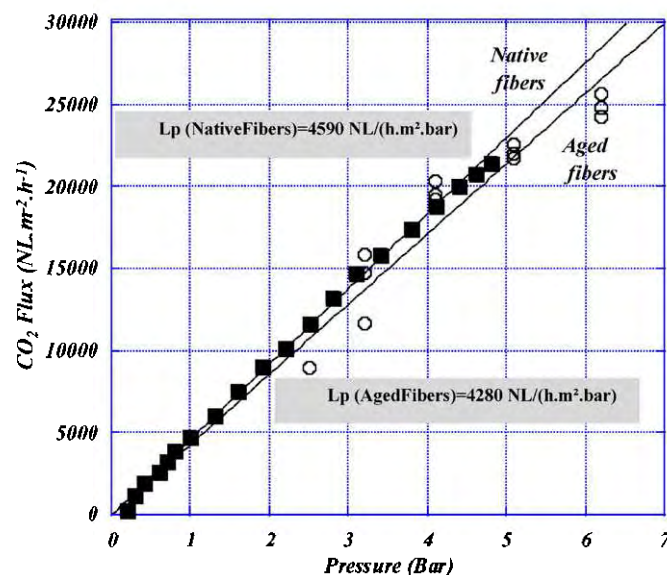


Fig. 8. CO₂ flux versus pressure for native and aged composite PP-Teflon AF fibers (Oxyphan.TF). Open circles: aged fibers; closed squares: native fibers.

based on pressure. For the virgin Oxyphan.TF fibers, the permeance is 4590 NL/(h m² bar). For the Oxyphan.TF fibers aged in MEA, we observe a tiny decrease of 6% and the permeance reaches 4280 NL/(h m² bar).

Coming back to the objectives of this study, the series of tests described in this section provide promising results: thin skin, defect free, composite fibers have been prepared, which show a high CO₂ permeability and stability when exposed to MEA solution on long time scales. The final part of the study consists to achieve a proof of concept study, based on a series of CO₂ tests performed on different hollow fiber modules in a real gas–liquid absorption environment.

4.3. Hollow fiber modules testing: absorption of CO₂ in aqueous MEA solution

The characteristics of the four different hollow fiber membrane contactors which have been tested for CO₂ absorption experiments are given in Table 9. A module based on self standing PDMS hollow fibers was tested in order to estimate the possibilities and limitations of unsupported, thick dense fibers (Fig. 1d).

Table 8CO₂ permeances of composite hollow fibers and coating conditions.

Dense layer	Speed (m/min)	Drying time (s)	Concentration (wt%)	Thickness (μm)	Experimental CO ₂ permeance (NL/h m ² bar)	Theoretical CO ₂ permeance (Eq. (8))
PTMSP	2.6	11.5	2	NM	5580	–
	6.8	4.4	2	4.3	3900	9900
	10.8	2.8	2	NM	3750	–
	6.8	4.4	1	1.9	3070	14500
Teflon AF2400	14.5	2.1	1	1.1	5900	7200
	14.5	2.1	1.3	2.1	4590	4600

NM, not measured.

Table 9
Characteristics of the four different hollow fiber modules tested for gas absorption experiments.

		Oxyphan	Oxyphan.PTMSP	Oxyphan.TF	PDMS
Module	Diameter (cm)	1.3	1.3	1.3	1.3
	Number of fibers	54	54	54	54
Fiber	Inner diameter (μm)	280	280	280	305
	Length (cm)	24	26	26	24
	Global thickness (μm)	50	51.9	51.1	165
	Dense skin thickness (μm)	–	1.9	1.1	–
Specific interfacial area based on outer diameter (m^{-1})		486	491	489	812

Oxyphan® microporous PP fibers (Fig. 1b), proposed by numerous authors for intensified CO_2 absorption processes [3,31–36], were experimented as a reference membrane contactor material. A key objective of this study is to evaluate the mass transfer performances of the reference PP module as compared to the two different composite fibers shown in Table 9 (Teflon-AF and PTMSP, Fig. 1e). A series of steady state CO_2 absorption measurements has been achieved for each module under similar operating conditions, with a 30% MEA solution flowing counter-currently. It is important to stress that the experiments with the hollow fiber module were performed on a short time scale, in order to achieve non wetting conditions for the microporous PP module. Thus, it can be postulated that the mass transfer performances of the microporous PP membranes correspond to the upper limit in terms of K value (i.e. non wetted, gas filled membrane).

The experimental CO_2 capture ratio η (Eq. (1)) is represented as a function of the gas velocity u_G in Fig. 9. The capture ratio logically decreases with increasing gas velocity due to a smaller gas/liquid contact time. For PDMS fibers, the mass transfer resistance of the dense thick membrane is very large and a limited capture ratio, ranging from 40 to 60% on the gas velocity scale tested, is obtained. Porous propylene fibers (open circles in Fig. 9) comparatively show much better performances, as reported by numerous studies with membrane contactors.

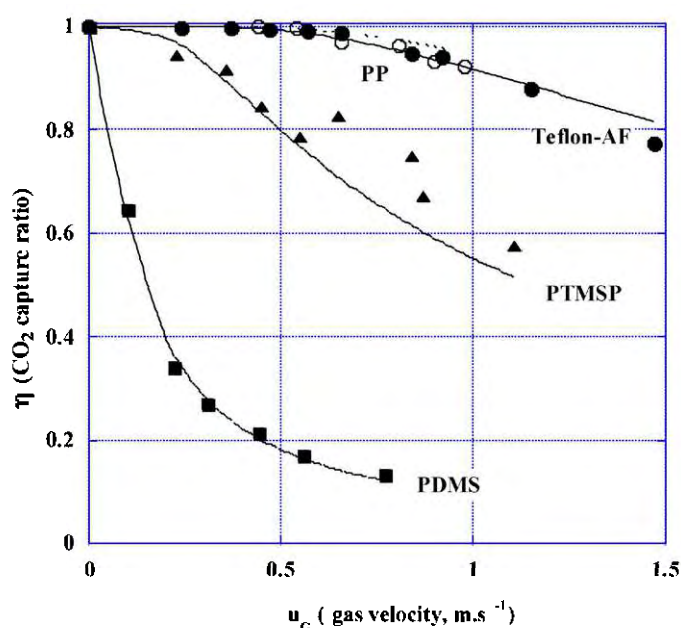


Fig. 9. Experimental CO_2 capture ratio (η) and corresponding curve fit by Eq. (3) versus gas velocity (u_G) for the different hollow fiber membrane contactors detailed in Table 9. Liquid velocity (MEA aqueous solution) = 1.6×10^{-3} m/s. Open circles: microporous PP (Oxyphan); closed circles: composite Teflon-AF dense skin (Oxyphan.TF); closed triangles: composite PTMSP dense skin (Oxyphan.PTMSP); closed squares: self supported dense PDMS.

Table 10
Overall rate constant obtained for the different hollow fiber membrane contactors by curve fitting Eq. (3) to experimental results (Fig. 9).

	Ka (s^{-1})
Oxyphan®	11.34
Oxyphan.PTMSP	3.09
Oxyphan.TF	9.59
PDMS	0.42

The PTMSP coated fibers show performances between the dense PDMS and the porous PP fibers. Better performances were expected since the dense PTMSP layer is thin and shows a permeability which should be at least five times higher than Teflon AF2400 permeability. According to CO_2 permeability measurement on these composite fibers (Table 8), the PTMSP layer presents a value of 2000 Barrer which is extremely low for this type of polymer. We suspect an accelerated ageing during the drying phase of the coating process which strongly affected the PTMSP permeability and/or a penetration of the polymer solution inside the pores.

Remarkably however, the Teflon-AF composite membrane (closed circles in Fig. 9) shows performances similar to the porous PP membrane. This promising result demonstrates that the target of this proof of study is attained: the added mass transfer resistance due to the thin and permeable film of Teflon AF2400 is small enough to compete with microporous membranes. Wetting protection can thus be obtained without any reduction in the mass transfer (i.e. intensification) performances for CO_2 absorption in MEA by a dense membrane contactor. Moreover, improvements in the preparation of PTMSP coating could possibly lead to a second type of dense hollow fibers able to prevent wetting of aqueous solutions while providing high gas permeances.

The experimental data have been successfully fitted by the expression which makes use of the overall mass transfer coefficient K approach (Eq. (3)), and the resulting Ka value for each module is reported in Table 10. Taking into account an overall Ka value in the range of 1 s^{-1} for packed column for post combustion CO_2 capture by gas–liquid absorption in amine solvent [56], a significant and promising intensification factor can clearly be expected thanks to a membrane contactor. Based on the strategy reported in this study, these mass transfer performances can be expected to be stable over long time scales, due to the wetting resistance offered by the dense skin.

5. Conclusion

The objective of this exploratory study was to evaluate the possibility to design tailor made dense skin composite hollow fiber membranes for CO_2 absorption in amine solvents, in order to develop a protection effect towards the unwanted fiber wetting phenomenon. In a first step, two glassy polymers (Teflon AF 2400 and PTMSP) have been selected as interesting dense skin candidates, because of their very high permeability towards CO_2 . A series of results has shown that these two polymers withstand a prolonged contact time with amine solutions (gas permeability

remains stable over time). In a second step it has been possible to find a procedure which enables novel composite fibers, based on these two materials, to be prepared, by coating a cheap and commercially available microporous support (PP) with a thin (ca. 1 μm), uniform, defect free layer. The hydrophobicity and the mechanical resistance of these new composite materials have been confirmed and the fibers have been assembled in modules.

The ultimate series of CO_2 gas–liquid absorption tests performed on hollow fiber modules have validated the concept: a dense skin, when carefully selected and coated, can provide a wetting protection effect to the support (but also possibly towards chemical and thermal degradation) without affecting the overall mass transfer coefficient. This result demonstrates that dense skin composite hollow fibers can compete with microporous membranes in terms of process intensification, and simultaneously offer a promising solution to the wetting problem, which is always a real hazard with microporous hydrophobic materials. More specifically, Teflon AF 2400 seems to be most effective as the reduction in mass transfer coefficient is ultimately the lowest.

Further work could be carried out with different porous supports in order to extend the concept; oxyphane, is indeed known to be a moderately permeable membrane because of its rather low porosity compared to other porous PP membranes. Moreover, in order to better evaluate the applicability of these composite hollow fibers for CO_2 capture in a post-combustion environment, long-term experiments under real operating conditions (solvent recycling loop, real flue gas, etc.) should obviously be carried out. On the other hand, the composite fibers designed in this study could also offer interesting potentialities for other applications such as gas absorption in physical solvents, liquid degassing by vacuum or gas stripping (i.e. solvent regeneration processes). Experiments in these directions are under progress.

List of symbols

a	interfacial area [m^2/m^3]
D_{eff}	effective diffusion coefficient in the membrane [m^2/s]
e	membrane thickness [m]
E	Young modulus [MPa]
H_{adim}	adimensional Henry's constant
J_{CO_2}	molar flux [$\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$]
k_g	local mass transfer coefficient in the gas phase [m/s]
k_l	local mass transfer coefficient in the liquid phase [m/s]
k_m	local mass transfer coefficient in the membrane [m/s]
K	overall mass transfer coefficient [m/s]
L	fiber length [m]
L_p	permeance [$\text{NL}/\text{h m}^2 \text{ bar}$]
$P_{\text{breakthrough}}$	breakthrough pressure [Pa]
Perm	permeability of the membrane [$\text{m}^3 \text{ m}/\text{m}^2 \text{ s Pa}$]
$r_{p,\text{max}}$	largest pore radius [m]
R	ideal gas constant [$\text{J}/\text{mol K}$]
T	temperature [K]
u_g	gas velocity [m/s]
v_m	molar volume [m^3/mol]
z	axial coordinate [m]
ΔC	concentration difference [mol/m^3]
ΔP	pressure difference [Pa]
$[\text{CO}_2]$	CO_2 concentration [mol/m^3]
ε	strain elongation
γ_d	dispersive contribution of the surface energy [mJ/m^2]
γ_p	polar contribution of the surface energy [mJ/m^2]
γ_s	surface energy [mJ/m^2]
σ	stress elongation [MPa]
θ	contact angle [$^\circ$]
η	capture ratio

Acknowledgement

This research was funded by the ANR (Agence Nationale de la Recherche), through the grant CICADI project.

References

- [1] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press for the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, 2005.
- [2] Z. Qi, E.L. Cussler, Microporous hollow fibers for gas absorption. I. Mass transfer in the liquid, *Journal of Membrane Science* 23 (3) (1985) 321–332.
- [3] Z. Qi, E.L. Cussler, Microporous hollow fibers for gas absorption. II. Mass transfer across the membrane, *Journal of Membrane Science* 23 (3) (1985) 333–345.
- [4] S. Karoor, K.K. Sirkar, Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 674–684.
- [5] D. deMontigny, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (15) (2005) 5726–5732.
- [6] M. Mavroudi, S.P. Kaldis, G.P. Sakellariopoulos, Reduction of CO_2 emissions by a membrane contacting process, *Fuel* 82 (15) (2003) 2153–2159.
- [7] R. Wang, D.F. Li, C. Zhou, M. Liu, D.T. Liang, Impact of DEA solutions with and without CO_2 loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors, *Journal of Membrane Science* 229 (1) (2004) 147–157.
- [8] D. deMontigny, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO_2 absorption, *Journal of Membrane Science* 277 (1) (2006) 99–107.
- [9] S. Atcharyawut, R. Jiratananon, R. Wang, Separation of CO_2 from CH_4 by using gas–liquid membrane contacting process, *Journal of Membrane Science* 304 (2007) 163–172.
- [10] S. Khaisri, D. deMontigny, P. Tontiwachwuthikul, R. Jiratananon, Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor, *Separation and Purification Technology* 65 (3) (2009) 290–297.
- [11] H.B. Al-Saffar, B. Ozturk, R. Hughes, A comparison of porous and non-porous gas–liquid membrane contactors for gas separation, *Chemical Engineering Research and Design* 75 (1997) 685–692.
- [12] K. Li, W.K. Teo, Use of permeation and absorption methods for CO_2 removal in hollow fiber membrane modules, *Separation and Purification Technology* 13 (1) (1998) 79–88.
- [13] M.H. Al-Marzouqi, S.A.M. Marzouk, M.H. El-Naas, N. Abdullatif, CO_2 removal from CO_2 – CH_4 gas mixture using different solvents and hollow fiber membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (7) (2009) 3600–3605.
- [14] G.O. Yahaya, Separation of volatile organic compounds (BTEX) from aqueous solutions by a composite organophilic hollow fiber membrane-based pervaporation process, *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 82–90.
- [15] M. Sandru, S.H. Haukebo, M. Hagg, Composite hollow fiber membranes for CO_2 capture, *Journal of Membrane Science* 346 (2010) 172–186.
- [16] H. Kreulen, C. Smolders, G.F. Versteeg, W. van Swaaij, Microporous hollow fiber membrane modules as gas–liquid contactors. Part 2. Mass transfer with chemical reaction, *Journal of Membrane Science* 78 (1993) 217–238.
- [17] O. Falk-Pedersen, H. Dannström, Separation of carbon dioxide from offshore gas turbine exhaust, *Energy Conversion and Management* 38 (1) (1997) S81–S86.
- [18] S.A. Stern, V.M. Shah, B.J. Hardy, Structure–permeability relationships in silicone polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 25 (6) (1987) 1263–1298.
- [19] S.R. Wickramasinghe, M.J. Semmens, E.L. Cussler, Hollow fiber modules made with hollow fiber fabric, *Journal of Membrane Science* 84 (1) (1993) 1–14.
- [20] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, R. Di Felice, R. Firpo, CO_2 removal from a gas stream by membrane contactor, *Separation and Purification Technology* 59 (1) (2008) 85–90.
- [21] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, K. Takada, Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability, *Journal of the American Chemical Society* 105 (25) (1983) 7473–7474.
- [22] V.S. Khotimsky, M.V. Tchirkova, E.G. Litvinova, A.I. Rebrov, G.N. Bondarenko, Poly[1-(trimethylgermyl)-1-propyne] and poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with various geometries: their synthesis and properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (2003) 2133–2155.
- [23] K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, T. Higashimura, Gas permeability of polyacetylenes carrying substituents, *Journal of Applied Polymer Science* 30 (4) (1985) 1605–1616.
- [24] L.M. Robeson, Polymer membranes for gas separation, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4 (6) (1999) 549–552.
- [25] T. Aouak, A. Petit, Polymérisation des alcynes terminaux siliciés par un système amorceur constitué de carboxylate de Fe(III) et de triéthylaluminium: Synthèse et caractérisation, *European Polymer Journal* 32 (1996) 709–716.
- [26] D. Owens, Some thermodynamic aspects of polymer adhesion, *Journal of Applied Polymer Science* 14 (1970) 1725–1730.
- [27] N.A. Platé, et al., Gas and vapor permeation and sorption in poly(trimethylsilylpropyne), *Journal of Membrane Science* 60 (1) (1991) 13–24.

- [28] K. Nagai, T. Nakagawa, Effects of aging on the gas permeability and solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes synthesized with various catalysts, *Journal of Membrane Science* 105 (n°3) (1995) 261–272.
- [29] D. Quéré, Thin films flowing on vertical fibers, *Europhysics Letters* 13 (1990) 721–726.
- [30] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B.D. Freeman, I. Pinnau, Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions, *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 721–798.
- [31] H.A. Rangwala, Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 112 (n°2) (1996) 229–240.
- [32] S.H. Lin, P.C. Chiang, C.F. Hsieh, M.H. Li, K.L. Tung, Absorption of carbon dioxide by the absorbent composed of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol in PVDF membrane contactor, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39 (2008) 13–21.
- [33] P.S. Kumar, J.A. Hogendoorn, P.H.M. Feron, G.F. Versteeg, Approximate solution to predict the enhancement factor for the reactive absorption of a gas in a liquid flowing through a microporous membrane hollow fiber, *Journal of Membrane Science* 213 (n°1) (2003) 231–245.
- [34] S.H. Lin, C.F. Hsieh, M.H. Li, K.L. Tung, Determination of mass transfer resistance during absorption of carbon dioxide by mixed absorbents in PVDF and PP membrane contactor, *Desalination* 249 (2009) 647–653.
- [35] S. Atcharyawut, C. Feng, R. Wang, R. Jiraratananon, D.T. Liang, Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas–liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers, *Journal of Membrane Science* 285 (1) (2006) 272–281.
- [36] S.H. Lin, K.L. Tung, W.J. Chen, H.W. Chang, Absorption of carbon dioxide by mixed piperazine–alkanolamine absorbent in a plasma-modified polypropylene hollow fiber contactor, *Journal of Membrane Science* 333 (1) (2009) 30–37.
- [39] Y. Ichiraku, S.A. Stern, T. Nakagawa, An investigation of the high gas permeability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Journal of Membrane Science* 34 (1) (1987) 5–18.
- [40] I. Pinnau, L.G. Toy, Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene, *Journal of Membrane Science* 109 (1) (1996) 125–133.
- [41] Y. Lv, X. Yu, S.T. Tu, Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 362 (2010) 444–462.
- [42] J. Franco, D. deMontigny, S. Kentish, J. Perera, G. Stevens, A study of the mass transfer of CO₂ through different membrane materials in the membrane gas absorption process, *Separation Science & Technology* 43 (2) (2008) 225–243.
- [43] D. Basmdjian, *Mass Transfer and Separation Processes: Principles and Applications*, CRC Press, 2007.
- [44] R. Steeneveldt, B. Berger, T.A. Torp, CO₂ capture and storage: closing the knowing doing gap, *Chemical Engineering Research & Design* 84 (A9) (2006) 739–763.
- [45] S.B. Iversen, V.K. Bhatia, K. Dam-Johansen, G. Jonsson, Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 130 (1997) 205–217.
- [46] F. Porcheron, S. Drodz, Hollow fiber membrane contactor transient experiments for the characterization of gas–liquid thermodynamics and mass transfer properties, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 265.
- [47] E.L. Cussler, E.L. Diffusion, *Mass Transfer in Fluid Systems*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1997.
- [48] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science* 107 (1995) 1.
- [49] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, England, 2004.
- [50] A.B. Shelekhin, I.N. Beckman, Gas separation processes in membrane absorber, *Journal of Membrane Science* 73 (1992) 73.
- [51] P. Kosaraju, A.S. Kovvali, K.K. Sirkar, Hollow fiber membrane contactor based CO₂ absorption-stripping using novel solvents and membranes, *Industrial Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 1250–1258.
- [52] K. Simmons, K. Nijmeijer, M. Wessling, Gas–liquid membrane contactors for CO₂ removal, *Journal of Membrane Science* 340 (2009) 214.
- [53] H. Yasuda, K.J. Rosengren, Isobaric Measurement of gas permeability of polymers, *Journal of Applied Polymer Science* 14 (1970) 2839.
- [54] R.T. Chern, L. Jia, S. Shimoda, H.B. Hopfenberg, *Journal of Membrane Science* 48 (1990) 333.
- [55] V. Teplyakov, P. Meares, Correlation aspects of the selective gas permeabilities of polymeric materials and membranes, *Gas Separation & Purification* 4 (1990) 66.
- [56] F.A. Tobiesen, H.F. Svendsen, O. Juluissen, Experimental validation of a rigorous absorber model for CO₂ postcombustion capture, *AIChE Journal* 53 (4) (2007) 846–865.

Towards green membranes: preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as a biosolvent

Y. Medina-Gonzalez¹, P. Aimar, J.-F. Lahitte and J.-C. Remigy*

Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, INPT, UPS, F-31062 Toulouse cedex 09, France; Laboratoire de Génie Chimique, CNRS, F-31062 Toulouse cedex 09, France

(Received 6 December 2009; final version received 11 May 2010)

Ultrafiltration membranes were prepared using cellulose acetate (CA) as a polymer, LiCl and CaCl₂ as porogens and methyl-(S)-lactate as a solvent. CA, methyl lactate and the porogens used in this work are obtained from renewable resources; they are biodegradable, non-toxic and non-volatile organic compounds. Flat sheet ultrafiltration membranes were prepared by the phase inversion technique. A molecular weight cut-off between 15 and 35 kDa (polyethylene glycol) and pure water permeability between 13 and 177 litres h⁻¹m⁻² bar⁻¹ were obtained. These parameters are in the ideal range for water treatment industry. Improvement of pollutant degree and ecotoxicity of the process was evaluated by 'green' metrics by the *P* (pollutants, persistent and bioaccumulative) and *E* (ecotoxicity) parameters. Both of these variables were recorded as zero using our method. This study represents a step ahead towards the production of ultrafiltration polymeric membranes by a 'greener' process than current methods.

Keywords: biosolvents; green membranes; methyl lactate; polysulphone; ultrafiltration

1. Introduction

It is widely acknowledged that there is a growing need for more environmentally acceptable processes in the chemical industry. This trend towards what has become known as 'green chemistry' or 'sustainable engineering' needs research on technologies that use preferably renewable raw materials, produce less waste and avoid the use of toxic and hazardous reagents and solvents (Anastas and Warner 1998).

In this context, biosolvents have been considered as one type of product meant to reduce pollution and environmental footprints. They are now widely used in cosmetics, pharmaceuticals and food industries. Some of them, such as fatty acid alkyl esters, are even used as biolubricants, a rapidly expanding field. Ethyl lactate, for example, has been proposed as a substitution solvent in magnetic tapes industry in the past (Nikles *et al.* 2001).

Membrane technology that is considered as a waste- and energy-efficient process could better control their environmental footprint simply by using such 'green' solvents. One of the most commonly used materials to prepare membranes is cellulose acetate (CA). This polymer is obtained by introducing the acetyl radical of acetic acid into cellulose (cotton or wood), which is renewable in nature (Siracusa *et al.* 2008).

Initially, CA membranes were developed for desalination of water by reverse osmosis, but essentially identical

membranes have been used in pervaporation to dehydrate alcohol and are currently used in gas permeation to separate carbon dioxide from natural gas (Loeb and Sourirajan 1963, Baker 2004). Ultrafiltration CA membranes are currently used in water treatment, where the accepted molecular weight cut-off (MWCO) must be between 15 and 25 kDa and flux should be as high as possible, but at least 150 litres h⁻¹m⁻². Currently, membranes obtained from this polymer are inexpensive and easy to produce. Additionally, it has been shown that CA is biodegradable (depending on its degree of acetylation), being hydrolysed into ethyl alcohol and lactic acid, common constituents of food (Ishigaki *et al.* 2004).

CA membranes are currently fabricated by wet phase inversion. In this technique, a polymer and a porogen are solubilised in a suitable solvent (dope solution). This dope solution is cast on a glass plate and the film obtained is then immersed into a coagulation bath (a non-solvent of the polymer). Solvent and non-solvent exchange occurs, leading to a phase inversion. A flat sheet polymeric membrane is then obtained. The same method is also applied to produce hollow fibres by extrusion of the dope solution. Depending on the polymer, solvents currently used in dope solutions are *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), *N,N*-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulphoxide (DMSO), acetone, cyclohexane, chloroform, etc.

*Corresponding author. Email: remigy@chimie.ups-tlse.fr

Table 1. Environmental and human health risks of commonly used solvents. Ethyl and methyl lactates, as well as FAME, are presented for comparison purposes.

Product	LD ₅₀ (g kg ⁻¹)	Vapour pressure (mmHg)	Risks	Hansen solubility parameters (MPa ^{1/2})			
				δ_d	δ_p	δ_h	d (solvent-CA) (MPa ^{1/2})
CA	> 3.2 (OR)	—	None	16.0	7.2	13.5	—
Cyclohexane	12.7 (OR)	—	—	—	—	—	—
DMSO	0.8 (OM)	96.8	Mutagen	16.8	0.0	0.2	15.14
Acetone	14.5 (OR)	0.42	Mutagen, tumorigenic	3.7	3.3	2.0	17.28
Chloroform	5.8 (OR)	181	Highly flammable	15.5	10.4	7.0	7.26
NMP	1.2 (OR)	—	—	—	—	—	—
	0.08 (OM)	158.3	Mutagen, teratogen	17.8	3.1	5.7	8.99
	3.9 (OR)	—	—	—	—	—	—
	8 (SR)	0.5 (25°C)	Irritant	18.0	12.3	7.2	8.35
FAME C8 to C18	> 20 (OM)	2 (52°C)	None	17.0	4.5	5.6	17.05
Ethyl lactate	8.2 (OR)	—	—	—	—	—	—
	2.5 (OM)	5 (30°C)	None	16.0	7.6	12.5	1.08
Methyl lactate	> 5 (OR)	2.6	None	15.8	6.5	10.2	3.38

Notes: LD₅₀, lethal dose 50% (INRS 2007). OR, oral rat; OM, oral mouse; SR, skin rabbit. Vapour pressure is presented at 20°C unless otherwise indicated. Hansen solubility parameters (Meireles *et al.* 1995) and distance from the solvent to CA in the Hansen 3D space.

Some of these solvents are considered volatile organic compounds (VOCs) and some of them are harmful to environment or to human health (Table 1).

Another inconvenience of the use of current solvents is that they are non-renewable resources (Browning 1987, Sigma-Aldrich 1988, Browning 1990, Browning 1992, Lewis and van Nostrand 1996, ILO 1998, Gerin 2002). The case of the NMP is special as this solvent is not yet considered as dangerous, but its toxicological classification is expected to change as 'toxic and dangerous to reproduction' (INRS 2007). Inexpensive natural products with the added advantage of being readily biodegradable are currently being used as environmentally attractive solvents. Table 1 shows the properties of some of these solvents.

As the solvents used in the coagulation bath must not solubilise the polymer, water is frequently employed because it is cheap, easy to use and it does not solubilise most of the polymers. A mixture of a solvent and a non-solvent (of polymer) is sometimes used to control phase inversion.

During the membrane manufacturing process, the solvent contained in the dope solution is lost in the water used as the coagulation bath. The mixture of the solvent from the dope solution and the non-solvent from the coagulation bath is sent directly to the wastewater treatment plant or to a recycling unit. Treatment of these effluents is not easy due to their toxicity, volatility and environmental implications of the solvents used. This is the key point in the management of effluents from membrane production, as these solvents must be treated before disposal. When a treatment is possible, it is generally expensive.

The environmental impact of membrane production processes can hence be improved. An important component of green chemistry is the search for new solvents to replace VOCs and other toxic, mutagenic or carcinogenic solvents. Ideally, solvent substitution should reduce toxicity and volatility and should be obtained from renewable resources as stated in principle 4 of green chemistry: safer chemicals (Anastas and Warner 1998, Anastas 2002, Chang 2002, Warner *et al.* 2004). In addition, reverse osmosis and ultrafiltration membranes for the production of drinking water have a 10% per year expansion. According to a study published by Global Markets Direct 2010, the membrane treatment market for industrial water and wastewater is expected to grow at a compound annual growth rate (CAGR) of 13% from \$2.3 billion in 2008 through 2015 to reach \$5.5 billion. Globally, membrane treatment is likely to witness 15% CAGR growth during 2008–2015.

Ultrafiltration has a broad variety of applications ranging from the processing of biological macromolecules to wastewater treatment. Food and biotechnological applications account for nearly 40% of the current total usage of ultrafiltration membranes. Processing of biological macromolecules, such as proteins and nucleic acids, has assumed a significant importance in the bioprocess industry, where the impact of downstream processing on the overall process economics is now better appreciated (Rizvi 2009). The use of ultrafiltration in the biotechnology industry is growing even faster than the sector itself. Purchasing of ultrafiltration membranes and modules grows at the rate of \$300 million and crossflow equipment at a rate of \$700 million per year only in biotechnology and pharmaceutical industries (McIlvaine 2005). The US

market for membrane modules used in liquid and gas separations is expected to be worth \$2.3 billion in 2008. This will increase to \$3.3 billion in 2013, for a CAGR of 7.8%.

Preparation of ultrafiltration membranes showing characteristics similar to those employed in water production processes by using a greener route than the traditional one presents a challenge. The aim of this work was to prepare CA membranes by substituting the solvents used traditionally such as NMP by greener solvents.

2. Experimental

2.1 Determination of suitable solvents and porogens

The first step was to find a substitute solvent for CA. This solvent must be water miscible in all proportions and solubilise the porogens and the polymer, giving a suitable solution to form a membrane. For instance, fatty acid methyl esters (FAME) could not be tested due to their poor solubility in water. Hansen solubility parameters were used as a first approach (Hansen 2000) to create a short list of potential candidates. The criterion to choose the candidate was the distance between the solvents and CA points on the Hansen 3D space (d), calculated by Equation (1). These distances are shown in Table 1.

$$d = \sqrt{(\delta_{ds} - \delta_{dCA})^2 + (\delta_{ps} - \delta_{pCA})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{hCA})^2}, \quad (1)$$

where d is the interaction distance between the solvents and CA, δ_d is the dispersion parameter, δ_p is the polar parameter, δ_h is the hydrogen bonding parameter, S is the solvent and CA is cellulose acetate.

The short distance between methyl lactate and CA suggested that it could be a suitable solvent.

As the pore size distribution of a membrane plays a key role on its performance, the porogen is an important component of the preparation process. Two porogens currently used in the phase inversion membranes production are polyvinylpyrrolidone (PVP) and PEG of different molecular weights. Toxicities of PVP and PEG are still not completely known (Sigma-Aldrich 1998). Nevertheless, neither of them is produced from renewable resources because they are petrochemicals.

Salts can be used as porogens and we have selected LiCl and CaCl_2 for our experiments.

2.2 Membrane preparation

Methyl-(S)-lactate was kindly provided by Purac, Barcelona, Spain (97% purity). CA-398-3 was obtained from Eastman, Poitiers, France. LiCl and CaCl_2 (99% purity) were purchased from Sigma-Aldrich, Lyon, France. All products were used without further purification. Membranes were obtained by wet phase inversion. Concentration

of the polymer in Loeb–Sourirajan type porous membranes is normally found between 13 and 17%. Nevertheless, concentrations as high as 23% have already been studied (Mulder 1997, Baker 2004). Solutions of CA in methyl lactate were prepared at concentrations of 16 and 20% w/w in the following way: CA was solubilised in methyl lactate at 80°C, and LiCl was then added at 6% w/w and mixed thoroughly overnight at 80°C. When observing the literature, porogens such as polyethylene glycol are not added in a concentration higher than 10% to the cast solution as the viscosity makes it impossible to be cast. After adding the porogen, solutions were allowed to reach room temperature prior to casting. The solutions were cast on a glass plate using a Gardner knife with a gap of 120 μm , and the glass plate was immediately immersed in water at 25°C as the coagulation bath. In order to observe the effect of a more readily available salt, the best of the membranes obtained with LiCl was prepared with CaCl_2 this time. This membrane was prepared using CaCl_2 instead of LiCl at 6% and a concentration in CA of 20%. Dope solution was prepared in the same way as with LiCl.

2.3 Membrane characterisation

The obtained membranes were characterised using a scanning electronic microscope (SEM) (JEOL JSM 6700F). Cross sections of the membranes were obtained by breaking the membranes after they had been immersed successively in methanol and liquid nitrogen for a few seconds. Pure water permeability, solution flux and MWCO were measured using an Amicon cell (Millipore, Model 8050; Molsheim, France) on the equipment sketched in Figure 1. Solutions of PEG of various molecular weights (Table 2) at 1 mg/ml were used for MWCO tests according to the method developed by Causserand *et al.* (2004). This method minimises the effects of concentration polarisation by successive filtrations at various transmembrane pressures (or various permeation fluxes) of the same PEG solution in order to obtain, by extrapolation, the retention at zero pressure (or zero flux). This method allows the determination of the intrinsic retention of a PEG tracer, which is independent of the operating conditions. Concentrations of PEG in permeate and retentate were determined by total organic

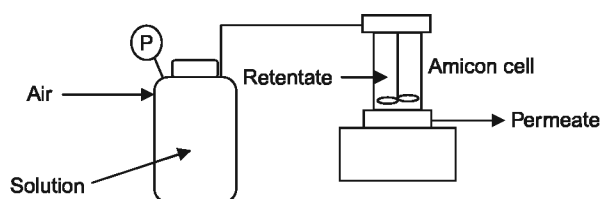


Figure 1. Lab-scale equipment for mass transfer characterisation (permeability, PEG retention and MWCO determination).

Table 2. Molecular mass and hydrodynamic radius of the PEG used on the MWCO determination.

Molecular weight (kDa)	Hydrodynamic radius (nm)
0	0
10	4.6
20	6.7
35	9.2
100	16.4
200	24.2

carbon (TOC) using a TOC standard model equipment TOC-VCSN (Combustion catalytic oxidation/NDIR method, standalone, standard model) from Shimadzu. As a measure of resistance of these membranes to normally exerted stress, tests of breaking pressure were effectuated by using an Amicon cell in the same equipment sketched in Figure 1. These measurements enabled us to compare the performance of our membranes with those that are commercially available. In all cases, no membrane compaction before breaking pressure was observed in our experiments.

3. Results and discussion

Hansen parameters allowed us to find that alkyl lactates could replace solvents such as NMP, chloroform, acetone, etc. As shown in Table 1, in the Hansen 3D space, the distance between methyl lactate and CA is small compared to the distance between NMP and CA. This suggested that methyl lactate could be a good solvent for the polymer. The distance between CA and ethyl lactate was the smallest, but solubility tests revealed that methyl lactate was the best solvent for membrane preparation as the viscosity of the final solution allowed us to prepare the membranes by the Gardner knife technique. When ethyl lactate was used, the viscosity did not allow this step. Lowering the quantity of CA in the dope solution to obtain a good viscosity leads to less-resistant membranes. Nevertheless, a future investigation of the possible use of ethyl lactate may be worthwhile.

When substituting solvents, capacity of the substituting solvent to be used in large scale, as well as its cost and availability, becomes crucial. Methyl lactate has been largely considered as a green solvent and its production

at large scale has been strongly encouraged. The Argonne National Laboratory in its programme for the production of methyl lactate to be used as an intermediate for the production of a host of other chemicals, polymers and specialty derivatives has shown that a manufacturing cost of methyl lactate as 29.1 ¢/lb is achievable (Datta *et al.* 1995). This allows the thinking that market and prices of green solvents such as alkyl lactates will become interesting in the near future. Temperature for preparing the dope solution has not been optimised, and has been chosen to minimise the time to prepare it in the laboratory, nevertheless, as CA is soluble in methyl lactate at room temperature (Mishra 2000), dope solutions could be prepared at 25°C.

The characteristics of the membranes obtained are summarised in Table 3. The pure water permeabilities obtained were between 13 and 177 litres h⁻¹m⁻²bar⁻¹. The breaking pressures were from 3 to more than 5 bars. In all cases, no compaction was observed before membrane rupture. The breaking pressure of the membrane prepared with CaCl₂ was the highest of all of the membranes prepared (i.e. 5 bars). As the CA concentration increased from 16 to 20% with LiCl as the porogen, pure water permeability decreased from 177 to 23 litres h⁻¹m⁻²bar⁻¹.

Intrinsic retention vs. molecular weight of PEG for three membranes is shown in Figure 2. The hydrodynamic radii (r_{hyd}) of the PEG molecules were calculated as a function of the molecular weight using Figure 2 (Meireles *et al.* 1995, Causserand *et al.* 2004):

$$r_{\text{hyd}} = \left(\frac{3[\eta]MM_{\text{PEG}}}{4\pi\xi N} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

where r_{hyd} is the hydrodynamic radius of PEG, $[\eta]$ is the intrinsic viscosity of the solution (m³ g⁻¹) calculated as $[\eta] = 4.9 \times 10^{-8}(MM_{\text{PEG}})^{0.672}$, MM_{PEG} is the molecular weight of PEG, $[\eta]MM_{\text{PEG}}$ is the hydrodynamic volume (m³ mol⁻¹), ξ is the proportionality constant between the radius of the equivalent sphere and the radius of gyration of the polymer molecule (taken as equal to 1) and N is Avogadro's number (mol⁻¹).

The MWCO of the membranes obtained by the method described varied between 15 kDa (5.7 nm in hydrodynamic

Table 3. Membranes MWCO, pure water permeability and breaking pressure.

Membrane % _w polymer, porogen	MWCO		Pure water permeability at 20°C (litres h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	Breaking pressure (bubble point) (bar)
	PEG (kDa)	r_{hyd} (nm)		
16% CA, LiCl	35	9.2	177	4.5
20% CA, LiCl	20	6.7	23	3
20% CA, CaCl ₂	15	5.7	13	>5
Sterlitech CA UF CQ ^a	20	6.7	10.2	<4.9

^aData from the manufacturer.

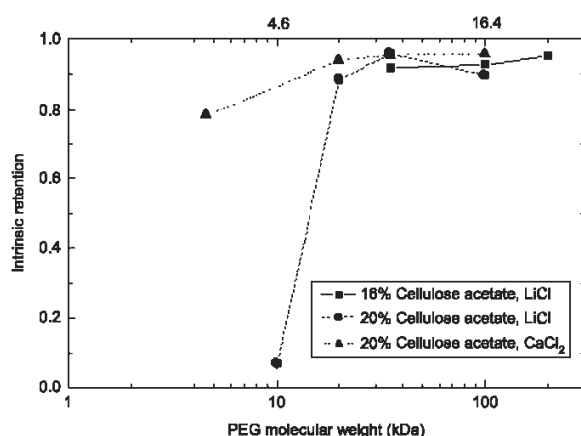


Figure 2. MWCO determination: intrinsic retention vs. PEG molecular weight and hydrodynamic radius.

radius) and 35 kDa (9.2 nm) using PEG as a tracer. The cut-off of the membrane is also given using the hydrodynamic radius for comparison with other tracers such as dextrans (Meireles *et al.* 1995, Causserand *et al.* 2004). The characteristics of the three membranes were in the range of the ultrafiltration as defined by the European Society of Membrane Science and Technology, with MWCO between 10 and 500 kDa (Koops 1995). The membrane fabricated using CaCl_2 as the porogen showed the lower MWCO with 15 kDa. The membranes prepared had a rejection comparable to or better than those found in the literature when CA membranes are prepared in the presence of NMP as a solvent and PEG or PVP as porogens, where rejections of 20–69 kDa are currently found (Lafrenière *et al.* 1987, Raguime *et al.* 2007).

In the case of membranes prepared with LiCl, the MWCO changed with the concentration of the polymer of the dope solution: a MWCO of 35 kDa was observed in a membrane prepared from a solution with 16% of the polymer, while a membrane prepared with 20% of CA shown a MWCO of 20 kDa. This behaviour has already been reported, for example, by Lafrenière *et al.* (1987) who prepared polysulphone ultrafiltration membranes using NMP as a solvent and PVP as a porogen. The authors also observed a direct dependence of PEG retention on the polymer concentration with MWCO varying from 7 to 3 kDa when the polymer concentration increased from 15 to 20%.

Microphotographs obtained by SEM are shown in Figures 3–5, and commercial membrane Sterlitech CA UF CQ (CA, ultrafiltration, GE Osmonics) in CA is shown in Figure 6 for comparison purposes. A high number of macrovoids were observed on membranes produced using LiCl (see Figures 3 and 4), together with a sponge-like structure (Figures 3(b) and 4(b)). The membrane obtained with 16% CA and 6% LiCl (Figure 3) shows a porous structure (Figure 3(b)). This structure is characteristic of a

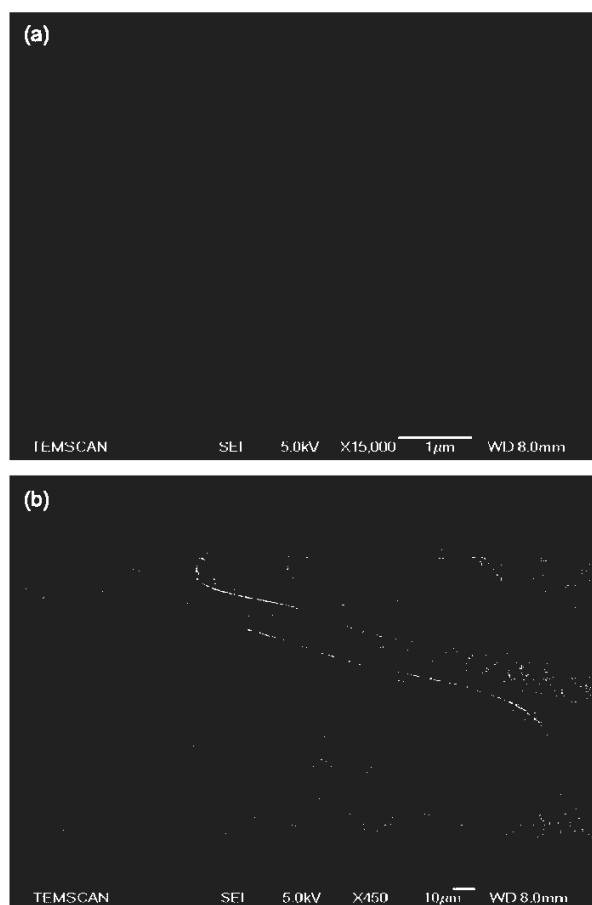


Figure 3. SEM image of the skin (a) and of the cross section (b) of the membrane obtained with 16% w/w CA, 6% LiCl and methyl lactate as a solvent.

membrane with high flux and MWCO (Strathmann *et al.* 1975). These membranes are currently used in low-pressure ultrafiltration applications. A structure like the one shown in Figure 4(b), where finger-like pores are isolated on a sponge-like structure, reveals that during phase inversion, the pore initiation was difficult, but once the pore was formed it could have penetrated across the entire membrane. This structure is between a structure with finger-like pores and a sponge-like one. The presence of macrovoids in membranes is often undesirable. Structures containing macrovoids tend to be fragile or defective, as the macrovoids can be connected to surface pores giving a defective membrane (Zeman and Zydney 1996, Remigy and Meireles 2006, Remigy 2009).

The width and the length of the macrovoids seemed to be dependent on the CA concentration in the dope solution, as shown in Figures 3(b) and 4(b). The shape of the macrovoids shown in Figure 3 (low polymer concentration) seems to be compressed during membrane formation. These macrovoids lead to a more fragile

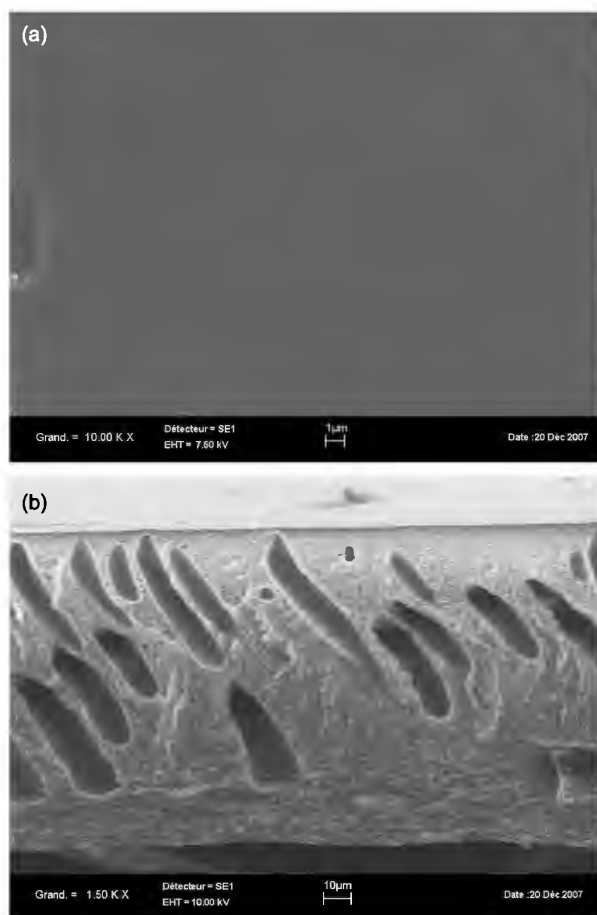


Figure 4. SEM image of the skin (a) and of the cross section (b) of the membrane obtained with 20% w/w CA, 6% LiCl and methyl lactate as a solvent.

structure as demonstrated by the low breaking pressures observed.

For membranes obtained with a solution of 20% of CA and CaCl_2 as a porogen (Figure 5), no macrovoids were present (Figure 5(b)), whereas a spongy structure was observed with pore diameters in the micrometre range. It is interesting to observe that the same structure can be found in the commercial sample of the ultrafiltration CA membrane (Figure 6). In our case, this membrane was the most resistant to pressure of all the membranes studied. This is undoubtedly due to the homogeneous sponge-like structure and the lack of macrovoids. Performance of this membrane is comparable to the commercial ultrafiltration membrane (Table 3) with a MWCO in the 15–20 kDa range and a pure water permeability in the $10\text{--}15\text{ litres h}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ range. Although these results are encouraging, we believe our membranes could be further improved to obtain better pure water fluxes.

The transition between a finger-like pore structure and a sponge-like structure in our membranes agrees with results cited previously by Smolders *et al.* (1992), where

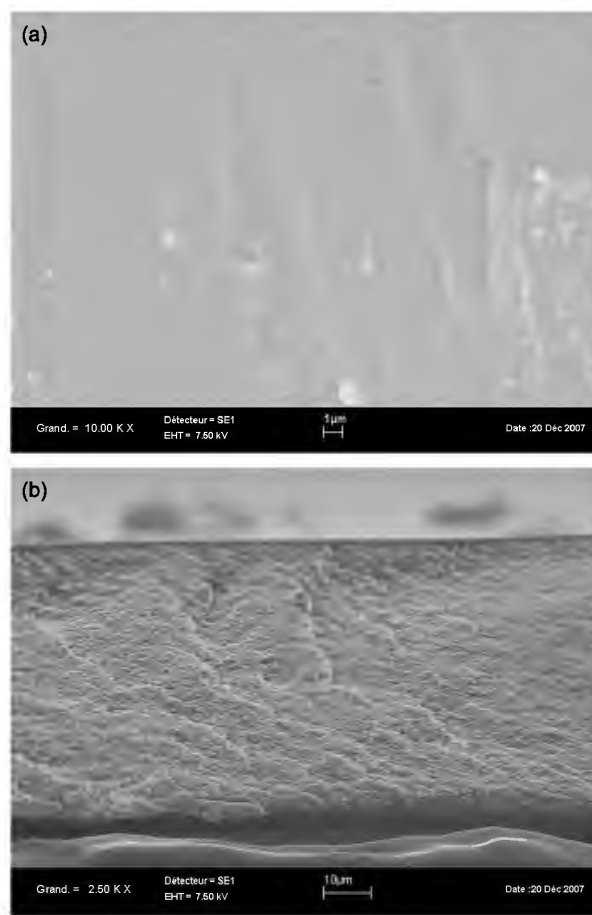


Figure 5. SEM image of the skin (a) and of the cross section (b) of the membrane obtained with 20% w/w CA, 6% CaCl_2 and methyl lactate as a solvent.

an increase in the CA concentration decreases the apparition of macrovoids. In our case, an increase from 16 to 20% decreased the pore size (membrane with 6% LiCl) or completely prohibited it (membrane with 6% CaCl_2). Nevertheless, in the membranes with 20% CA but different porogens (6% of LiCl or CaCl_2), the difference between the presence or absence of pores can be explained by a phenomenon observed before by Li *et al.* (2004). These authors have observed the dependence of the transition between sponge-like and finger-like pore structures on the thickness of the membrane. In our case, even if all the membranes were cast with the same Gardner knife, different thicknesses were obtained. These differences strongly influenced the structure: the thinnest membrane presented a sponge-like structure (20% CA and 6% CaCl_2 , $58.3\text{ }\mu\text{m}$); at the highest thickness, we observed a finger-like pore structure (16% CA, 6% LiCl, $140\text{ }\mu\text{m}$). The membrane with the thickness in between presented a transition between the two structures (20% CA, 6% LiCl, $104\text{ }\mu\text{m}$).

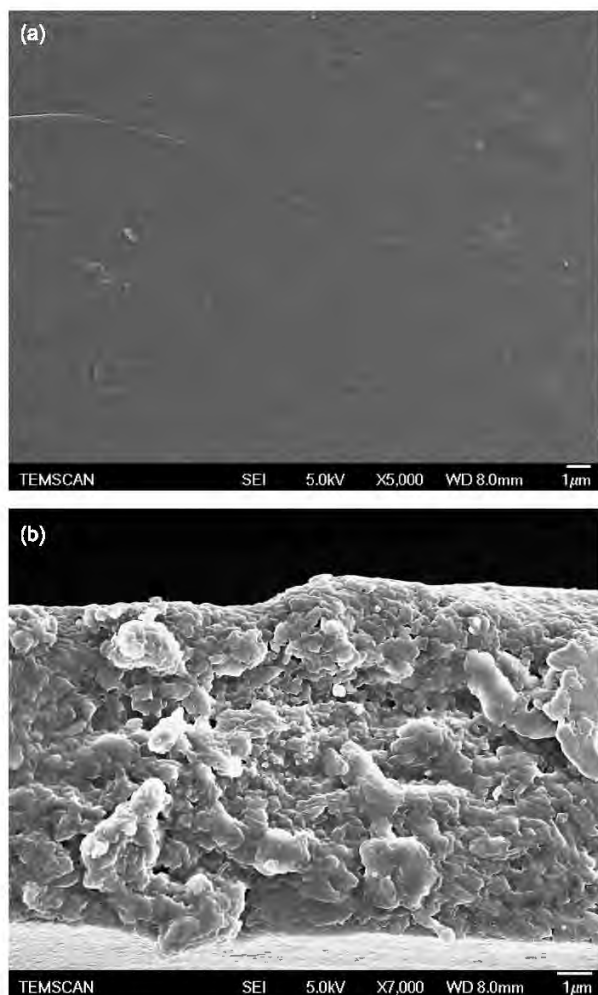


Figure 6. SEM image of the skin (a) and of the cross section (b) of commercial membrane Sterlitech CA UF CQ.

3.1 Quantification of the 'green' character of the membrane obtained

In order to quantify the improvement due to the use of methyl lactate instead of NMP as the solvent in membrane production, we applied the 'green' metrics as proposed by Curzons *et al.* (2001). We chose to calculate the variable P in the category pollutants, persistent and bioaccumulative and the variable E for ecotoxicity, taking into account that membrane preparation is a process without reaction.

In the category pollutants, persistent and bioaccumulative, the variable P is calculated as

$$P = \frac{\text{Total(mass persistent + bioaccumulative) (kg)}}{\text{Mass product (kg)}} \quad (3)$$

If we consider a classical dope solution with NMP as a solvent and concentrations close to our dope solutions: 16% of CA, 6% of porogen and 78% of NMP, $P = 4.875 \text{ kg/kg}$. If the concentration of CA is 20%, 6%

of porogen and 74% of solvent, then $P = 3.7 \text{ kg/kg}$. Given that legislation for NMP will change to consider it as 'toxic and dangerous to reproduction', all the NMPs were considered for the P calculation. LiCl was considered as the porogen, but if PVP is used as currently done, then P will increase.

In the case of methyl lactates used as solvents, they are not persistent or bioaccumulative, so, in all cases, $P = 0 \text{ kg/kg}$.

In the category ecotoxicity, E is estimated as

$$E = \frac{\text{Total(mass persistent + bioaccumulative) (kg)}}{\text{LD}_{50} \text{ material}} \quad (4)$$

For NMP, $E = 20 \text{ kg}$ for 78% in solvent and 18.9 kg for 74% of NMP concentration, if we take the LD_{50} in oral ingestion for rats (Table 1). All the NMPs were used on calculation of E . In the case of methyl lactate, $E = 0 \text{ kg}$.

According to these 'green' metrics, the substitution of solvents such as NMP by 'green' solvents such as methyl lactate improves membrane production by decreasing the use of persistent, bioaccumulative and ecotoxic solvents, going towards a greener membrane production than the actual process. Additionally, the characteristics of the membrane produced using alkyl lactates are comparable to its commercially available equivalent in terms of resistance to pressure, permeability and MWCO. The influence of major parameters, such as the concentration in polymer or porogen is also similar to the one observed with more classical routes.

4. Conclusions

CA membranes were obtained using a biodegradable and non-VOC solvent. Methyl lactate allowed the preparation of ultrafiltration membranes using LiCl and CaCl_2 as porogens.

The utilisation of CaCl_2 as the porogen resulted in a 'sponge-like' structure. This structure is very appropriate for the preparation of defect-free, pressure-resistant membranes at low rejection rates. Membranes prepared with LiCl contained macrovoids and could present some defects at the membrane surface. All the prepared membranes could have been classed as ultrafiltration membranes with a MWCO lower than 500 kDa. A possible utilisation of these membranes is the ultrafiltration of water in transmembrane pressure domains up to 5 bars. Although the breaking pressure measurements allowed us a comparison with commercially available membranes, a deeper study of mechanical properties as a function of composition is needed.

The preparation process described in this study is in agreement with principle 7 of green chemistry: renewable feedstocks. As presented in Table 1, methyl lactate does

not present any known risk. The use of these solvents meets principle 5 of green chemistry: use of alternative solvents. The handling of these products is less dangerous than commonly used solvents, agreeing with principle 12: accident prevention.

As shown by the 'green' metrics, the substitution of currently used solvents by methyl lactate would improve the process by decreasing the use of persistent and bioaccumulative materials and ecotoxicity. Our method to produce membranes not only reduces pollution and environmental footprints but also allows the preparation of membranes with the criteria needed to be used in water treatment. This first step in this direction suggests that it is possible to rethink the membrane production process, so as to move towards a greener process.

Acknowledgement

The authors gratefully thank PURAC for kindly providing the alkyl lactate samples.

Note

1. Current address: Department of Chemical and Biochemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Western Ontario, London, Ontario, Canada, N6A5B9

References

- Anastas, P.T., 2002. Clean solvents: alternative media for chemical reactions and processing. In: *ACS symposium series 819*. Washington DC: American Chemical Society, 1–9.
- Anastas, P.T. and Warner, J.C., 1998. *Green chemistry: theory and practice*. New York: Oxford University Press.
- Baker, R.W., 2004. *Membrane technology and application*. New York: McGraw-Hill.
- Browning, E., 1987. *Toxicity and metabolism of industrial solvents. Volume I: hydrocarbons*. R. Snyder, ed. New York: Elsevier.
- Browning, E., 1990. *Toxicity and metabolism of industrial solvents. Volume II: nitrogen and phosphorus solvents*. R. Snyder, ed. New York: Elsevier.
- Browning, E., 1992. *Toxicity and metabolism of industrial solvents. Volume III: alcohols and esters*. R. Snyder, ed. New York: Elsevier.
- Causserand, C., et al., 2004. Improvement of a method for the characterization of ultrafiltration membranes by measurements of tracers retention. *Journal of Membrane Science*, 238, 177–190.
- Chang, J., 2002. Vertec biosolvents on verge of breaking out with new replacement applications. *Chemical Marketing Report*, 267, 4.
- Curzons, A.D., et al., 2001. So you think your process is green, how do you know?: using principles of sustainability to determine what is green: a corporate perspective. *Green Chemistry*, 3, 1–6.
- Datta, R., et al., 1995. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiology Reviews*, 16, 221–231.
- Gerin, M., 2002. Solvants industriels. In: A. Masson, ed. *Santé, sécurité, substitution, collection médecine du travail*. Paris: Masson.
- Global Markets Direct, 2010. Global membrane market for water and wastewater treatment forecasts and analysis to 2015. *Global Markets Direct Rapport*. Available from: <http://www.globalmarketsdirect.com/> [Accessed 11 May 2010].
- Hansen, C.M., 2000. *Hansen solubility parameters, a user's handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press LLC.
- ILO, 1998. *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, International Labour Office. Available from: <http://www.ilo.org/en/default.html> [Accessed 11 May 2010].
- INRS, 2007. *Etiquetage des Substances et Préparations chimiques Dangereuses*. Available from: http://www.inrs.fr/html/etiquetage_substances_preparations_chimiques.html [Accessed 11 May 2010].
- Ishigaki, T., et al., 2004. The biodegradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors. *Chemosphere*, 54, 225–233.
- Koops, G.H., 1995. *Nomenclature and symbols in membrane science and technology*. Toulouse: The European Society of Membrane Science and Technology.
- Lafrenière, L.Y., et al., 1987. Effect of polyvinylpyrrolidone on the performances of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26, 2385–2389.
- Lewis, R.J. and van Nostrand, R., 1996. *Sax's dangerous properties of industrial materials*. New York: John Wiley and Sons.
- Li, D., et al., 2004. Thickness dependence of macrovoid evolution in wet phase-inversion asymmetric membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 1553–1556.
- Loeb, S. and Sourirajan, S., 1963. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Advances in Chemistry Series*, 38, 117–132.
- McIlvaine, 2005. Sales of membrane systems set to grow. *Membrane Technology*, 9, 4.
- Meireles, M., et al., 1995. An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration. *Journal of Membrane Science*, 103, 105–115.
- Mishra, S.P., 2000. *A textbook of fibre, science and technology*. New Delhi: New Age International Limited, 184–186.
- Mulder, M., 1997. *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Nikles, S.M., et al., 2001. Ethyl lactate: a green solvent for magnetic tape coating. *Green Chemistry*, 3, 109–113.
- Raguime, J.A., et al., 2007. Performance characterization of cellulose acetate and poly(vinylpyrrolidone) blend membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3042–3049.
- Remigy, J.C., 2009. X-ray tomography application to 3D characterization of membranes on monitoring and visualizing membrane-based processes. In: C. Güell, M. Ferrando, and F. López, eds. *Monitoring and visualizing membrane based process*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Remigy, J.C. and Meireles, M., 2006. Assessment of pore geometry and 3D architecture of filtration membranes by synchrotron radiation computed microtomography. *Desalination*, 199, 501–503.
- Rizvi, S.S.H., 2009. Membrane applications in biotechnology, food processing, life sciences, and energy conversion: introduction. In: A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, and A.M. Sastre,

- eds. *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Sigma-Aldrich, 1998. *The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data Vols. 1 and 2*. Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html> [Accessed 11 May 2010].
- Siracusa, V., et al., 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19, 634–643.
- Smolders, C.A., et al., 1992. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science*, 73, 259–275.
- Strathmann, H., et al., 1975. The formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination*, 16, 179–203.
- Warner, J.C., Cannon, A.S., and Dye, K.M., 2004. Green chemistry. *Environmental Impact Assessment Review*, 24, 775–799.
- Zeman, L.J. and Zydney, A.L., 1996. *Microfiltration and ultrafiltration, principles and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc., 115.

Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions

A. Akbari^a, S. Desclaux^b, J.C. Rouch^b, J.C. Remigy^{b,*}

^a NanoSciTech Center, University of Kashan, Kashan, Iran

^b Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier, CNRS UMR 5503, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France

Received 18 February 2007; received in revised form 23 March 2007; accepted 27 March 2007

Available online 1 April 2007

Abstract

New hollow fibre nanofiltration membranes have been developed by UV-photografting using sodium *p*-styrene sulfonate (NaSS) as a vinyl monomer. The influence of different parameters on the grafting process such as irradiation time, quantity of received UV energy by the membrane and addition of photoinitiator, on the performances and the characteristics of the membranes were examined. The molecular weight cut-off of the grafted hollow fibres was estimated using different PEG solutions. The grafted membranes were also evaluated for the removal of different anionic dyes (Acid, Direct and Reactive dyes) with an aim to reuse the dye and the water in the process house. It is observed that the newly developed hollow-fibre membranes show performances which are close to that of an “ideal” membrane adapted to the treatment of dye effluents. For example, a negatively charged hollow fibre with a 4500 Da cut-off can be used to concentrate a saline direct red 80 solution with a high flux ($15 \times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ($15 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)), a high dye rejection ($R > 97\%$) and a salt retention lower than 2%.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Membrane; Hollow fibre; Photografting; Nanofiltration; Textile dyes

1. Introduction

In the textile industry, there are several process operations for finishing of fabric which generate wastewater with various compositions. These operations include desizing, scouring, mercerizing, bleaching, dyeing or printing and finishing. Among all these wastewaters, the dyeing wastewater is more problematic due to the presence of dyes. The textile dyes are organic components which are usually toxic, non-biodegradable and they have ecosystem actions on the rivers [1]. Consequently, the treatment processes must be able to reduce the colour higher than 90%.

There are three groups of textile dyes depending on their state in solution and on their charge: group N; neutral dyes such as disperse, vat and sulphur dyes which are not soluble in water; group C; cationic dyes like basic dyes and group A; anionic dyes that is to say acid, direct and reactive dyes which are soluble in water. Treatment technologies for removing dye from wastewater are divided into several groups such as: coagulation,

biological, adsorption, oxidation, ion-exchange, electrochemical and membrane separation [2]. There are advantages and disadvantages associated with each of these techniques and not all are suitable for all dye classes.

However, because a membrane can act as a purely physical barrier to specific components without either the degradation of the components or the addition of chemicals, membrane separation, potentially allows the removal and reuse of dyes, chemicals, and process water. In this respect, membrane processes differ from the other generic groups.

Among all types of membrane operations, nanofiltration, due to the different mechanisms of retention allows to concentrate and reject soluble and ionic dyes such as acid, basic, direct and reactive dyes [3]. Microfiltration and ultrafiltration are suitable for removing of colloidal dyes such as disperse and vat dyes.

However, most of commercial nanofiltration membranes are polyamide based. The polyamide is a textile fibre polymer which can be dyed by the majority of textile dyes. Thus, using this type of nanofiltration membranes for the treatment of dyeing effluents causes membrane fouling and so flux decreases during filtration as it has been shown in a previous paper [4]. B. Van der Bruggen et al. have studied the performance of

* Corresponding author. Tel.: +33 561 55 76 18; fax: +33 561 55 61 39.
E-mail address: remigy@chimie.ups-tlse.fr (J.C. Remigy).

three nanofiltration membranes (cut-off: 180–250–800 Da) to the treatment of dyehouse effluents [5,6]. The membranes were NF70 (polyamide composite), UTC-20 (piperazineamide composite) and NTR 7450 (polyether sulfone sulfonate) with a molecular weight cut-off (MWCO) of 200, 180 and 600–800 Da, respectively. They have observed that the obtained flux by polyamide membranes (NF70 and UTC-20) has strongly decreased. They have attributed this decline to the osmotic pressure and the dye adsorption by membranes due to the presence of polyamide in the membrane surface.

Van der Bruggen et al. [6] have also examined the mechanisms of flux decline and dye retention of the same nanofiltration membranes. They have used a synthetic dye solution containing of reactive blue 2 (M.W.: 840 Da, three sulfonate groups), reactive orange 16 (M.W.: 617 Da, two sulfonate groups), Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaOH and a surfactant. They have observed that salt retention was decreasing with a salt concentration increase due to the decrease of the Donnan effect. The flux was also dependent to salt concentration and it decreases rapidly with increasing of salt concentration: due to the important salt retention, the osmotic pressure difference is increased and consequently the flux also decreases.

This brief review of the literature leads us to conclude that:

- NF polyamide-based membranes are not suitable for the treatment of textile dye solutions due to fouling.
- NF membranes with a too low MWCO are also not suitable due to a too high salt retention.

An “ideal” membrane for the treatment of textile dye solutions would then have the following characteristics:

- A thin skin with a high density of charges of the same sign that the dyes to be retained (i.e. in order to obtain low fouling and high dye retention).
- A small retention of salt in order to avoid a too high osmotic pressure and a decrease of dye retention due to the decrease of the electrostatic part of dye retention.

In a previous paper, an attempt has been successfully made to prepare such an “ideal” flat sheet membrane by UV-photografting an ultrafiltration polysulfone membrane in presence of sodium *p*-styrene sulfonate (NaSS) and [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride (AO) [7]. By UV-photografting technique, chemicals bonds in the polysulfone membrane which is photo-reactive can be cleaved to create radical sites [8]. Free radical polymerisation will occur at these sites in presence of a vinyl monomer, and thus polymer chains are grafted to the membrane surface by covalent bond. In the present study, this method has been adapted for the modification of the external surface of hollow fibres using the photografted process elaborated at our laboratory [9,10].

The choice of hollow fibre geometry with an outside-in mode of filtration has been made for the following reasons [11]:

- Hollow fibres can be assembled in large modules with large surface areas.

- An outside-in mode of filtration leads to an optimum small diameter hollow fibre giving the possibility to manufacture modules with a larger surface area than with an inside-out mode of filtration.
- With an outside-in mode of filtration, fouling is lower and backflushes are more efficient to remove cake layer than with an inside-out mode of filtration.

2. Materials and methods

2.1. Photografting set-up

Fig. 1 represents the UV-photografting set-up. The UF hollow-fibre membrane, initially wet by water, was dipped in the aqueous monomer solution (not degassed). Then the hollow fibre passed through two UV systems (model UVAPRINT LE S/CM, UV polychromatic lamp of F type, 25 cm length, Hoenle UV France, Lyon, France) where the photografting occurs under air. The line rate (U , m min^{-1}) of the hollow fibre (production rate) is maintained constant at a value comprises between 2 and 20 m min^{-1} . After irradiation, the hollow fibre was carefully, washed with reverse osmosis treated water.

The total energy (E , J m^{-2}) received by the membrane is equal to the product of the intensity (I_{UV} , W m^{-2}) by the residence time or irradiation time (T_{irr} , s) in the reactor. The UV intensity was measured using an UV meter High End (Hoenle UV France, Lyon, France) equipped with UVA, UVB and UVC sensors. Energy given in this article is the total UV energy. A more complete description of these parameters can be found in reference [10].

2.2. Filtration system

Fig. 2 shows the tangential NF unit. From the feed tank (volume 5 L), the feed solution is pumped to the hollow-fibre module. The module contains 10 fibres of 20 cm length. The retentate and permeate solutions are recycled to the feed tank so the feed concentration is constant. In the retentate line, a flow meter is placed to regulate the linear feed velocity (u , m s^{-1}). The feed flow rate was set between 65 and 260 L h^{-1} . The desired pressure, adjusted by means of a pressure regulator,

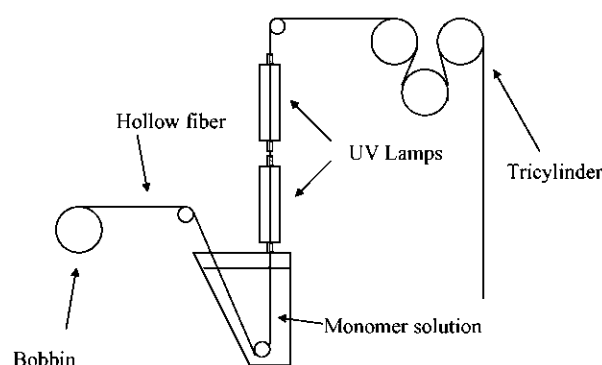


Fig. 1. Schema of the photoreactor set up.

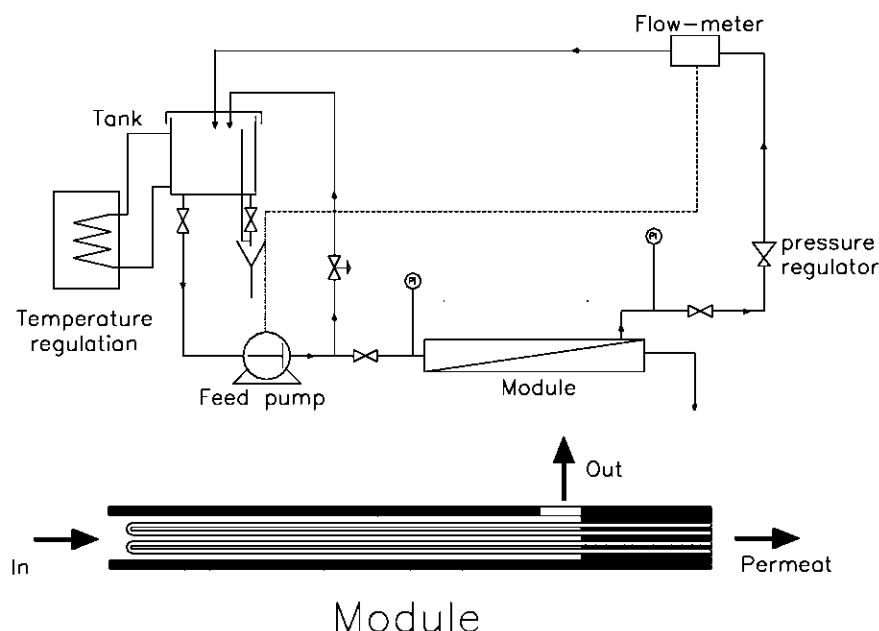


Fig. 2. Schema of the tangential nanofiltration unit and the hollow fibre module.

was varied in the range of $0.5\text{--}4 \times 10^5$ Pa (0.5–4 bars). The temperature of the feed solution is maintained at 25°C . Excepted for the long time filtration (see Fig. 14), the flux and retention were measured during 60 min, each 10 min. The values reported here correspond to a stable flux which was achieved after 10 min.

2.3. Materials

2.3.1. Support ultrafiltration hollow-fibre membranes

Two hollow-fibre polysulfone membranes called 1A and 2A were home-made by phase inversion [13]. The characteristics of these hollow fibre membranes such as water permeability (L_p), intrinsic 10 kDa PEG retention (R_{int}) [14], inner (d_{in}) and outer (d_{out}) diameters are presented in Table 1. The active surfaces of the HF modules are also given.

2.3.2. Monomer, crosslinker and photoinitiator

Sodium *p*-styrene sulfonate, *N,N'*-methylene bis acrylamid (crosslinker, Ret) and 4-hydroxybenzophenone (photoinitiator, PI) were purchased from Aldrich and used as received without further purification. NaSS concentration [NaSS] is given in mass percent. Concentration of Ret [Ret] and PI [PI] are given in mole percent of moles of NaSS.

Table 1
Characteristics of support hollow fibre membranes (i.e. before photografting)

Support hollow fibre	1A	2A
d_{in} (mm)	0.60	0.65
d_{out} (mm)	1.10	1.20
L_p ($\times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ($1 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$))	30	31
R_{int} (%) PEG 10 kDa	65	87
Active surface of module (cm^2)	69.1	75.4

2.4. Membrane characterizations

The water flux was measured by filtrating reverse osmosis treated water at different applied pressure between 0 and 3×10^5 Pa (0 and 3 bars).

The membrane characterization studies were carried out using a polyethylene glycol (PEG) series (600, 2000, 4600, 10,000 Da) (Aldrich, France) for MWCO measurement using the Causserand's protocol [14], with dye solution, with single salt solution (NaCl) and mixture of dye and salt solutions. The observed retentions of the dyes and salt were measured under different pressures up to 3×10^5 Pa (3 bars) and different feed velocity u ($0.1\text{--}0.8 \text{ m s}^{-1}$).

The concentration of PEG was measured from Total Organic Carbon (TOC) of the single PEG solutions. TOC was measured using a carbon analyzer SHIMADZU model TOC 5050 A. The concentration of dye solutions were analyzed using an UV–vis spectrophotometer ANTHELIE SECOMAN (Domont, France) at the wavelength of the maximum absorption of each dye. Table 2 represents the main characteristics of the used dyes [12]. A concentration of 100 ppm of dye in water has been used in all experiments. The choice of the concentrations was explained elsewhere [7]. The concentration of salt solutions was determined from the conductivity of solution.

Table 2
Characteristics of the dyes [12]

Dye (supplier)	Symbol	M.W. (Da)	Charge	[dye] (mM)
Acid orange 10 (Aldrich)	AO10	452	−2	0.22
Direct red 80 (Ciba)	DR80	1373	−6	0.07
Direct yellow 8 (Aldrich)	DY8	518	−1	0.19
Reactive orange 16 (Aldrich)	RO16	617	−1	0.16

The degree of grafting (DG) was determined by an ion-exchange capacity method [15]. After washing with reverse osmosis treated water in order to remove the not grafted monomers, 1 m length of grafted hollow-fibre was placed in 2 M HCl solution for 20 h to obtain the acid form of the sulfonic groups. The hollow fibre in H^+ form was then equilibrated in 0.05 M NaCl solution for 10 h at 20 °C. The amount of protons released in the solution, was measured using a pH meter. From the pH difference of the NaCl solution after and before equilibration, the degree of grafting was calculated. This analysis was made at least two times in order to have less than 5% of difference between measurements. The degree of grafting is expressed in mmol of monomer per m^2 of membrane.

3. Results and discussion

3.1. Photografting

3.1.1. Irradiation of hollow-fibre membranes in absence of monomer

The hollow fibre membrane (2A) was irradiated in absence of monomer, at received UV energies between 200 and 350 $kJ m^{-2}$ to investigate the photo degradation of the PSf hollow fibre membrane. Results for the pure water permeability and the observed retention of PEG as a function of the received energy are shown in Fig. 3. One can observe that the water permeability and the PEG retention both decrease when the total received energy increases. This simultaneous decline has already been observed for polyethersulfone membranes and was attributed to competition between two phenomena: crosslinking and chain scission [16]. The crosslinking of the PSf chains decreases the water permeability (i.e. closing the small pores) while chain scissions are responsible for the loss of membrane selectivity (i.e. opening the big pores).

3.1.2. Effect of received energy

3.1.2.1. Energy monitored by the UV intensity. Several modified hollow-fibre membranes were prepared from the 1A hollow fibre membrane at the same monomer concentration (15%) and line rate ($3 m min^{-1}$) but at different received energies (i.e. dif-

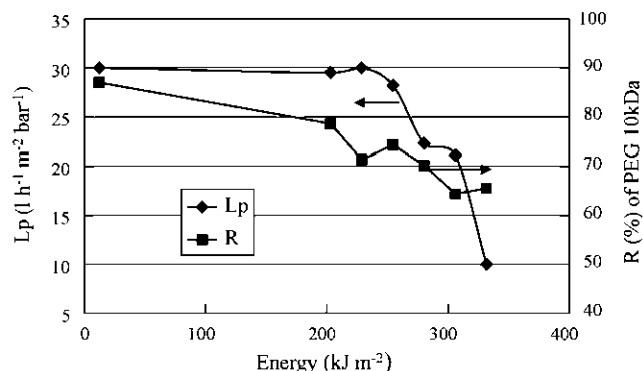


Fig. 3. Pure water permeability (L_p) and observed retention (R) of PEG 10 kDa (applied pressure: 1×10^5 Pa (1 bar) and 25 °C) of 2A hollow fibre membrane irradiated in absence of monomer vs. received UV energy (line rate: $7.5 m min^{-1}$).

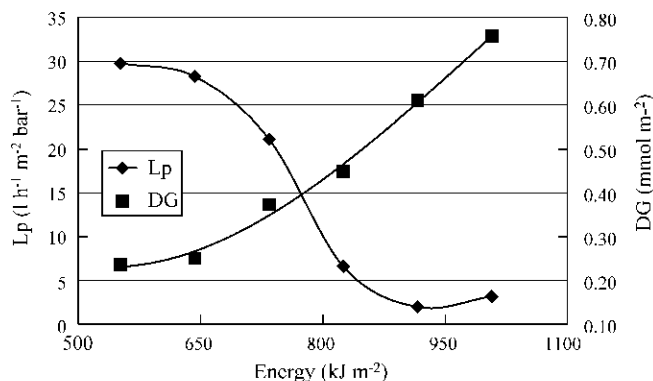


Fig. 4. Degree of grafting (DG) and pure water permeability (L_p , 25 °C) of grafted 1A hollow fibre membranes vs. received UV energy (line rate: $3 m min^{-1}$, [NaSS] = 15%, [Ret] = 2%).

ferent UV intensities). Fig. 4 shows the water permeability and the degree of grafting as a function of the energy. Goma-Bilongo et al. [10] showed that when the line rate is constant, the concentrations of monomer at the membrane and/or in the pore are constant. So the observations only depend of the UV intensity effect. The results show that the degree of grafting increases with the increase of energy, while the water permeability decreases. However, for high energies (larger than $900 kJ m^{-2}$), the permeability remains constant while the dg still increases. This point is not clearly understood and is probably due to the presence of large pores (i.e. a broad pore size distribution) which are closed with difficulty by the grafted layer. This assumption is partially confirmed by the MWCO measurements of the selected fibre: the retention of 10 kDa PEG is not total (see Fig. 7).

3.1.2.2. Energy monitored by the line rate. Fig. 5 represents the variation of the permeability and the degree of grafting of the 1A polysulfone membrane modified by UV photo grafting at the same monomer concentration (15%) according to the received

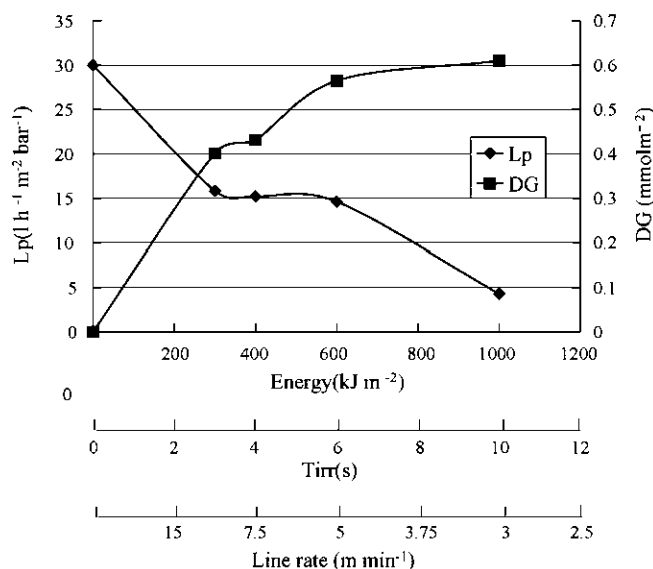


Fig. 5. Degree of grafting (DG) and pure water permeability (L_p , 25 °C) grafted 1A hollow fibre membranes as a function of received UV energy, irradiation time and line rate (UV intensity $I_{UV} = 100 kW m^{-2}$, [NaSS] = 15%, [Ret] = 2%).

energy monitored by variation of the line rate (and consequently by the irradiation time, T_{irr}). As before, it is observed that the degree of grafting increases with the increase of energy while the water permeability decreases.

Measurements for an energy of 1000 kJ m^{-2} ($\text{DG} = 0.6 \text{ mmol m}^{-2}$; $L_p = 4 \times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ($41 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)) correspond to a line rate of 3 m min^{-1} and are then directly comparable to the same measurements shown in Fig. 4 ($\text{DG} = 0.75 \text{ mmol m}^{-2}$; $L_p = 3 \times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ($31 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)). Discrepancies can be attributed to the different batch of 1AG fibre and to experiments made at several months interval (cumulative small differences on line rate, temperature, monomer concentration and UV lamp power).

On the contrary, the measurements for the other energies were not performed at the same line rate and the results are very different. For example, results for energy of 600 kJ m^{-2} are $\text{DG} = 0.25 \text{ mmol m}^{-2}$ (Fig. 4, $U = 3 \text{ m s}^{-1}$) and $\text{DG} = 0.55 \text{ mmol m}^{-2}$ (Fig. 5, $U = 5 \text{ m s}^{-1}$); this means that the line rate increase, tend to increase the grafting ratio (and consequently the permeability decreases). This observation is of a great practical importance since the efficiency of the grafting increases with the increase of the productivity of the spinning/modification line.

Explanation for such remarkable result can be qualitatively explained from the theory of the photo grafting process by dip coating. The observations are the consequence of the variations of UV energy, of the monomer concentration and of the thickness of the deposited liquid film. When U is increased, the reduction in UV energy is composed by the increase of the monomer concentration at the surface and in the pore due to the increase of the film thickness [10]. The data shown in Figs. 4 and 5 lead to the conclusion that, in this case, the grafting efficiency is mostly dependent on the amount of monomer presents at the surface (with a thickness of few micrometers).

3.1.3. Photografting in presence of photoinitiator

The addition of a photoinitiator (PI) makes it possible to create radicals in the solution deposited on the membrane and thus to increase the kinetics and the quantity of created polymer chains on the surface. Goma showed that the thickness of the deposited layer is a function of the viscosity and the surface tension of the monomer solution and the line rate through the capillary number [10]. The thickness is thus higher than $10 \mu\text{m}$ and increased with the line rate.

Two sources of radicals will be thus available: on the surface of the membrane due the photoactivity of PSf and inside the entrained solution. The presence of crosslinking agent should make it possible to establish links between the chains of created polymers inside the solution and those created onto the surface of the membrane; interest being to keep chemical bonds between the support membrane and the living polymer.

Fig. 6 represents the variation of the hydraulic permeability and the degree of grafting of modified 2A hollow fibres in presence and absence of photoinitiator according to the received energy by the membrane (monitored by the line rate). Table 3 shows the intrinsic retention of PEG (10 kDa) with and without PI for two line rates (4 and 5 m min^{-1} or 750 and 600 kJ m^{-2}).

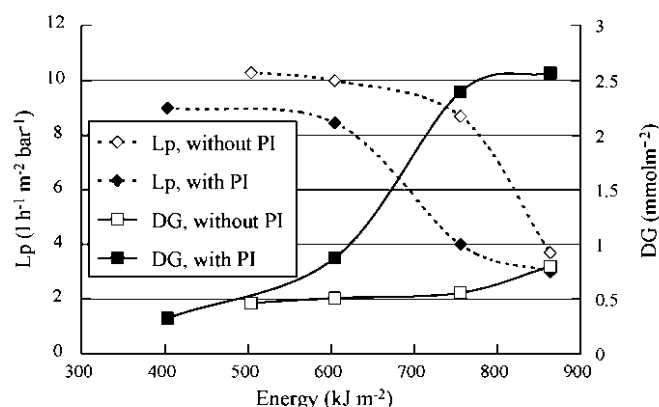


Fig. 6. Degree of grafting (DG) and pure water permeability (L_p , 25°C) grafted 2A hollow fibre membranes vs. received energy in with and without photoinitiator (PI) (UV intensity $I_{\text{UV}} = 100 \text{ kW m}^{-2}$, $[\text{NaSS}] = 15\%$, $[\text{Ret}] = 2\%$, $[\text{PI}] = 2\%$).

These results show that:

- In the presence of photoinitiator, the degree of grafting is much more important than in absence of photoinitiator, in particular at the low line rate (i.e. high UV energy, by a factor 5 at 860 kJ m^{-2}).
- The hydraulic permeability decreases according to the received energy in presence or absence of photoinitiator. The permeability decrease is higher in presence of PI.
- The retention of 10 kDa PEG is higher in presence of PI considering the same UV energy (and probably for a same obtained permeability).

The higher degree of grafting obtained in presence of PI is due to the combined effects of a higher kinetic and a photo polymerisation that occurs both in the coated solution and at the surface of the membrane. The thickness of the coated solution is far higher (more than 10 times) than the thickness of the reaction zone at the surface of the membrane [10,13]. One can conclude that the thickness of the grafting layer is higher in presence of PI because the grafted polymers are produced at the surface of the membrane and in the coated film (i.e. coated solution).

The efficiency of the grafting layer in term of pore closing is different in presence or in absence of PI. In absence of PI, the growth of the grafted layer starts starting from the surface of the pore in absence of PI (i.e. the initiation of the polymerisation occurs at the surface of the pore). A pore is progressively closed by the increase of the grafting layer at the surface of the pore (i.e. from the surface). In presence of PI, the initiation occurs both at the surface and in the liquid film. A pore is progressively closed by the increase of the grafting layer at the surface and by the synthesis of polymer chains over the pore.

Table 3
Effect of photoinitiator on PEG 10 kDa retention

Line rate (m min^{-1})	UV energy (kJ m^{-2})	Without PI (%)	With PI (%)
4	750	76	96
5	600	72	84

Table 4
Photografting conditions and characterizations of grafted hollow fibre membranes

Grafted hollow fibre	Name	1AG	2AG
Grafting conditions	Line rate (m min^{-1})	7.5	4
	T_{irr} (s)	4	7.5
	Received energy by membrane (kJ m^{-2})	366.5	755.4
	[NaSS] (%)	15	15
	[Ret] (%)	2	2
	[PI] (%)	0	2
Characterizations	Degree of grafting (mmol m^{-2})	0.43	2.45
	L_p ($\times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$)	15	4
	($\text{l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)		
	MWCO (Da)	4600	2000

Consequently the permeability decrease is higher and the retention is higher in presence of PI: the efficiency in term of pore closing is higher in presence of PI for a given UV energy. However, with PI, a far higher DG is needed to get the same permeability decrease (2.5 mmol m^{-2} compared to 0.8 mmol m^{-2} to get permeability around $3\text{--}4 \times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ($3\text{--}4 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)) because the surface porosity is low for this kind of membrane (less 5%): most of the grafted polymer is not used to close the pores but is simply grafted on surface without pore.

3.2. Characterisation of the selected hollow fibre membranes

Among all the modified hollow fibres, two were selected for filtration of coloured solutions: the first one is the 1A membrane support which was grafted at a rate of 7.5 m min^{-1} with an energy of 366 kJ m^{-2} and without photoinitiator, the second one was prepared from the grafted membrane 2A at the rate of 4 m min^{-1} , with energy of 755 kJ m^{-2} and in the presence of photoinitiator (Table 4). These hollow fibres will be called 1AG and 2AG, respectively.

In the range of pressures available on the NF set-up, no compaction is observed. The average permeability of the 1AG and 2AG grafted hollow fibres are, respectively, 15 and $4 \times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ (15 and $4 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$). The molecular weight cut-off measured by filtration of PEG solutions, are presented in Fig. 7. The MWCO of these membranes (4600 and 2000 Da for 1AG and 2AG membranes, respectively) are higher than the molecular weight of the used dyes (Table 2), the sieving retention mechanism for dyes will be thus limited particularly for the 1AG hollow fibre membrane.

3.3. Application to the treatment of dye solutions

3.3.1. Dye retention

The retention of different anionic dyes by the 1AG hollow fibre membrane at feed velocity of 0.8 m s^{-1} and pressure of $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ (3 bars), are presented in Table 5. The high retention ($\sim 100\%$) for DR80 can be ascribed to the high molecular weight (1373 Da) and the number of sulfonate groups (six groups). The

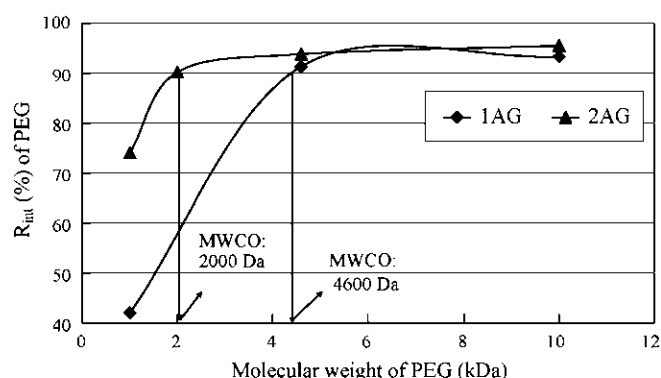


Fig. 7. PEG retention as a function of molecular weight of PEG of two grafted hollow fibre membranes 1AG and 2AG.

retention for AO10 and RO16 was lower than that for DR80 because of their lower molecular weight and in particular, lower charge density (two sulfonate groups). In this case, the sieving mechanism is slightly less important and dye retention takes place by an ionic exclusion mechanism [17]. Whereas the dyes DR80, AO10 and RO16 have retention corresponding to their charge or/and their molecular weight, the behaviour of direct yellow 8 (DY8) is remarkable. This dye has a low charge (one sulfonate group) and a molecular weight close to that of dyes AO10 and RO16. The high retention is related to the fact that this dye, used such as in textile industry, is an impure product; the solution of DY8 in distilled water is clear and limpid but addition of salt (NaCl or MgSO_4) leads to the formation of flocs (or aggregation). After settling of the flocs, a complete discoloration of the solution is observed while all the coloration is limited to the flocs. The solution of DY8 is thus not that of a pure dye but a mix of a soluble dye and colloidal particles. The strong retention of this dye could thus be explained by the retention of the colloids (aggregated particles) on which would be sorbed most of the soluble dye.

3.3.2. Effect of concentration polarisation

The influence of the concentration polarisation was studied by varying the feed velocity u in the module, at pressure of $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ (3 bars), for four dye solutions using the 1AG membrane (Fig. 8(a and b)) and at two pressures (2 and $3 \times 10^5 \text{ Pa}$, 2 and 3 bars) for acid orange 10 using the 2AG membrane (Fig. 9). From these plots, it is observed that the increase of feed velocity increases the flux and the dye retention for the two hollow fibre membranes; this is in particularly true for the low molecular weight dyes such as AO10 and RO16. The increase of feed velocity makes it possible to decrease the concentration at the membrane surface leading to a decrease in permeate concentra-

Table 5

Observed retention of different dye solutions for the two grafted hollow fibre membranes (pressure $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ (4 bars), $u = 0.8 \text{ m s}^{-1}$, [dye] = 100 ppm, Temp.: 25°C)

Membrane	DR80	DY8	AO10	RO16
1AG	99.6	99.8	96.4	94.0
2AG	–	–	98.0	–

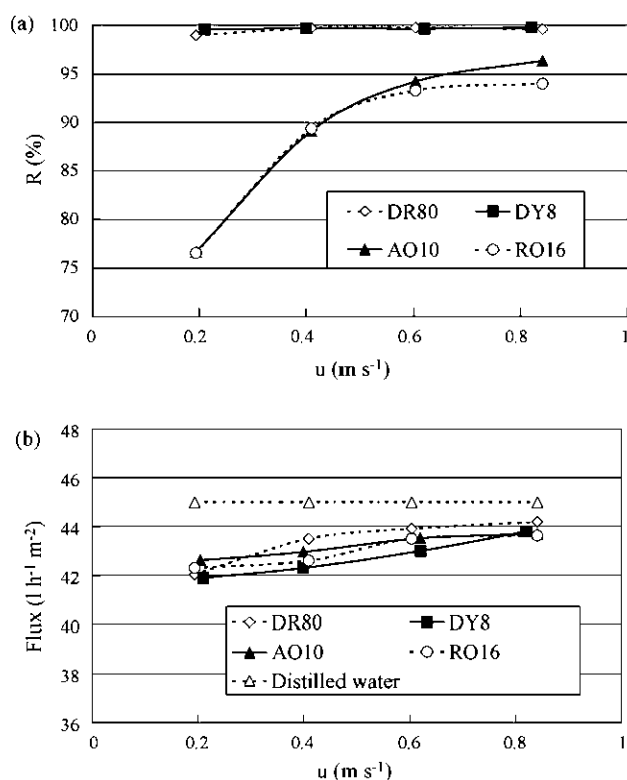


Fig. 8. (a) Observed dye retention (R) and (b) solution flux of dye solutions vs. linear feed velocity (u) for 1AG hollow fibre membrane ([dye] = 100 ppm, applied pressure: 3×10^5 Pa (3 bars), Temp.: 25 °C).

tion (and then an increase in retention). This lower concentration polarisation leads also to an osmotic pressure decrease and consequently an increase in the effective pressure and thus in an increase of the flux. It should be noted that, as the dye concentrations are low (100 ppm), the osmotic pressure is small in comparison with the applied pressure, even at the membrane surface. So the effect of feed velocity (i.e. decrease of the concentration at the membrane surface) on flux is low (i.e. solution flux close to the pure water flux) whereas the dye retention increased significantly. It is to point out that the flux for the dye solutions are quite close to the distilled water flux, especially at high velocity; this means that fouling is negligible. In any case, no

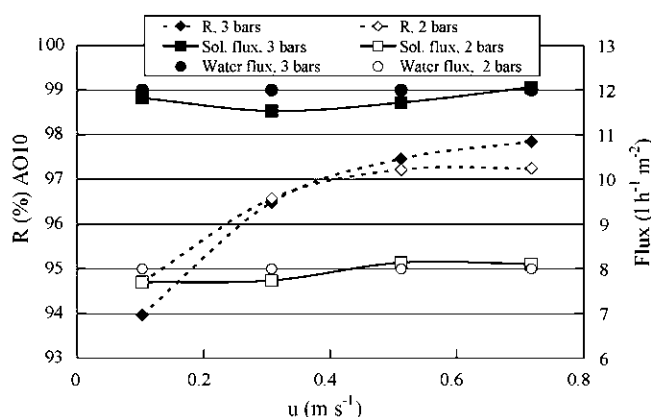


Fig. 9. AO10 solution: Observed retention (R) and solution flux vs. linear feed velocity (u) for 2AG hollow fibre membrane ([dye] = 100 ppm, Temp.: 25 °C).

adsorption of dye on the membranes surface was observed as previously reported on flat sheet grafted membranes [7].

Concentration polarisation has a remarkable effect on the retention of dyes which are partially retained. The charge effects strongly decrease with the increase in the ion concentration and thus in the concentration polarisation for the aqueous charged solutions. The retention obtained with 1AG membrane for dyes AO10 and RO16 are due to electrostatic repulsion because the molecular weight of the dyes is close to 500–600 Da while the MWCO of 1AG membrane is 4600 Da. The use of this membrane for the filtration of these dyes requires a good control of the concentration polarisation.

Fig. 9 presents the retention of AO10 by the 2AG hollow fibre at two applied pressures for various feed velocities. The effects of the concentration polarisation are qualitatively the same ones as previously reported but quantitatively the retention of AO10 varies only from 3% whereas for the 1AG membrane, the variation is 20% for the same variation in velocity (from 0.2 to 0.7 m s⁻¹). Considering that fluxes are measured to more or less 10%, one can say that the flux is relatively constant for the 2AG hollow fibre whereas it increases slightly for 1AG hollow fibre. These differences in behaviour are due to:

A low flux for 2AG membrane: thus the retro diffusion is enough to limit the concentration polarisation. On the contrary, the convection flux through the membrane is higher in the case of the 1AG membrane (approximately four times higher at 3×10^5 Pa (3 bars)): the concentration polarisation is then more important.

- The MWCO of the 2AG membrane (2000 Da) closer to the size of the dye associated with an important degree of grafting (2.45 mmol m^{-2} instead of 0.43 mmol m^{-2} for 1AG): the 2AG membrane is thus higher charged with smaller pores than the 1AG membrane. As a consequence, AO 10 retention is higher with 2AG membrane.

The 1AG hollow fibre thus shows retention lower than that of 2AG hollow fibre for AO10. The retention varies strongly when the concentration polarisation increases owing to the fact that the membrane is less charged and its MWCO is too large. This membrane can be used with high retention and flux in the case of the filtration of dyes when the concentration polarisation is low (high feed velocity; 0.8 m s^{-1}). However, the textile effluents are saline solutions, the retention of dye should thus strongly decrease due to the shielding of carried charges by the membrane. 2AG hollow fibre is more powerful in term of retention; fluxes are nevertheless weaker. This membrane which is higher charged and has a lower MWCO should maintain important retention of the dyes for the filtration of saline coloured solutions.

3.3.3. Effect of salt on the flux and dye retention

As already mentioned, the coloured effluents of the textile industry are saline. The quantity of salt used for the dyeing operation depends on the type of dye and the number of sulfonate groups carried by the dye. Mainly sodium chloride is used. The results presented in this paragraph were performed with solu-

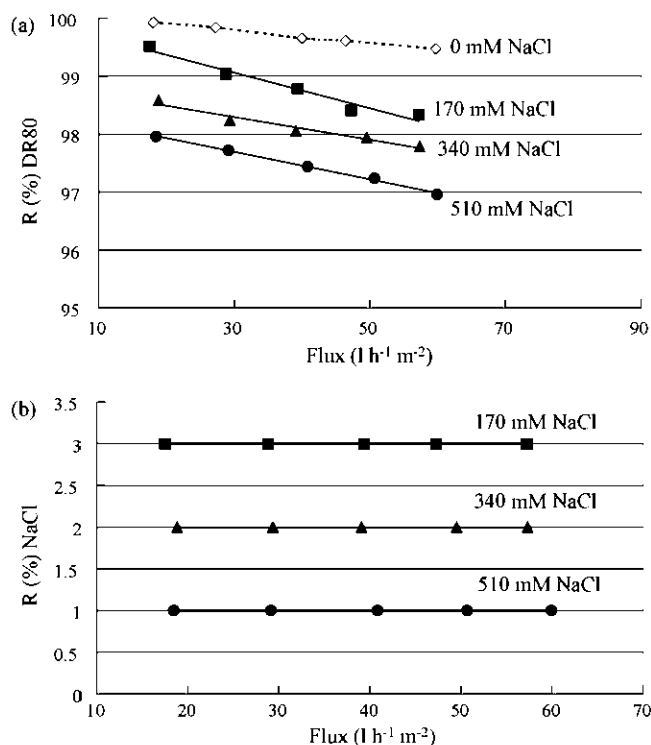


Fig. 10. Observed retention of DR80 (a) and NaCl (b) as a function of flux and NaCl concentration for 1AG hollow fibre membrane ([dye] = 100 ppm, [NaCl] = 170 mM, $u = 0.41 \text{ m s}^{-1}$, Temp.: 25°C).

tions of the same concentration in dye (100 ppm) but various concentrations in sodium chloride. The effect of the sodium chloride concentration on the permeability and the retention of DR80 with 1AG hollow fibre are represented in Fig. 10(a): the retention is plotted versus the flux (which is obtained by increasing the operating pressure).

One can note that, when the salt concentration increases, flux remains constant for a given pressure (points taken vertically) because of the low retention (~ 1 – 3%) of the salt (Fig. 10b). The concentration polarisation for salt is thus non-existent. The osmotic pressure is low and constant (the osmotic pressure due to NaCl varies from 0.25 to $0.33 \times 10^5 \text{ Pa}$ (0.25 to 0.33 bars) according to the concentration and the retention of salt). The retention of the DR80 decreases with the flux (concentration polarisation) and also decreases with an increase in the salt concentration that this decrease in range of salt concentration from 0 to 510 mM is not very important. This effect is due to the shielding of the fixed charges of the membrane by the cations and the anions present in the solution. However, in the range of the salt concentrations used, which are representative of the concentrations for a real effluent, dye retention remains higher than 97% at concentration of 510 mM NaCl and pressure of $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ (3 bars).

Fig. 11 represents the influence of the NaCl concentration on the retention of AO10 according to flux for the 1AG hollow fibre. The NaCl concentration is equal to 170 mM . AO10 is an anionic dye like DR80 but it has a lower molecular weight and is less charged (only 2 sulfonate groups against six for DR80). Unlike DR80 retention, the AO10 retention decreases strongly

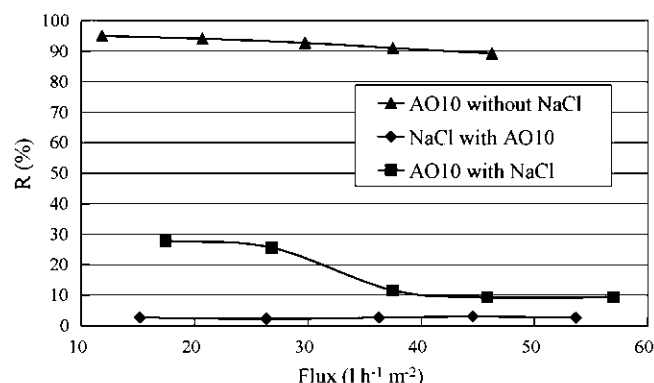


Fig. 11. Observed retention of AO10 and of NaCl as a function of flux for 1AG hollow fibre membrane ([dye] = 100 ppm, [NaCl] = 170 mM , $u = 0.41 \text{ m s}^{-1}$, Temp.: 25°C).

in the presence of salt while NaCl retention is still negligible. This decline is worsened by the concentration polarisation due to the increase in flux. The influence of the presence of salt is much more important in the case of AO10 than in that of DR80 because the molecular weight of AO10 is much lower than that of DR80. The sieving retention mechanism is less important and do not allow to compensate for the reduction in the ionic exclusion mechanism.

The use of the 2AG hollow fibre for the filtration of the same solution (AO10 + 170 mM NaCl) makes it possible to obtain retention of AO10 ranging between 85 and 80% (Fig. 12). The retention of AO10 and NaCl decreases according to the NaCl concentration while fluxes remain stables. The fluxes at 2 and $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ (2 and 3 bars) are equals, respectively, to 7.6 and $11.4 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. No important decline in the dye retention is observed here because on the one hand, the membrane is more charged than 1AG and on the other hand the MWCO of 2AG is closer to the molecular weight of this dye than the MWCO of 1AG. Then for the 2AG hollow fibre, the sieving mechanism makes it possible to compensate for the loss of ionic exclusion. Nevertheless, it is not possible, with these experiments, to give the relative importance of the two mechanisms. So the different behaviours of the 1AG and 2AG during the filtration of AO10 in presence or in absence of salt are due to the lower MWCO and

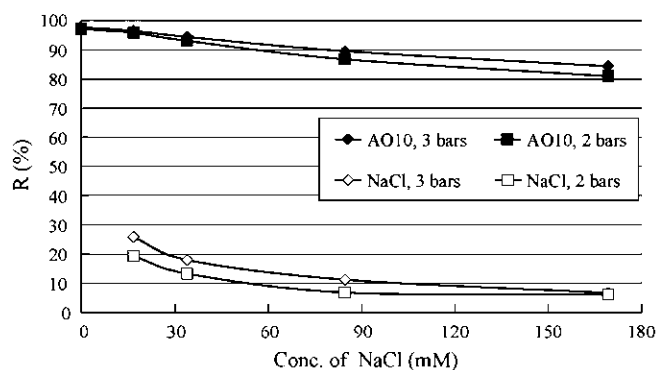


Fig. 12. Observed retention of AO10 and of NaCl as a function of NaCl concentration and applied pressure for 2AG hollow fibre membrane ([dye] = 100 ppm, $u = 0.41 \text{ m s}^{-1}$, Temp.: 25°C).

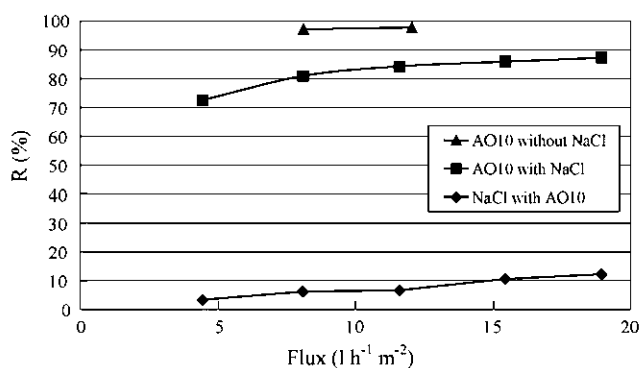


Fig. 13. Observed retention of AO10 and of NaCl as a function of flux for 2AG hollow fibre membrane ([dye]=100 ppm, [NaCl]=170 mM, $u=0.41 \text{ m s}^{-1}$, Temp.: 25 °C).

to the higher DG of the 2AG: the retention of AO10 is higher with the 2AG hollow fibre in presence or in absence of salt.

The results presented in Fig. 13 shows the variation of the retention of AO10 and NaCl as a function of flux for the 2AG membrane and a solution at the concentration of 170 mM in NaCl. Unlike results shown in Fig. 10 and 11, AO10 and NaCl retentions increase with flux. Here, filtration is carried out in osmotic filtration mode (Peclet number below 1) where the mechanisms of transfer inside the pore are dominating relatively those present in the solution: the convection flux of water increases, while the diffusion of the salts remain constant. Thus, 2AG hollow fibre approaches to the “ideal” membrane presented in the introduction: the AO10 dye is retained whereas salts are not it or little.

3.3.4. Effect of time on the permeability and the retention

Fig. 14 relates the flux and dye retention to the time of filtration (15 h of filtration) without recycling of the coloured solution with salt (DR80 with NaCl) at the pressure of $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ (2 bars) by 1AG hollow fibre. It is observed that flux decreases slightly during the first 9 h then remains almost constant. In the same time, the retention of the dye remains stable and higher than 97%. The NaCl retention measured is almost null (1–2%).

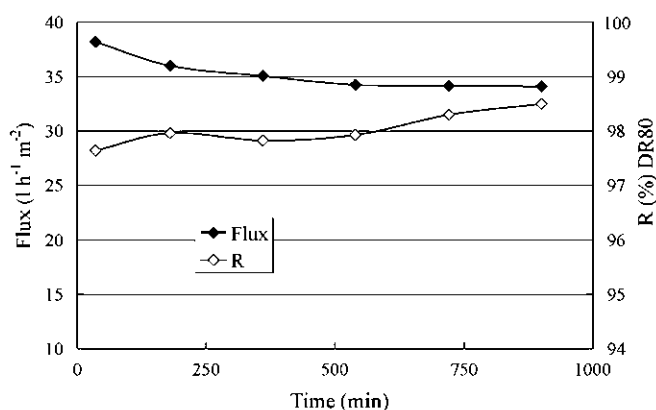


Fig. 14. Flux and observed retention of direct red 80 (DR80) in presence of NaCl as a function of time for 1AG hollow fibre membrane ([dye]=100 ppm, [NaCl]=510 mM, $u=0.41 \text{ m s}^{-1}$, Temp.: 25 °C, $CF_{(\text{dye})\text{first point}}=1$, $CF_{(\text{dye})\text{last point}}=2.6$, $CF_{(\text{NaCl})}=1$).

Thus, the fouling for the 1AG hollow fibre is little important, it makes it possible to retain the dye and to let pass salts. It approaches the characteristics of the “ideal” membrane imagined in the introduction for the filtration of DR80 dye in presence of salt. The same “ideal” membrane has been previously produced in a flat sheet shape [7].

Two hollow fibres were used for the filtration of dye solution. The fouling for the two hollow fibres is low 1AG and 2AG and the salt retention is low. The flux is higher for the 1AG HF whereas the MWCO is lower and the retention of dyes is higher for the 2AG HF especially in presence of salt. So the 2AG HF can be used to treat anionic dye solution in presence of salt like AO10 even for low molecular weight dye. The 1AG HF could be used for the high molecular weight dye like DR80 to improve the flux compared to the one obtained using the 2AG HF.

4. Conclusion

This work showed that it is possible to obtain, by photografting of vinyl monomers on surface of an ultrafiltration hollow fibre membrane, nanofiltration membranes which are capable to be used for the treatment of saline dye solutions.

The influence of different parameters on the grafting process such as quantity of received energy by the membrane and addition of a photoinitiator on the performances and the characteristics of the membrane was examined. One can underline that rate of grafting are about those used for the spinning of hollow fibres. The setting on line, following a chain of spinning, of a system of grafting is thus possible.

The application of these new modified membranes to the treatment of coloured solutions showed that:

- The fouling problem which exists strongly with polyamide membranes is practically limited and the flux of the dye solutions, even after more than 15 h of operating, is almost constant. The presence of identical charge on the surface of the grafted membranes and the dye makes it possible to repulse the molecules of dye, by increasing the retention and limiting fouling.
- A MWCO higher than that of the commercial nanofiltration membranes (higher than 1500 Da) can be selected to concentrate the dye solutions while demineralizing the solution. For example, a negatively charged hollow fibre having a MWCO approximately 5000 Da makes it possible to concentrate the direct red 80 (MW 1373 Da) with a retention higher than 87%, a high flux ($15 \times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ($15 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)) and a salt retention lower than 2%. For the dyes of lower molecular weight or less charged, the degree of grafting must be increased in order to decrease the MWCO of the modified membrane. Then an hollow fibre having a MWCO approximately 2000 Da can be used to concentrate the acid orange 10 (MW 452 Da) with a retention higher than 85%, a high flux ($15 \times 10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ($15 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)) and a salt retention lower than 10%.

Finally, different membranes could be produced using the UV photografting to adapt the MWCO and the charge of the

membranes to the dyes (positively or negatively charged, MW, . . .) and to the solution (salt concentration, . . .) in order to obtain a high flux (i.e. low fouling membrane), a high retention of dye and a low retention of salt.

Acknowledgements

This study was financially supported by a doctoral grant from the government of Iran, by Société Française d'Exportation des Ressources Educatives (SFERE) and by Région Midi-Pyrénées. For helpful discussions, the authors wish to thank P. Aptel who has initiated this research.

Nomenclature

CF	concentration factor
DG	degree of grafting (mol monomer m ⁻² of membrane)
L_p	pure water permeability ($\times 10^{-5}$ l h ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹ (l h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹))
NaSS	sodium <i>p</i> -styrene sulfonate
PI	photoinitiator
R	retention (%)
Ret	crosslinker
t	time (min)
T_{irr}	irradiation time (s)
u	feed linear velocity (m s ⁻¹)
U	line rate (m min ⁻¹)

References

- [1] C. O'Neil, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, W. Delée, Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *J. Chem. Tech. Biol.* 74 (1999) 1009–1018.
- [2] B. Marrot, N. Roche, Wastewater treatment and reuse in textile industries, a review, *Res. Adv. Water Res.* 3 (2002) 41–53.
- [3] C.A. Buckley, Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents, *Water. Sci. Technol.* 25 (1992) 203–209.
- [4] A. Akbari, J.C. Remigy, P. Aptel, Treatment of textile dye effluents using a polyamide based nanofiltration membrane, *Chem. Eng. Prog.* 41 (2002) 601–609.
- [5] B. Van der Bruggen, I. De Vreese, C. Vandecasteele, Water reclamation in the textile industry: nanofiltration of dye baths for wool dyeing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3973–3978.
- [6] B. Van der Bruggen, B. Daems, D. Wilms, C. Vandecasteele, Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 519–528.
- [7] A. Akbari, S. Desciaux, J.C. Rouch, P. Aptel, J.C. Remigy, New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents, *J. Membr. Sci.* 286 (1–2) (2006) 342–350.
- [8] J. Pieracci, J.V. Crivello, G. Belfort, Increasing membrane permeability of UV-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 202 (2002) 1–16.
- [9] S. Bequet, Procédé de photogreffage en continu de membranes fibres creuses, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2003.
- [10] T. Goma-Bilongo, A. Akbari, M.J. Clifton, J.C. Remigy, Numerical simulation of a UV photografting process for hollow-fibre membranes, *J. Membr. Sci.* 278 (1–2) (2006) 308–317.
- [11] C. Serra, M.J. Clifton, P. Moulin, J.C. Rouch, P. Aptel, Dead-end ultrafiltration in hollow fibre modules: module design and process simulation, *J. Membr. Sci.* 145 (1998) 159–172.
- [12] Colour Index International, Society of Dyers and Colourists, third ed., 1999.
- [13] A. Akbari, Elaboration de fibres creuses de nanofiltration par photogreffage: application au traitement de solutions de colorant, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2003.
- [14] C. Causserand, S. Rouaix, A. Akbari, P. Aimar, Improvement of a method for the characterization of ultrafiltration membranes by measurements of tracers retention, *J. Membr. Sci.* 238 (2004) 177–190.
- [15] M.M. Nasef, H. Saidi, Preparation of crosslinked cation exchange membranes by radiation grafting of styrene/divinylbenzene mixtures onto PFA films, *J. Membr. Sci.* 216 (2003) 27–38.
- [16] B. Kaeselev, P. Kingshott, G. Jonsson, Influence of the surface structure on the filtration performance of UV-modified PES membranes, *Desalination* 146 (2002) 265–271.
- [17] A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite, *Nanofiltration: Principles and Application*, Elsevier, Amsterdam, 2005.

Morphological characterization of a polymeric microfiltration membrane by synchrotron radiation computed microtomography

J.C. Remigy^{a,*}, M. Meireles^a, X. Thibault^b

^a *Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier, CNRS UMR 5503,
118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France*

^b *ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP220, 38043 Grenoble Cedex, France*

Received 19 April 2007; received in revised form 19 June 2007; accepted 23 June 2007

Available online 3 July 2007

Abstract

Most commercial polymeric membranes are prepared by phase inversion. The performance of the membranes depends greatly on the morphology of the porous structure formed during the different steps of this process. Researchers in this field have found it extremely difficult to foresee how a change in the composition of the polymer solution will affect pore formation without a set of methods designed to yield detailed knowledge of the morphological structure. This paper reports the new potential associated with X-ray synchrotron microtomography to characterize the 3D structure of a PvDF hollow fibre microfiltration membrane prepared by phase inversion. 3D morphological data obtained from the ID19 line at the ESRF are presented. The membrane actually appears as a complex three-dimensional bi-continuum of interconnected pores. Within the hollow fibre structure, different regions with various thicknesses and pore size distributions have been identified and well characterized. Transversal views show the anisotropic finger-like structure of pores, while longitudinal sections reveal a honeycomb structure which resembles the structure of highly concentrated water in oil emulsion or dispersion. This typical structure might be obtained during the phase inversion process. How the phase inversion process may result in these morphologies is finally discussed.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Phase inversion; Hollow fibre microfiltration membrane; Pore formation; X-ray synchrotron microtomography

1. Introduction

The development of membrane technology in separation processes has been continuously expanding in the recent decades. A large number of membranes have been developed and used in different applications. Polymeric membranes have been developed for a variety of industrial applications including microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis. Each application imposes specific requirements on the membrane material and pore structure. The final morphologies of polymeric membranes vary greatly depending on the processing conditions used for manufacturing. Most commercial polymeric membranes are prepared by a phase inversion process. In this process, a concentrated homogeneous polymer solution is coagulated by a change in composition. The change can be achieved either by introducing new species or selectively removing others. This is generally

accomplished by immersion of the polymer in a bath that is solvent miscible but non-solvent for the polymer. The non-solvent begins to diffuse into the polymer solution and, concurrently, the solvent begins to diffuse into the coagulation bath, while the polymer diffuses very little because of its low mobility. These simultaneous phenomena cause the polymer solution to decompose into two phases (i.e. unstable thermodynamic state): a polymer-rich phase and a polymer-poor phase. At a certain stage, the polymer-rich phase becomes a gel and/or a solid while the polymer-poor phase develops into pores. The performance of the membrane depends largely on the morphology produced during this phase separation.

From a theoretical point of view, the thermodynamic basis of phase transition is well known and some mass transfer models in 1D, 2D and 3D have been made to understand the kinetics of the process before phase separation occurs [1]. Such approaches are based on the free energy function and phase diagram for the non-solvent/solvent/polymer ternary system. Still, the exact route of the development of pores during phase separation and solidification has not been fully described.

* Corresponding author.

E-mail address: remigy@chimie.ups-tlse.fr (J.C. Remigy).

From a practical point of view, there are some concerns about the preparation of the concentrated polymer solution, which has also been overlooked as a parameter capable of affecting membrane morphology by the presence of sizable inclusions or defective structures [2]. A significant number of experimental research works have therefore focused on the preparation of defect-free asymmetric polymeric membranes. Researchers in this field have found it extremely difficult to detect and interpret such defects in the final material in terms of physicochemical processes having occurred during the processing of the polymer solution, just as it is also extremely difficult to foresee how a change in the composition of the polymer solution will affect the pore morphology.

Although it can be argued that achieving better control of the phase inversion process is a long way off, one has also to consider that this is only achievable through a set of methods designed to yield detailed knowledge of the morphological structure of a membrane.

Traditionally, indirect, invasive methods such as scanning electron microscopy (SEM or FESEM), have been used to characterize membrane morphology [3,4]. However, Scanning Electronic Microscopy techniques, although capable of estimating some features at high resolution, suffer from the drawbacks the structure potentially being damaged during the drying involved in sample preparation and hence do not provide accurate estimates of the structure. SEM techniques are also limited to flat surfaces, a distinct disadvantage for the complete observation of a polymeric hollow fibre in its original shape. Microscopic techniques also require a very large number of observations to give good statistics.

Yeo et al. [4] used XMI to observe the fouling phenomena involved during the filtration of hydroxide iron particles. Projection images of the internal structure of the membrane were obtained only when the membrane was dry due to the relatively low used X-ray energy (10 keV).

In this context, the use of modern synchrotron X-ray radiation sources provides several new possibilities. Since their discovery, X-rays have been used to image the bulk of materials that are not transparent for visible light by taking advantage of their inhomogeneous absorption.

Tremendous progress was made when 3D display became available with computer assisted tomography. From the many two-dimensional (2D) images (radiographs) recorded at various angular positions of the objects and via appropriate algorithms (described for instance in Ref. [5]) and the derived software, 3D data volume, projections or perspective renditions of the objects can be obtained at will. Microtomography with spatial resolution better than 20 μm has recently emerged with bench scale X-ray tomographic instruments. However, the best quality images in terms of signal-to-noise ratio and spatial resolution are still obtained on instruments located in synchrotron radiation facilities which could use a parallel monochromatic X-ray beam.

This paper reports the new possibilities associated with the availability of third generation sources of SR, such as ESRF, to characterize the 3D morphology of a PVDF hollow fibre microfiltration membrane prepared by phase inversion.

Table 1
Spinning conditions and collodion composition

Product	Supplier	Mass fraction (%)
Collodion composition		
PvDf-co-HFP Solef 21216/1001C	Solvay Belgium	18
LiCl	Aldrich France	6
Water	Reverse osmosis water	2.4
DMAc	Aldrich France	73.6
Spinning conditions		
Air gap		500 mm
Bore liquid		Tap water
Coagulation bath		Tap water
Spinning rate		3.4 m min ⁻¹
Temperature		32 °C

2. Materials and methods

2.1. Membranes

The polymer solution was prepared by mixing polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PvDF-co-HFP HF) (Solef 21216/1001, Solvay Bruxelles) with lithium chloride (Aldrich), dimethylacetamide (Aldrich) and water. The composition of the collodion is given in Table 1. Water was used as a non-solvent of the polymer.

Hollow fibre microfiltration membranes were spun at room temperature using the dry/wet phase inversion method which has been described elsewhere [6]. Table 1 gives the spinning conditions of the hollow fibre used in this paper. The nascent hollow fibre emerged from the tip of the spinneret and passed through an air gap (500 mm) before entering the coagulation bath. The hollow fibres extruded from the spinneret at a speed of 3.4 m min⁻¹ fell freely into the coagulation bath. The prepared hollow fibre membranes were stored in the water bath for 72 h at room temperature to remove the additive and then kept in a sodium bisulphite solution at 7 °C to prevent collapse of the structure and microbial growth.

Membrane modules were prepared to test membrane performance in terms of pure water permeation flux. The measured pure water permeation flux was $3.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 25 °C or 230 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ at 25 °C. From SEM images of the external surface, the measured external pore size range was between 0.07 and 0.37 μm with the mean pore size of about 0.17 μm . The internal pore size was estimated to be below 50 nm from FESEM images.

2.2. Structure and morphology of membrane

2.2.1. SEM technique

The morphologies of the cross-section and the external surface of the hollow fibre membrane were observed with a scanning electron microscope (SEM, CM_INSTRUMENT JSM

6700F, JEOL, Japan). After the solvent exchange step, the hollow fibre membrane samples were cryogenically fractured in liquid nitrogen and then coated with gold to obtain an adequate contrast.

2.2.2. Synchrotron radiation computed microtomography (SR μ CT)

The morphologies of the hollow fibre membrane were characterized through synchrotron radiation computed microtomography at the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (France) on the ID19 beamline [7]. Computed microtomography (SR μ CT) consists in recording a number of projections (radiographs) of the object at different angles (from 0° to 180°) and reconstructing a 3D image from these projections with the help of a suitable algorithm.

The European Synchrotron Radiation Facility offers access to very high intensity of the X-ray beam. For ID19, the tremendous characteristics of the electron beam lead to a source size of $30\text{ }\mu\text{m}$ vertically and $120\text{ }\mu\text{m}$ horizontally with a high brilliance and a high lateral coherence). The availability of a suitable detector simultaneously providing a large dynamic range and low noise with a transfer time lower than the exposure time (Fast Readout Low Noise FRELON Camera developed at ESRF- 2048×2048 pixel and 14 bits [5,8]) is also a marked advantage of this facility.

Compared to a standard X-ray tube, the SR source and used technology allows reducing the exposure times and improving the signal-to-noise ratio. Therefore the quality of the images acquired using the ID19 SR microtomography set-up at ESRF is better than standard bench X-ray tomograph. Details can be found in Refs. [5,7].

The monochromatic parallel beam also available at ESRF on beamline ID19 has many advantages. Among them, reconstruction algorithms that are exact—that is to say free from approximations or reconstruction artefact thus quantitative measurements are possible. One drawback of this is that no magnification can be obtained from the detector, i.e. spatial resolution mainly results from the effective pixel size of the detector. The increase of the spatial resolution while keeping the same signal-to-noise ratio requires a dramatic increase in the number of photons or exposure time. As already pointed out, the availability of intense parallel, monochromatic beams makes this possible with a lower limit for the resolution of about $0.28\text{ }\mu\text{m}$ (mostly determined by CCD camera with suitable optics). The monochromaticity of the beam is the key point also since it is the basic condition which enables quantitative measurement of the absorption coefficient $E(x,y,z)$ and opens up the feasibility of mapping density using suitable calibration. Thus the interest shifts from the architecture of the sample to the densitometry of the solid parts.

Hence, a clear advantage of microtomography using synchrotron radiation is the possibility of a quantitative evaluation [5].

In the experiment reported here, we used an X-ray energy of 20.5 keV. This energy allows both longer attenuation length in water (about 10 mm) and higher contrast compared to the one involved in the XMI experiments performed by Yeo et al. [4]. The observed sample was a cylinder 1 mm in length and

1 mm in diameter for a pixel size equals of $0.7\text{ }\mu\text{m}$. In our case, 3–4 cm long, wet, hollow fibres with an outer diameter around 1 mm were mounted on a sample holder. Regions of $750\text{ }\mu\text{m}$ by $750\text{ }\mu\text{m}$ could be observed. Typically, the 3D images obtained are composed of $2040 \times 2040 \times 1072$ voxels (elementary image volume) with 256 grey levels (greys level representing the absorption coefficient). Acquisition time was of the order of half an hour for 1200 projection images and around 100 reference images (images with no sample). Data Acquisition for one sample typically represented 2–4 GB and enabled reconstruction of a $(2048)^3$ tomographic image.

The aim of a tomographic investigation is to recover the 3D information. Radiographic projections of the samples were measured at different angles and stored digitally. The image visualisation of the 3D reconstructed data was performed using the AMIRA[®] software from TGS Europe (France). When processing raw data for 3D reconstructed image, different steps are required:

- Visualisation of several slices (in the 3D space) of raw image to check the quality of data and reject regions where the signal-to-noise ratio is not optimal. Due to the large amount of data (about 4 GB) and consequently the long computation time, the volume of interest in the example presented here was reduced to a suitable size. The image volume was typically reduced to $400 \times 400 \times 268$ voxels.
- Use of filters in order to further reduce the noise. Here, we used an “Edge-Preserving Smoothing” filter [9]. This filter smoothes the image without smearing out the edges because the filter process is stopped in the vicinity of edges. Thus, edges, which qualify the interfaces between different phases (i.e. solid and water), are preserved.
- Extraction of the surface of the interfaces between solid material and water in the entire volume. This surface, called the “isosurface”, encloses all parts of the volume of interest that are brighter than some user-defined threshold. In the case of the image presented below, the threshold was set to 120.
- Visualisation of the 3D membrane reconstruction.

All necessary information about the 3D reconstruction visualisation can be found in the Amira manual [9]. In this first attempt to apply SR μ CT to the characterization of a microfiltration membrane, we did not seek to optimize or rationalize the segmentation/extraction procedures. Filter parameters and extraction parameters were set manually. Rationalization of the image processing and analysis should be undertaken in a further step.

3. Results and discussion

3.1. Morphological characterization

Fig. 1(a) shows a projection of 1072 two-dimensional radiographs obtained by SR microtomography of a sample of wet hollow fibre microfiltration membrane. The difference in absorption coefficients of the polymer and water phase clearly discriminates between white areas corresponding to the polymer

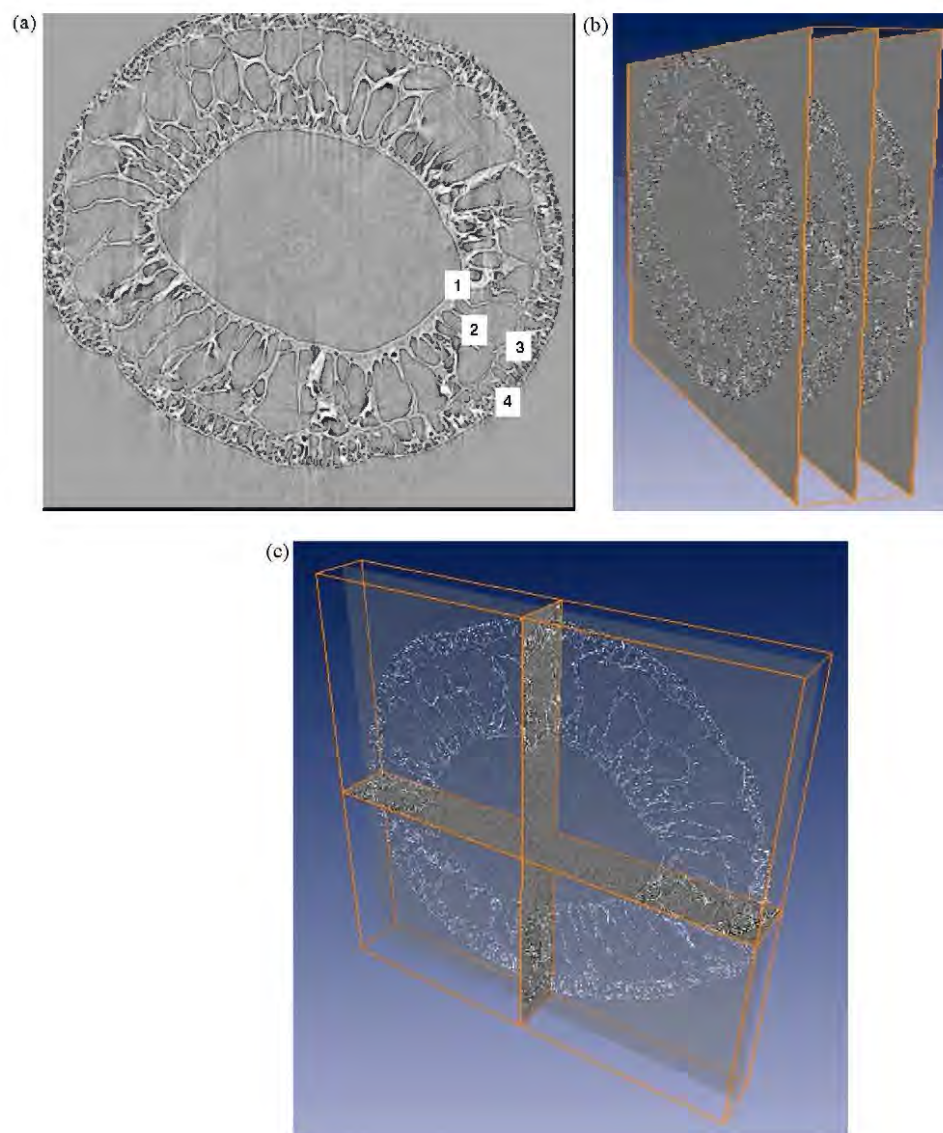


Fig. 1. Images from SR μ CT observation of PvDF-co-HFP HF (a) an example of one slice, (b) 0, 137, 268 slices the observed volume and (c) xy , yz and xz slices of the same observed volume. Dimension of the observed volume (i.e. the box) are $2048 \times 1950 \times 268$ voxels.

solid phase and grey areas corresponding to the water phase. The white to grey shading that appears in the different parts of the image corresponds to different porosities, from the most dense (white) to the most porous (grey). Some parts of the fibre were not properly acquired during the experiment as can be seen on the upper left of the image. So we selected the bottom part of the fibre on the image of Fig. 1(a). White and grey stripes or rings are also visible on this figure. These are artefacts which will be removed afterwards.

As illustrated in Fig. 1, SR computed tomography enables a complete visualisation of the cross-section of the membrane without preparation or cutting of the material. Here, we can clearly see that the morphology of the porous network varies considerably within the sample thickness. We can clearly see four regions with very different structures. From the centre of the fibre to the outside, a first region (labelled (1) in Fig. 1) appears as a dense polymeric region. We expect pores to be present in the area, otherwise there would be no permeation through the

structure. Since, in our conditions, the resolution was limited to $0.7 \mu\text{m}$, we concluded that all the pores present in this region were necessarily smaller than $0.7 \mu\text{m}$. We defined this region as a porous polymeric phase with pores smaller than $0.7 \mu\text{m}$.

The region labelled 2 differs markedly from the previous one since it consists of a large zone of macrovoids. This region corresponds to a volume where the coalescence of the polymer-poor phase occurred during the membrane elaboration and, consequently, large pores were formed. The walls of the pore formed from a porous polymer that appears to be the same as the porous polymeric phase observed in region (1) as demonstrated from SEM observations (see insert in Fig. 1).

From this transversal view, the anisotropic structure of pores in this region shows a finger-like pattern. In some parts, the length of the macrovoids is similar to the thickness of this region while, in other parts, the structure consists of smaller macrovoids connected in a necklace arrangement. Note that, as this image corresponds to a slice $0.7 \mu\text{m}$ thick, some discontinuities may

also appear in the structure. But it should be borne in mind that only a limited number of 2D projections have been visualized here.

The region labelled 3 is again a zone of macrovoids, the structure of which is also finger-like. However, this region is much thinner than the previous one. Compared to those of region 2, macrovoids in this region are small and numerous. The two distinct regions where macrovoids are visible are separated by a white “skin”, indicating a distinct morphology of the structure at the frontier between the two zones. Finally, at the outer part of the structure, a fourth region, quite similar to region 1, i.e. visible here as a polymer-rich region, can be observed.

Fig. 1(b) shows a perspective display of three 2D radiographs taken at different lengths of the hollow fibre, while Fig. 1(c) shows a representation of radial sections at a given length. As shown, information concerning radial and longitudinal variations is readily available from the SR tomographic experiments and does not require any preparation or cutting of the fibre. A very large number of observations would be required to obtain approximately the same result with an SEM technique. Complete information about the three-dimensional structure of the sample is certainly the most outstanding advantage of this technique.

Using Figs. 1(a) and 2, we compare synchrotron radiation (SR) radiography of a wet fibre with an image of a dry fibre obtained by scanning electron microscopy (SEM). At this stage, the SR μ CT image is not modified by any mathematical algorithm. For the SR μ CT image, a slice of about $0.7\text{ }\mu\text{m}$ of the membrane is presented whereas, in the SEM image, the fibre was cut transversally. It is well known that the drying, freezing, breaking and metal coating procedures used for SEM imaging can affect the morphological properties of a membrane. Drying is known to affect the external shape of the membrane, so its internal structure could also be affected. During breaking, the membrane structure could be affected by plastic deformation. Debris resulting from breakage can be observed on the SEM image. One of the practical advantages of SR μ CT is that it allows direct observation of the fibre in conditions close to

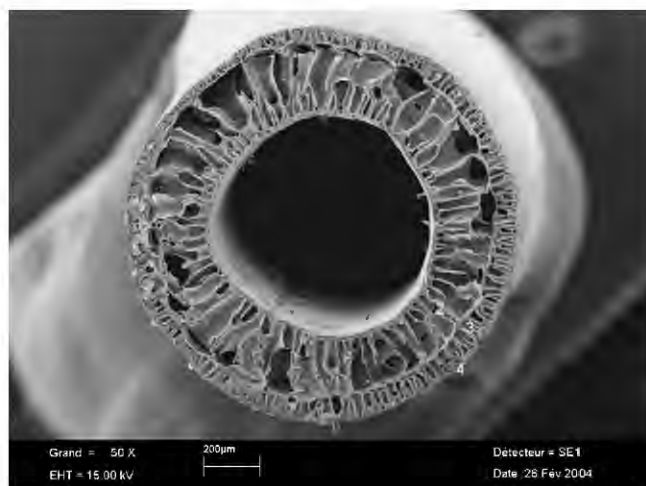


Fig. 2. SEM photograph of PvDF-co-HFP HF. External diameter: 1.41 mm and internal diameter: 0.78 mm.

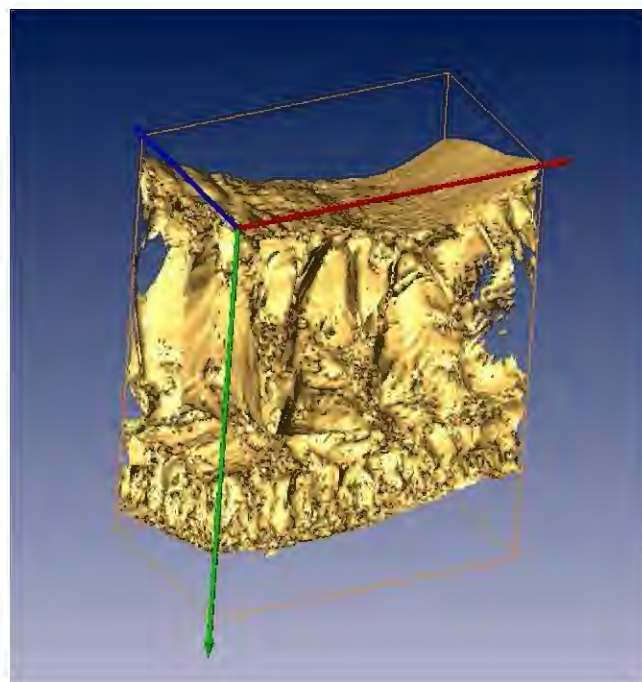


Fig. 3. 3D reconstructed volume of a part of PvDF-co-HFP HF from SR μ CT. Dimensions of the observed volume (i.e. the box) are $595 \times 456 \times 268$ voxels or $420\text{ }\mu\text{m} \times 320\text{ }\mu\text{m} \times 190\text{ }\mu\text{m}$.

operational running. While the correspondence between the two figures is obvious, it should not be forgotten that they actually correspond to very different information. For the SR μ CT image, the fibre is not sectioned and the picture shown is a view across the wet membrane at a given length. The observed structure is not affected by the sample preparation contrary to that obtained by SEM. The SR μ CT image of Fig. 1(a) is one of the 1024 images obtained in one experiment (corresponding to about $720\text{ }\mu\text{m}$ of fibre) whereas the SEM image is one image obtained in one experiment (corresponding to few μm). Using SR μ CT, any 3D plan can be visualized in one experiment.

A more complete rendition of the 3D structure is presented in Fig. 3. This image represents a volume of $595 \times 456 \times 268$ voxels or $420\text{ }\mu\text{m} \times 320\text{ }\mu\text{m} \times 190\text{ }\mu\text{m}$ reconstructed from a small part of the raw data presented above. The inner skin is situated on the upper side of the volume in the xy -plane and the outer skin on the lower side of the volume.

The process used to get this image consisted in (a) using filters in order to reduce the noise in the raw data, (b) performing a segmentation of the data. It appears that the grey-value range from 120 to 255 visually corresponds to the membrane material and the grey-value range from 0 to 119 corresponds to water. So the “isosurfaces” which enclose all voxels of the volume of interest that are brighter than the threshold (here 120) could be extracted. The surface thus represents the interface between solidified polymer-rich regions and pores filled with water. This image shows that this microfiltration membrane is actually a complex three-dimensional bi-continuum of interconnected pores. The four regions previously identified are also clear on this image, which shows that large pores are present in regions 3 and 2, with a more complex honeycomb structure. The

thickness of regions 1 and 4 (inner and outer skins) is between 2.8 and 5 μm for the inner layer and between 1.6 and 2 μm for the outer layer.

The external and internal visualisation of the reconstructed volume can be observed on movies 1 and 2, respectively (see additional material on JMS Website).

Fig. 4 shows successive 2D sectional sections taken along the z-axis across the reconstructed volume presented in Fig. 3. These sections give good information about the microstructure and connectivity of the pores, which is very important with regard to transport phenomena. Sections (1)–(4) are included in the region labelled 2 (large macrovoids region) whereas section (5) is included in region labelled 3 (smaller macrovoids region). Comparing these 2D sectional views indicates that the structure in the xy-plane is similar within regions 2 and 3. A rough estimate of the mean pore size in each of the five different sections is given in Table 2. The same observation could be made for pores between the outer skin and the outer interface. To our knowledge, it is the first time that the structure of a membrane has been observed in the radial direction.

Table 2

Porosity and pore diameter range of different slices in the thickness of the membrane

Slice	Porosity	Pore diameter range (μm)
Internal skin	24 ^a	0 ^b –13 ^c
1	77.8	7–72
2	82.4	23–80
3	83.6	30–90
Internal interface	65 ^a	0 ^b –20
4	80.0	35–140
5	70.0	18–62
External skin	50 ^a	0 ^b –4

^a Roughly estimated.

^b Below the resolution.

^c Defect.

These measurements indicate that the mean pore size tends to increase along the z-axis in region (2) and decrease along the z-axis in region (3). The observations of the region labelled 2 of the 3D reconstructed membrane (the same observation could be made in the region labelled (3) show that:

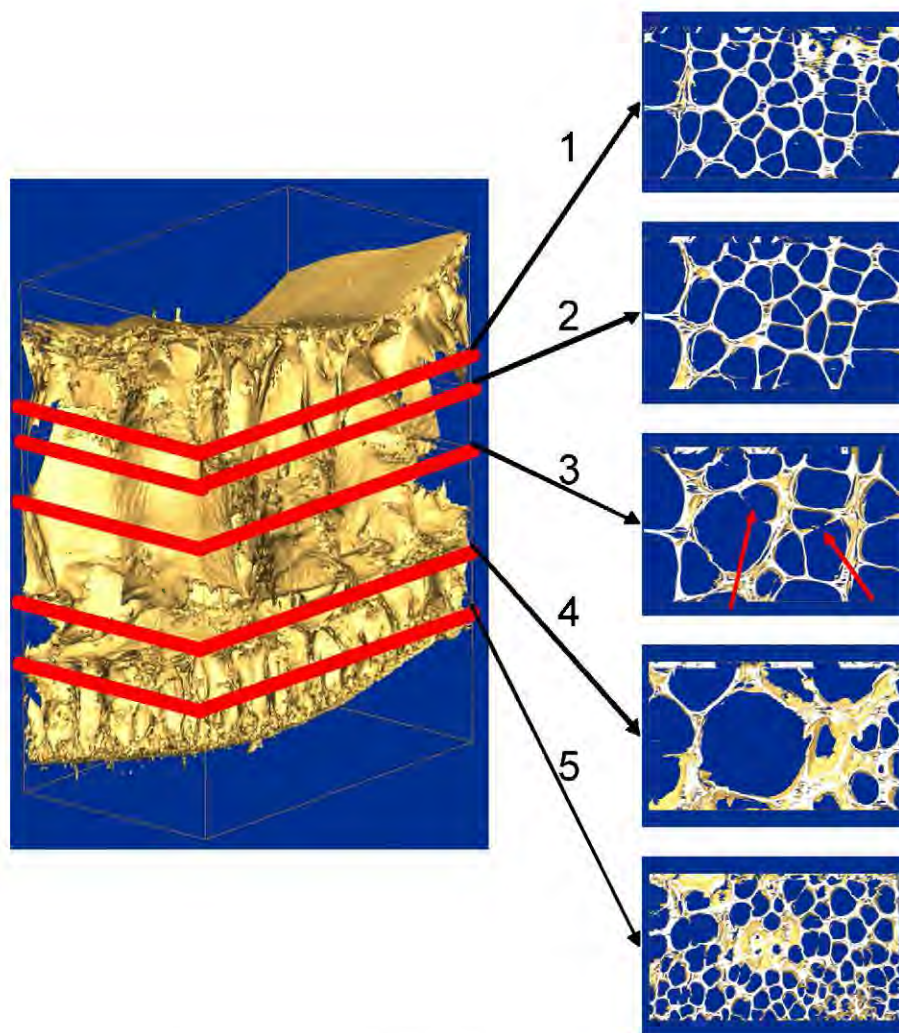


Fig. 4. Position and structure of the different slices considered. Dimensions of the observed volume (i.e. the box) are $595 \times 456 \times 268$ voxels or $420 \mu\text{m} \times 320 \mu\text{m} \times 190 \mu\text{m}$. Note there is still some noise at the internal and the external surface of the 3D reconstructed membrane.

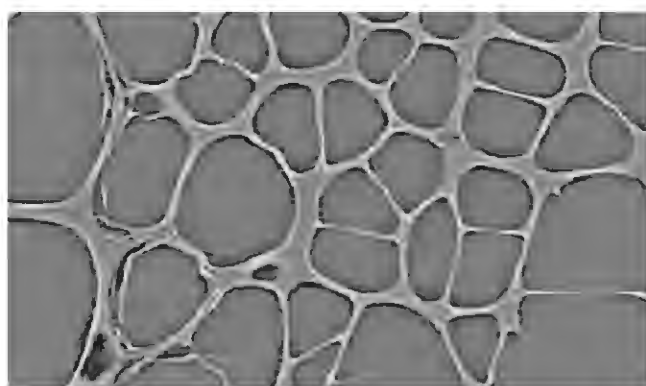


Fig. 5. Honeycomb structure obtained from filtered SR μ CT image of the region labelled 2. Dimensions of the image (i.e. the box) are 498×293 voxels or $349 \mu\text{m} \times 224 \mu\text{m}$.

- the geometry of pores is roughly hexagonal or pentagonal. The pores are organised in a honeycomb structure;
- the pores are roughly conical from the inner skin to the inner interface (near slice number 4) with diameters between 1 and $140 \mu\text{m}$ (assuming the local pore shape to be a cylinder) and the tortuosity is very close to 1;
- because of the conical shape of the pores, at a given point in the radial direction, two neighbouring pores merge to form a bigger pore. This can be seen on the image of Section 3: the arrows indicate the disappearance of the wall between two pores;
- the pores of the inner skin that can be detected by the SR μ CT are connected to the beginning the conical pore of the region labelled 2.

Fig. 5 shows a filtered SR μ CT radial image in region 2. We recognize, here, a typical structure resembling the structure of highly concentrated water-in-oil emulsion or dispersion, or in foam with low liquid content [10–12]: a thin film between two liquid phases, plateau borders and vertices. The “water-in-oil-dispersion” type of structure might be obtained during the phase inversion with the high concentration of water corresponding to the final porosity of the membrane; here 80% (see below).

Movie 3 shows the structure of the membrane along the z-axis (similar to Figs. 4 and 5) from the inner skin to the outer skin (see additional material on JMS Website).

These observations are linked to the transport phenomena, phase separation and coalescence which occur during the decomposition and solidification of the polymer solution into the polymer-rich and polymer-poor phases. The overall phenomena could be described like this (see Fig. 6)

- Starting from a homogenous solution, a homogenous diffusion process begins, rapidly resulting in the formation of the skin by spinodal decomposition. The resulting skin can be seen as a dense surface with some pores.
- Diffusion of solvent and non-solvent then becomes heterogeneous and hindered. Relatively fast diffusion occurs through the pores and relatively slow diffusion through the dense part of the skin. Of course, this is an idealized point of view but

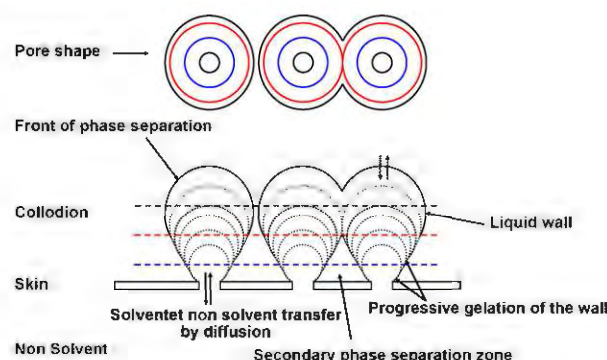


Fig. 6. Schematic representation of the formation of the pores.

it is not so unrealistic at pore-size scale. The result is that the diffusion fronts of the non-solvent and the solvent are not parallel to the skin but are spatially dependent with a maximum of concentration located in the pores of the skin.

- At a given point inside the membrane, when the concentration of non-solvent transferred by diffusion is high enough, liquid/liquid phase separation occurs. The initial nuclei of this process (nucleation and growth) could well be located at the surface of the exit of the nascent skin's pores. So the interface between the polymer-rich phase and the polymer-poor phase is located at the pore wall of the nascent skin. Then a water-in-oil-dispersion forms at the pore surface of the nascent skin.
- The liquid/liquid phase separation continues from the exit of the nascent skin pore to the inside of the solution in the radial direction. The interface of the two liquids (and therefore of the future pore) is then oriented by the presence (or absence) of a subjacent pore and a “liquid channel” forms. The coalescence of two liquid channels gives a larger liquid channel.
- The liquid wall (polymer-rich phase) of the liquid channel evolves towards a gel phase then towards a solid phase with increasing polymer concentration. So, at a given point inside the membrane, the coalescence of the polymer-poor phase is stopped because the polymer-rich phase cannot move and the final structure of the pore is obtained. The solid phase forms a “kind” of membrane that separates the non-solvent and a non-coagulated phase. This non-coagulated phase will occur later in a secondary phase separation
- These different steps occur first at the surface of the nascent skin and progress towards the inside with the diffusion of solvent and non-solvent (in time and space).

So the 3D structure (taken at a given point of the 3D space) is the trace of the coalescence process that occurred when the coalescence stopped (taken at the same given point). It also indicates that the pores (and structure) grow from the inner (or outer) skin towards the centre of the membrane.

However, the presence and the position of a porous polymer phase at the interface between regions 2 and 3 raises questionings. It results from another phase inversion process that starts at the other interface of the hollow fibre. So this interface corresponds to the meeting of the two coalescence processes simultaneously occurring during membrane elaboration.

Why this interface is closer to the external skin than to the internal skin could be explained by the different conditions at the internal and external skins. For the internal skin, the coagulant medium is volume limited while the external coagulant medium is infinite and initially made up of pure water. Consequently, the diffusion of non-solvent will be less marked within the inner surface than the outer surface. The coagulation will be faster at the outside and the structure more quickly fixed. The position of this interface could thus be related to the kinetics of the processes. Of course, this description of the phenomena is only hypothetical and does not take account of the diffusion coefficient of the water and NMP, the thermodynamic properties or the physicochemical properties of the ternary systems. It needs to be confirmed by other experiments.

3D computed tomograms also provide the basis for the calculation of 3D mean local mass density to identify the porous polymer phase and pores and thus calculate a porosity scale (for pore sizes larger than the resolution) [13]. We calculated the apparent porosity of different regions of the membrane from the number of voxels of the volume under consideration and the number of voxels assigned to the liquid lying in this volume by means of the following equation.

$$\varepsilon = \frac{\text{number of voxels of liquid}}{\text{number of voxels in the considered volume}}$$

Table 2 shows the estimated porosity of the different slices. The porosity of the membrane does not change across the membrane while the pore size changes tremendously. More specifically, the grey value is linked to the apparent density of the matter. By using suitable calibration (not performed here), the porosity of the material of a voxel could be calculated [5,14]. From the SEM observations (see Fig. 7), we can see that the pore walls of the macrovoid are also porous with pore size in the 0.1 μm range. From the raw data (see Fig. 5), it can be deduced that the walls are also porous since the grey level varies from 255 (more dense) to 120 (more porous).

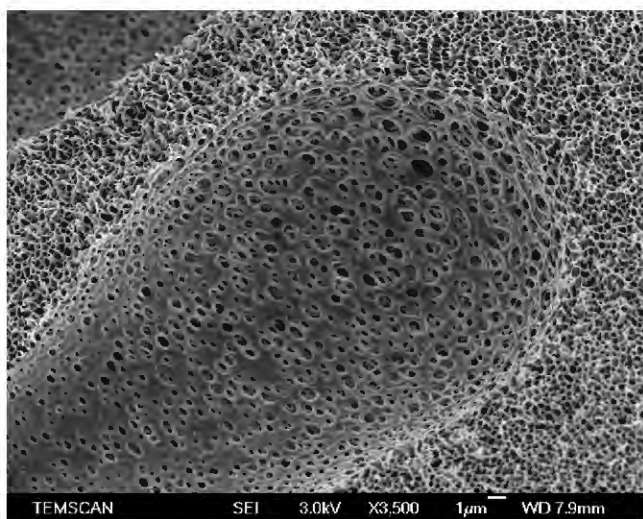


Fig. 7. SEM photograph of a macrovoid.

3.2. Detection of defects in the skins

Systematic investigations of the raw data in the regions corresponding to the polymer-rich phase (regions 1 and 4) revealed that local defects of large dimensions could be detected in both skins. Fig. 8 shows a zoom on the upper part of the reconstructed volume presented in Fig. 3. On this figure, it is obvious that, at several places, the grey level of voxels is significantly lower than the threshold corresponding to a polymer-poor phase. It can also be observed that the series of defects have a specific orientation along the spin axis. An order of magnitude can be given for these defects around 3 μm .

Fig. 9 presents a 2D section in the xz -plane of one of the defects shown before. The grey parts represent the polymer-rich phase and the white parts the voids. From this figure it is obvious

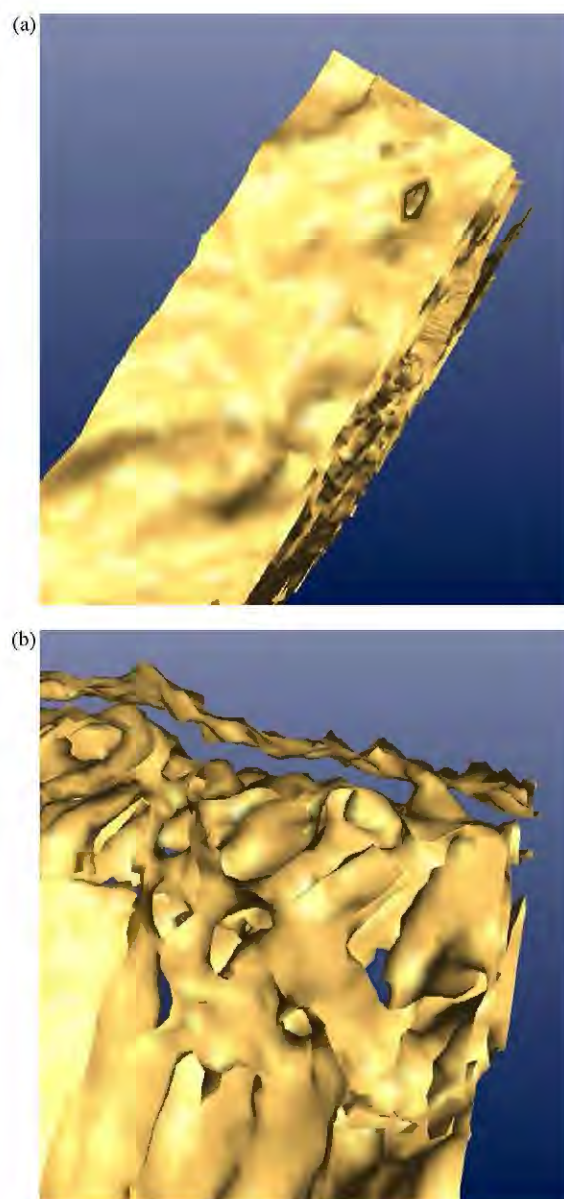


Fig. 8. 3D reconstructed slice of the membrane internal skin with a defect: (a) surface view and (b) axial view. Dimensions of the observed volume are $39 \times 32 \times 13$ voxels or $27.3 \mu\text{m} \times 22.4 \mu\text{m} \times 9.1 \mu\text{m}$.

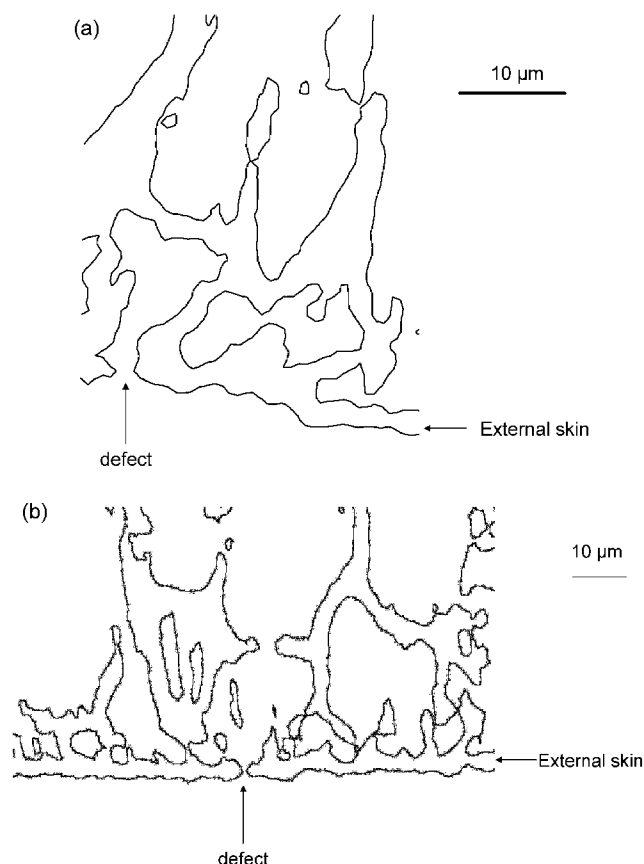


Fig. 9. Cutting plane of the defect of Fig. 6: profiles of (a) the larger dimension of the defect and (b) of the smaller dimension of the defect.

that these defects are actually a continuation of the macrovoids present in regions 2 and 3.

4. Conclusion

In this paper, we have shown how the three-dimensional morphological properties of a PVDF hollow fibre can be investigated thanks to the new potentialities associated with X-ray synchrotron microcomputed tomography. From these first results, it is clear that SR μ CT combined with 3D reconstruction allows a new type of observation of the structure of polymeric membranes.

3D morphological data of a PVDF hollow fibre microfiltration membrane prepared by phase inversion obtained from the ID19 line at the ESRF are presented. The membrane actually appears as a complex three-dimensional bi-continuum of interconnected pores. Within the hollow fibre structure, different regions with variable thicknesses and pore size distributions are identified and well characterized. Transversal views show the anisotropic finger-like structure of pores, whereas longitudinal sections reveal a honeycomb structure which resembles the

structure of highly concentrated water-in-oil emulsion or dispersion. This typical structure might be obtained during the phase inversion process. How the phase inversion process may result in these morphologies was finally discussed.

In the future, the increase in image resolution in progress at ESRF (down to the 100 nm range) will make SR μ CT even more attractive for membrane science.

Processing raw data from such 3D images is a huge and complex task. In this first attempt, we have used basic steps and functions for the image processing. As mentioned, we used filters and parameters set manually. Rationalization and optimization of image processing should be undertaken in a further step.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.memsci.2007.06.059.

References

- [1] B. Zhou, A.C. Powell, Phase field simulations of early stage structure formation during immersion precipitation of polymeric membranes in 2D and 3D, *J. Membr. Sci.* 268 (2006) 150–164.
- [2] D.J. Lin, K. Beltsios, T.H. Young, Y.S. Jeng, L.P. Cheng, Strong effect of precursor preparation on the morphology of semicrystalline phase inversion poly(vinylidene fluoride) membranes, *J. Membr. Sci.* 274 (2006) 64–72.
- [3] V. Chen, H. Li, A.G. Fane, Non-invasive observation of synthetic membrane processes: a review of methods, *J. Membr. Sci.* 241 (1) (2004) 23–44.
- [4] A. Yeo, et al., Non-invasive observation of external and internal deposition during membrane filtration by X-ray microimaging (XMI), *J. Membr. Sci.* 250 (1–2) (2005) 189–193.
- [5] J. Baruchel, J.-Y. Buffière, E. Maire, P. Merle, G. Peix, X-ray Tomography in Material Science, Hermes Science Publications, Paris, 2000.
- [6] P. Menut, J.C. Rouch, J.C. Remigy, Elaboration de contacteurs à membrane: fabrication de fibres hydrophobes en PVDF et PVDF-HFP, *Proceeding of the 9ème Colloque PROSETIA*, Toulouse, France, 2004.
- [7] J. Baruchel, ID19 High-resolution Diffraction Topography Beamline, <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/> (March 28, 2007), European Synchrotron Radiation Facility.
- [8] http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/BeamlineDescription/Detectors/Frelon_intro (March 28, 2007).
- [9] <http://www.amiravis.com/amira40-PDFindex.html> (March 28, 2007).
- [10] V.G. Babak, M.J. Stebe, Highly concentrated emulsions: physicochemical principles of formulation, *J. Disper. Sci. Tech.* 23 (1–3) (2002) 1–22.
- [11] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley & Sons, Weinheim, 2003.
- [12] S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H.A. Stone, A generalized view of foam drainage: experiment and theory, *Langmuir* 16 (2000) 6327–6341.
- [13] A. Elmoutaouakil, G. Fuchs, P. Bergounhon, R. Peres, F. Peyrin, Three-dimensional quantitative analysis of polymer foams from synchrotron radiation X-ray microtomography, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (10A) (2003) A37–A43.
- [14] H. Taud, R. Martinez-Angeles, J.F. Parrot, L. Hernandez-Escobedo, Porosity estimation method by X-ray computed tomography, *J. Petrol. Sci. Eng.* 47 (2005) 209–217.

Numerical simulation of a UV photografting process for hollow-fiber membranes

T. Goma-Bilongo^a, A. Akbari^b, M.J. Clifton^a, J.-C. Remigy^{a,*}

^a *Laboratoire de Génie Chimique (CNRS UMR 5503), Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex 9, France*

^b *Carpet Department, Faculty of Architecture and Arts, University of Kashan, Kashan, Iran*

Received 31 May 2005; received in revised form 7 November 2005; accepted 7 November 2005

Available online 15 December 2005

Abstract

A numerical model has been developed to represent the process by which hollow-fiber membranes can undergo continuous surface modification by UV photografting. The model takes into account the coupled effects of radiation, mass transfer with polymerization reaction and heat transfer with evaporation. It gives approximately correct values for the mass of polymer grafted, but no attempt is made to relate this quantity with permeability or retention. The behavior of this complex model is used to explain how operating conditions can influence the result of the grafting process.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: UV photografting; Hollow fiber; Membrane surface modification; Numerical model; Nanofiltration

1. Introduction

Membrane technology is widely used for the production of drinking or process water. This has become an attractive technology in recent years as a possible alternative to conventional treatment processes. It has the advantage of treating natural water with less chemical additives and giving a good-quality product. Hollow-fiber membranes suitable for treatment by ultrafiltration and microfiltration have been available for some time and recent research is oriented towards producing nanofiltration (NF) hollow-fiber membranes.

In this context, a novel route is studied for producing hollow-fiber membranes intended for reducing water hardness: photochemical modification of the outer surface of ultrafiltration (UF) membranes by UV photografting reduces the size of membrane pores and adds electric charges to the surface. UV photografting creates, at the surface of the fiber, a new layer of polymer that is responsible for the new properties of the membrane. This new layer of polymer should be as fine as possible ($\sim 1 \mu\text{m}$ or even less) in order to obtain good retention of salts and small organic molecules without greatly reducing membrane perme-

ability. This is one of the aspects of the UV photografting process studied in this work.

This technique is easy to implement [1], and also offers the flexibility of producing specifically tailored membranes [2]. UV photografting technology has now been used for producing membranes for different applications, such as the reduction of fouling by natural organic matter during production of potable water [3] and removal of charged organic molecules such as dyes [4].

In the process studied here, the membrane passes through a bath of monomer solution before being irradiated in a UV reactor: this process has the advantage of being a continuous one and it is particularly suited to the treatment of hollow-fiber membranes. Acrylic acid (AA) was selected as the monomer to be grafted because the chemical and physico-chemical properties of this monomer are readily available in the literature [5]. The UF membranes used for grafting are made of polysulfone. This material was selected because polysulfone membranes are widely used in industrial applications and present certain advantages such as chemical and physical resistance in use and photosensitivity to UV radiation [6,7]. As the polymer formed, poly(acrylic acid), is highly soluble in water, a cross-linker was included in the monomer solution in order to ensure a correct cohesion of the grafted polymer.

* Corresponding author. Tel.: +33 561557618; fax: +33 561556139.
E-mail address: remigy@chimie.ups-tlse.fr (J.-C. Remigy).

The UV photografting process combines the phenomena of mass transfer, heat transfer and polymerization reaction: we propose in this paper a numerical simulation of this process. This simulation is aimed at providing a better understanding of the coupling between the transfer phenomena (mass and heat transfer) and the polymerization reaction and also represents the influence of the major parameters such as: UV energy dose, monomer concentration and line rate which have recently been studied experimentally [8].

2. Numerical simulation of a UV photografting process

To represent the UV photografting process, the numerical model needs to be able to reproduce the combined effects of the various phenomena. It is a one-dimensional and transitory model. In space, only the radial axis is considered, as the system is regarded as having a symmetry of rotation. The reference axis moves with the fiber: in this way the time co-ordinate also corresponds to a length traversed by the fiber.

The UV photografting process can be divided into three steps (see Fig. 1 and the details of experiments given in Section 3).

2.1. The passage of the fiber through the monomer bath

During this step, the water-saturated fiber, initially free of monomer, comes into contact with a solution of this molecule, at concentration C_b . The only physical phenomenon that takes place in this step is the diffusion of the monomer into the pores of the membrane. We assume that the area porosity of the membrane is equal to its volume porosity and that the tortuosity of the pores is low: the diffusion coefficient then has the same value inside the pores as in the bulk liquid. This assumption means that the diffusion process is independent of the porosity variations within the membrane, which are in any case almost impossible to quantify. The mass transfer by diffusion is described by Fick's second law, with a diffusion coefficient that does not vary with

the concentration

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (1)$$

The initial conditions ($t=0$) are:

$$r < r_f : C = 0, \quad r \geq r_f : C = C_b \quad (2)$$

Assuming that the solution outside the pore is continuously renewed, the boundary conditions are ($t>0$):

$$r = 0 : \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad r = r_f : C = C_b \quad (3)$$

2.2. The passage of the fiber between the bath and the UV reactor

When the fiber leaves the bath it carries with it a liquid film (of thickness e) on its surface: after a short moment of relaxation, this film moves upwards with the fiber at the same velocity (see Fig. 2). So the liquid is motionless with respect to the axes that move with the fiber. Between the bath and the UV lamps, the monomer continues to diffuse in the pores of the fiber, according to Eq. (1). It should be noted that the liquid film serves as the main source of monomer during the photografting step. Quéré [9] shows that the mode of entrainment of the liquid film can be predicted, depending on the capillary number $Ca = \mu v / \gamma$. This study focuses on only two modes for $Ca < 1$.

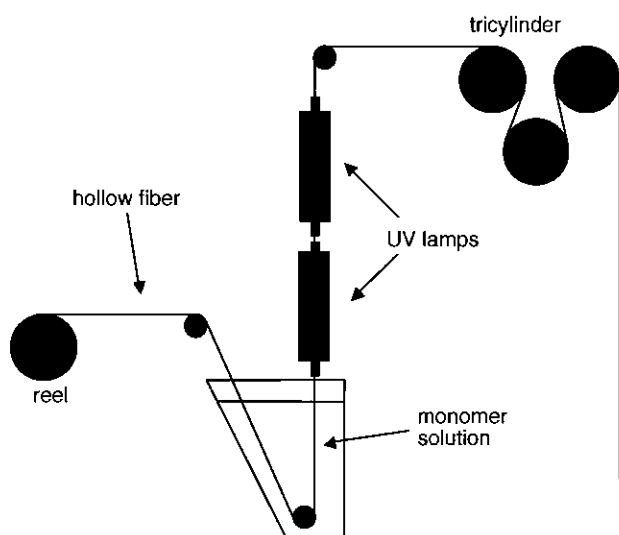


Fig. 1. Continuous photografting set-up used in experiments: schematic diagram.

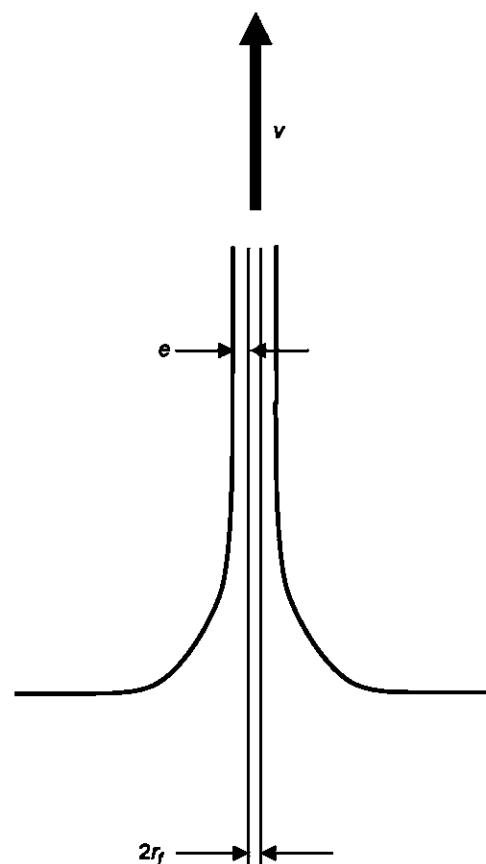


Fig. 2. Entrainment of the liquid film by the hollow fiber.

The first is the visco-inertial mode, which is characterized also by the Weber number $We = \rho v^2 r_f / \gamma$. This mode (for $We < 1$) results from a compromise between viscous forces and the inertia of the liquid. A semi-empirical formula represents the film thickness:

$$e = \frac{r_f Ca^{2/3}}{1 - We} \quad (4)$$

For $We > 1$, only the viscous boundary layer is carried away from the bath by the fiber, particularly at high velocities. The contact time of the fiber in the bath determines the thickness of the film: it increases with the length of the fiber passage in the monomer bath but decreases with velocity. This is the boundary-layer mode, for which the semi-empirical formula for film thickness is as follows:

$$e = \sqrt{\frac{\mu l_b}{\rho v}} \quad (5)$$

When the system is operating under conditions where $We \approx 1$, the value taken for e is the minimum of the values given by these two equations.

Once the fiber leaves the bath, the solution outside the fiber is no longer renewed and there is no mass transfer at the surface of the liquid film: the boundary condition there becomes:

$$r = r_f + e : \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (6)$$

2.3. The passage of the fiber through the UV reactor

In this last step, the monomer continues to diffuse inside the membrane pores. In addition, the radiation from the UV lamps creates radicals on the surface of the polymer and thus starts a radical polymerization reaction. Finally, the infra-red part (IR) of the radiation heats the fiber and causes a progressive evaporation of the liquid film (see Fig. 3). So there is now coupling between

mass transfer, heat transfer and the polymerization reaction

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} - R_A \quad (7)$$

where R_A is a source term representing the rate of the radical polymerization reaction:

$$R_A = k_p C \sqrt{\frac{\phi I_a}{k_t}} \quad (8)$$

The quantum yield ϕ for this reaction is taken as 0.5. The rate constants k_p and k_t and their variation with temperature have been previously published [5]. So far in this work, we have neglected the effects of homopolymerization and the UV degradation of the polysulfone membrane.

Inside the membrane, the UV radiation, of intensity q_{uv} , is propagated in the negative r direction and is absorbed by the polysulfone according to a law of the Beer-Lambert type:

$$\frac{dq_{uv}}{dr} \propto q_{uv} \quad (9)$$

If we define a penetration depth l_{UV} as the distance at which 99% of the radiation has been absorbed, then we obtain the following variation of light intensity in the radial direction:

$$\frac{q_{uv}}{q_{uv}} = \exp \left[-\frac{\alpha(r_f - r)}{l_{UV}} \right] \quad (10)$$

where $\alpha = -\ln(0.01) \approx 4.605$.

Here q_{UV} is the intensity arriving at the fiber surface. The penetration depth was determined by measuring the UV intensity transmitted (UVB and UVC) by polysulfone membranes of increasing thickness: it was found that for a thickness of 10 μm the radiation transmitted was barely measurable using a radiometer from Höppler UV France, Lyon, France. So the penetration depth has been taken equal to 10 μm .

The rate of absorption of the radiation $|dq_{uv}/dr|$ is related to the molar source of photons I_a taking part in the photochemical reaction:

$$I_a = \frac{1}{h\nu N_A} \left| \frac{dq_{uv}}{dr} \right| \quad (11)$$

By combining Eqs. (10) and (11), we obtain the expression:

$$I_a = q_{UV} \frac{\lambda}{hc N_A} \frac{\alpha}{x_{UV}} \exp \left[-\frac{\alpha(r_f - r)}{l_{UV}} \right] \quad (12)$$

Our measurements showed that most of the UV radiation is absorbed by polysulfone at wavelengths around 300 nm: this is the wavelength used in our calculations [8].

The fiber is of small diameter and filled with an aqueous medium that is a quite good conductor of heat: so its thermal inertia is low. This means that the temperature of the fiber can be taken as uniform in the radial direction, so that there is always an equilibrium between the heat arriving by IR radiation from the lamps and the heat taken up by evaporation. The temperature of evaporation is fixed in such a way that the saturating vapor pressure is sufficient to evacuate by diffusion a vapor flux capable of cooling the fiber via the latent heat of evaporation. It is

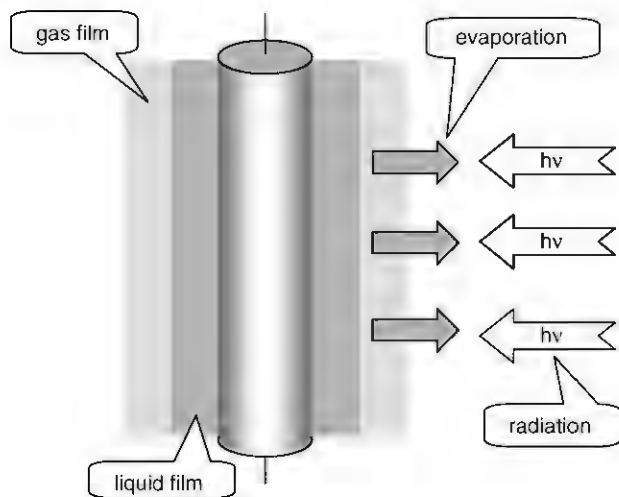


Fig. 3. Coupling of the mass transfer, heat transfer and radiation phenomena around the fiber.

worth noting that the temperature of evaporation has an influence on polymerization kinetics and on certain physical properties of the monomer solution (viscosity, surface tension).

The evaporation flux is controlled by the thickness δ of the mass-transfer layer surrounding the fiber. This quantity is extremely difficult to estimate. The mass transfer of the vapor near the fiber depends on the gas flow in that zone and this in turn is made up of a number of contributions: the laminar flow induced by the linear movement of the fiber, the injection effect created by the flow of the vapor itself, natural convection of both thermal and solutal origin and finally the vibration of the fiber. It seems likely that the latter effect dominates. As calculation from the fundamental phenomena seems impossible, the only way of estimating this parameter was from its effect in the model: too high a value means slow evaporation and unrealistically high fiber temperatures, while too low a value means that the evaporation is so fast that the fiber surface dries up. The fiber temperature near the outlet of the reactor was observed in an approximate way using an IR camera and found to lie in the range 30–40 °C, only varying slightly with line rate. Also the fiber was always seen to leave the reactor with a moist surface. We have assumed a fixed value of 665 μm as best suiting these different observations.

At the liquid/vapor interface an equilibrium is established. The mole fraction of monomer in the liquid at the interface is given by:

$$x_{aa} = \frac{C^e}{C^e + (\rho - C^e M_{aa})/M_w} \quad (13)$$

The corresponding vapor mole fraction y_{aa} can be calculated from an empirical formula based on published data [10]. The molar concentration of monomer in the vapor phase is then calculated assuming an ideal-gas behavior for the monomer vapor:

$$\tilde{C}_{aa} = \frac{y_{aa} p_{aa}^0}{RT} \quad (14)$$

For the water vapor, the molar concentration is calculated from the virial equation:

$$\tilde{C}_w = \frac{p_w/RT}{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \beta p_w/RT}} \quad (15)$$

The molar flux for each vapor component i through the mass-transfer layer is determined by its molar vapor concentration at the vapor/liquid interface and in the environment (the operation room):

$$J_i = \frac{D_i(\tilde{C}_i^e - \tilde{C}_i^{\text{env}})}{\delta} \quad (16)$$

For the monomer, the environmental concentration $\tilde{C}_{aa}^{\text{env}}$ is 0, while the water vapor concentration is fixed by the relative humidity: $p_w^{\text{env}} = U p_w^0$.

There is continuity of these fluxes at the interface and the monomer flux represents the limiting condition for Eq. (7) at the

interface, at $r = r_f + e$:

$$J_{aa} = -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_f+e} \quad (17)$$

The values of the interface fluxes make it possible to obtain expressions for the interface velocity (due to evaporation):

$$-\frac{de}{dt} = J_{aa} V_{aa} + J_w V_w \quad (18)$$

and for the heat flux absorbed by evaporation:

$$q_{\text{vap}} = \Delta H_w^{\text{vap}} J_w + \Delta H_{aa}^{\text{vap}} J_{aa} \quad (19)$$

The radiation energy flux emitted by the lamps was measured (using the radiometer previously mentioned) as a function of the electrical power P , in the range $3300 \text{ W} < P < 5500 \text{ W}$: it was found to fit the following empirical formula:

$$q = 974P - 2026 \quad (20)$$

The energy flux is distributed among various zones of the spectrum. The two zones of interest here are the infra-red and the ultra-violet, for which the manufacturer of the lamps indicates the following ratios: $q_{\text{IR}} = 0.4q$ and $q_{\text{UV}} = 0.3q$. For the infra-red ratio, our experimental observations on drying of the fiber indicate that the effective ratio is approximately $q_{\text{IR}} = 0.03q$. Whereas the manufacturer's figure is related to the radiation emitted by the lamp, the actual heating of the fiber can be lower because of a low absorbancy of the fiber and because the UV reactor is equipped with cold-mirror reflectors which minimize reflection of IR radiation.

Equilibrium between the IR radiation energy and the heat consumed by evaporation is expressed as:

$$q_{\text{IR}} - q_{\text{vap}} = 0 \quad (21)$$

The temperature of the fiber is fixed so that this equilibrium is always respected.

Eq. (7) is discretized using the finite-volume method [11] with cylindrical control volumes to give a completely implicit linear system for the discrete values of monomer concentration.

At each time step it is assumed that part or whole of the outermost volume element is removed from the liquid film by evaporation. If the rate of evaporation is high, the outermost volume element is entirely removed and the time step Δt is fixed in the following way:

$$\Delta t = -\frac{\Delta e}{J_{aa} V_{aa} + J_w V_w} \quad (22)$$

where Δe is the thickness of the outermost volume element.

For lower evaporation rates the time step is chosen so as to maintain numerical errors within tolerable limits:

$$\frac{D \Delta t}{[\min(\Delta r)]^2} \leq 5 \quad (23)$$

This model particularly allows calculation of the evolution of the monomer concentration profile, as well as the quantity of monomer grafted. The latter quantity is an integral of the quantity of polymer formed at each point inside the fiber. We also

calculated the fraction of monomer consumed by the polymerization reaction (reaction yield) and by evaporation.

3. Experiment

The membranes to be modified were supplied by Polymem S.A. (Toulouse, France). They were ultrafiltration hollow fibers (HF) in polysulfone, 720 μm in diameter, and were characterized by an initial hydraulic permeability of $46 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ and a MWCO of around 20 kDa according to the manufacturer.

AA and the cross-linker *N,N'*-methylene bis acrylamide are used as received from Aldrich. AA concentration is given in mass percent, whereas cross-linker concentration is given in mole percent with respect to the molar concentration of AA.

The experimental method was as follows: the hollow fiber was washed with reverse-osmosis (RO) treated water. Then it was installed in the UV photografting pilot, where it passed at a given line rate through a monomer bath having a suitable concentration before being irradiated by two polychromatic UV lamps (FOZFR 250) in a UV reactor with elliptical mirrors (UVAPRINT LE). Both lamps and reactor were purchased from Hönle UV France, Lyon, France. The modified membrane was then washed with RO treated water.

The quantity of monomer grafted can be determined from the ion-exchange capacity, as each molecule of monomer grafted adds one ion-exchange site. The protocol was as follows. An approximately 1 m length of fiber was cut and soaked for 24 h in a 2 M hydrochloric solution in order to convert all the cation-exchange sites into H^+ form. After rinsing in RO treated water for 24 h, the fiber was soaked in 0.1 M NaCl whose pH was adjusted to a value of 2, i.e. well below the pK_a of the acrylic acid. The cation-exchange sites are titrated by a 0.1 M NaOH solution. In such a titration, the ion exchanger remains insoluble, but comes to equilibrium with the solution to which the titrant is added. The neutralization of the fiber can be observed by recording the pH of the supernatant solution while the titration is in progress [12]. The mass of polymer grafted was determined from the following expression:

$$m_p = (V_1 - V_2) \frac{C_{\text{Maa}}}{l_f}$$

where l_f is the length of the fiber, C the molar concentration of NaOH solution, and V_2 is the volume of NaOH solution necessary to neutralize the acid in the initial NaCl solution, while V_1 is the volume necessary to neutralize both the fiber and the initial acid.

4. Results and discussion

This section presents various calculated results that can improve the understanding of the UV photografting process. Firstly operating parameters that have an impact on the grafting are identified and the grafting zone is situated. In a second part, we present the tendencies for the pilot used and propose some perspectives for future work.

Several authors [13,14] claim that the UV photografting process is determined only by the UV energy dose and the monomer

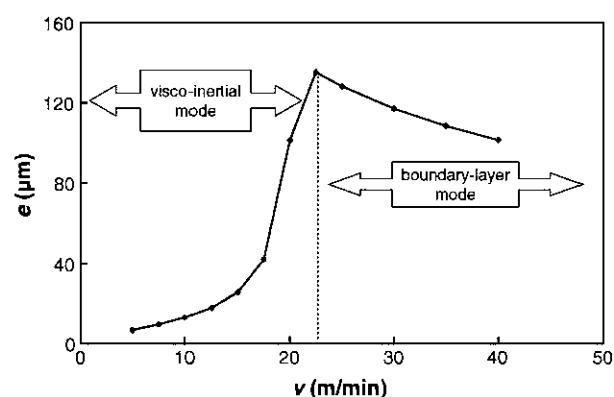


Fig. 4. Thickness of the liquid film as a function of line rate for $C_b = 10 \text{ wt.}\%$.

concentration in the reaction zone. In the present work, the numerical model is used to decide whether this observation is still true for continuous grafting on hollow-fiber membranes.

4.1. Thickness of liquid film

As mentioned in Section 2, the liquid film acts as a reserve of monomer in the photografting step, so the variation of film thickness with line rate is an important element in the process. Fig. 4 shows the thickness of liquid film as a function of the line rate. For line rates below 20 m/min the Weber number is less than 1, so the thickness of the liquid film increases strongly with line rate: this is characteristic of the visco-inertial mode of entrainment. But for line rates above 20 m/min ($We > 1$), the thickness of liquid film decreases, as the film is entrained in the boundary-layer mode.

4.2. Profile of monomer concentration

Fig. 5 shows the monomer concentration profile at different times during the three steps of the UV photografting process. On leaving the monomer bath (a), the fiber carries a liquid film on its surface: the monomer concentration is constant in the liquid film

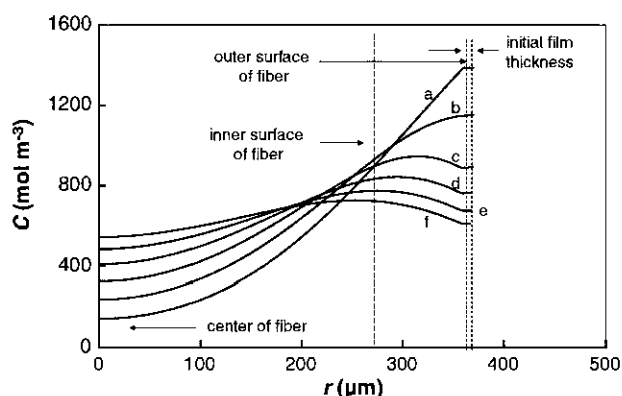


Fig. 5. Profile of monomer concentration at different times during the passage of the fiber through the pilot plant: $C_b = 10 \text{ wt.}\%$; $v = 7.5 \text{ m/min}$; $L = 0.5 \text{ m}$. (a) Exit of the monomer bath; (b) entrance of the UV reactor; (c) first quarter of UV reactor; (d) second quarter of UV reactor; (e) third quarter of UV reactor; (f) exit of UV reactor.

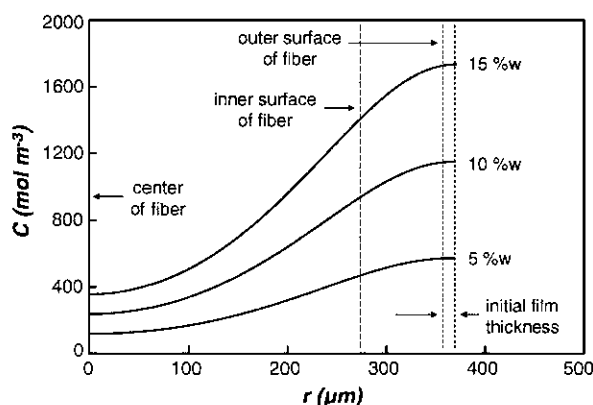


Fig. 6. Profile of monomer concentration at the entrance of the UV reactor for different values of C_b , the initial monomer concentration: $v = 7.5$ m/min.

but decreases progressively towards the center of the fiber as the monomer diffuses into the pores. Between the moment when the fiber leaves the monomer bath and its entry into the UV reactor (b), the monomer concentration decreases at the surface of the fiber as the monomer continues to diffuse into the pores. When the fiber is irradiated in the UV reactor, part of the liquid film is evaporated and part of the remaining monomer is consumed by the polymerization reaction, whose kinetics varies with the temperature of vaporization of the monomer solution. Four curves (c–f) show the evolution of the monomer concentration profile during the passage through the reactor. The consumption of the monomer is visible here as a progressive erosion of the concentration profile near the surface: in this case, there is a beginning of monomer deficiency in the grafting zone.

In Figs. 6–8, we will focus on the monomer concentration profile at the entrance to the UV reactor: this profile has a great impact on the polymerization reaction (in particular in situating the grafting zone) as well as on the evaporation of the liquid film. The aim here is to identify the different parameters that influence this profile.

4.2.1. Effect of the monomer concentration

Fig. 6 shows that the thickness of liquid film does not vary much with the monomer concentration in spite of the effect of

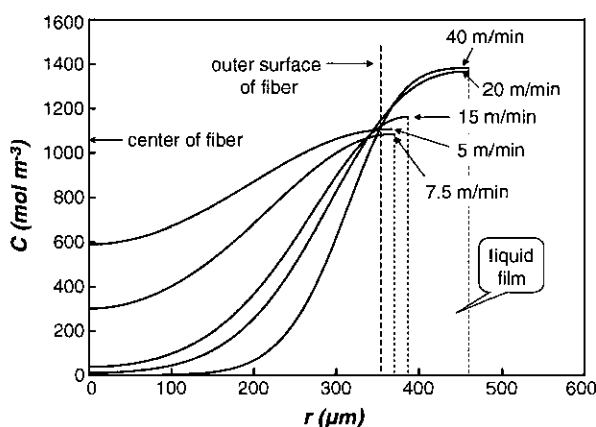


Fig. 7. Profile of monomer concentration at the entrance of the UV reactor for different values of the line rate: $C_b = 10$ wt. %.

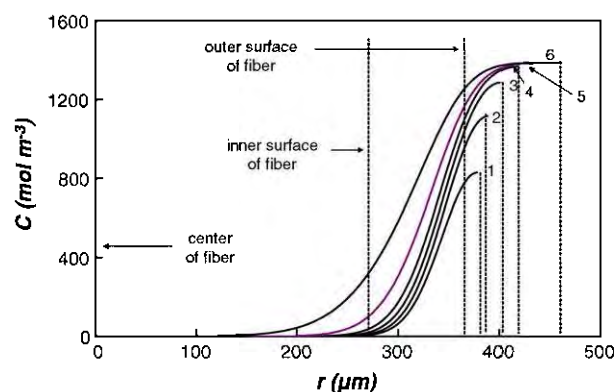


Fig. 8. Profile of monomer concentration at the entrance of the UV reactor for different heights of the monomer bath: $C_b = 10$ wt. %; $v = 40$ m/min. (1) $h_b = 0.02$ m; (2) $h_b = 0.05$ m; (3) $h_b = 0.1$ m; (4) $h_b = 0.2$ m; (5) $h_b = 0.4$ m; (6) $h_b = 0.6$ m.

the monomer concentration on solution properties (viscosity and surface tension). But the increase in monomer concentration at the surface of fiber increases the monomer concentration in the reaction zone.

4.2.2. Effect of line rate

Fig. 7 also shows the monomer concentration profile at the reactor entrance: it can be seen how strongly the thickness of the liquid film varies with the line rate. For line rates between 5 and 7.5 m/min, the monomer concentration up to a depth of 10 μ m inside the fiber (the radiation zone) is approximately equal to that of the liquid film on the fiber surface. The flat profile of monomer concentration is explained by strong monomer diffusion into the fiber. This is related to the residence time of the fiber in the monomer bath. For line rates above 20 m/min, it is observed that the monomer does not penetrate into the center of the fiber because the residence time in the monomer bath is short.

4.2.3. Effect of the height of the monomer bath

In Fig. 8, it can be seen how the thickness of liquid film varies with the height of the monomer bath for $v = 40$ m/min. This is characteristic of the boundary-layer mode. It should be recalled that in the visco-inertial mode, the thickness of the liquid film does not vary with the height of the bath as it is a function of the capillary and Weber numbers only. It can also be seen that there is a height of the bath beyond which the monomer concentration profile at the entrance of the reactor varies only slightly.

4.3. Concentration profile of grafted polymer

Now that the various parameters capable of modifying the concentration profile at the inlet of the reactor have been identified, this section will be devoted to locating the zones where grafting occurs so as to define the best conditions for grafting.

4.3.1. Effect of the monomer concentration

The concentration profile of polymer formed inside the fiber as a function of the radial co-ordinate, is shown in Fig. 9 for different values of the initial monomer concentration. This should

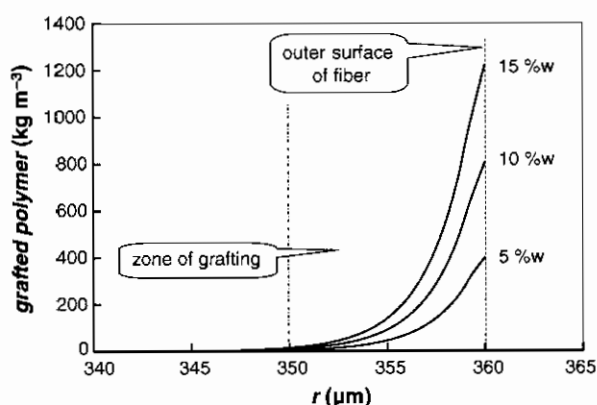


Fig. 9. Concentration profile of the grafted polymer for different values of the initial monomer concentration; $v = 7.5$ m/min; $L = 0.5$ m.

be compared with Fig. 6 which shows that the monomer concentration profile in the grafting zone is relatively flat at the inlet to the reactor. However in Fig. 9 the concentration of polymer grafted decreases roughly exponentially: this shows that it is essentially proportional to the quantity of UV radiation absorbed by the fiber. Monomer is heavily consumed at the surface and within a depth of $5 \mu\text{m}$ into the fiber for each monomer concentration. Beyond $5 \mu\text{m}$, as the light intensity is much lower, much less polymer is formed. But for a high monomer concentration ($C_b = 15$ wt.%), the value of the concentration of grafted polymer approaches the density of pure poly acrylic acid ($1200\text{--}1500 \text{ kg m}^{-3}$) [5]. This excessively high value probably corresponds to a case where, in the experimental situation, a layer of poly(acrylic acid) is formed at the fiber surface. A layer on this sort was detected in recent observations by X-ray micro-tomography. This thick surface grafting is similar in mechanism to homopolymerization and so is not provided for in the present model. To take account of this phenomenon would require the introduction of extra adjustable parameters.

Fig. 10 shows that the quantity of monomer grafted increases almost linearly with the initial monomer concentration. This is due to the reaction rate of photo-polymerization Eq. (8), which is proportional to the monomer concentration for a given amount UV energy absorbed and due to the fairly small variations in

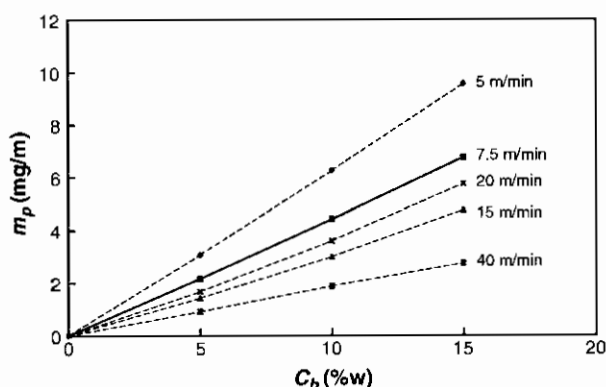


Fig. 10. Mass of grafted polymer as a function of the initial monomer concentration for different values of the line rate; $L = 0.5$ m.

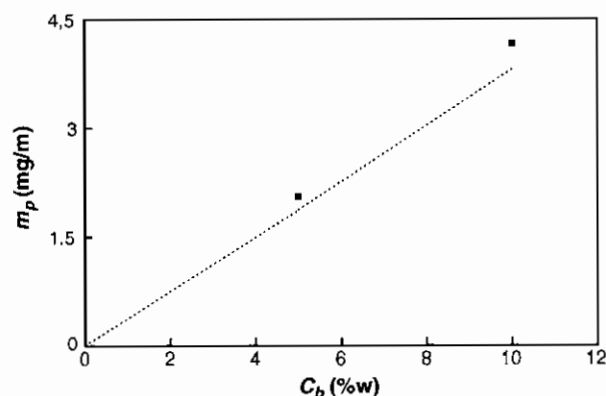


Fig. 11. Mass of grafted polymer as a function of the initial monomer concentration: comparison of simulated values (given by the curve) and experimental values (shown as points); $v = 7.5$ m/min; $L = 0.5$ m.

monomer concentration in the grafting zone where the monomer is present in excess.

For a given velocity, so for a given dose of UV energy, Fig. 11 shows the quantity of monomer grafted as a function of the initial monomer concentration: the results of the numerical model are compared with experimentally measured values. It can be seen that, at least under these conditions, the prediction of the model is approximately correct.

4.3.2. Effect of line rate

Fig. 12 shows how the profile of polymer grafted varies with line rate, it should be compared with Fig. 7 which shows that the line rate has little effect on the monomer concentration in the reaction zone. This result suggests that the amount of UV energy absorbed is the essential parameter here in the photografting process as it is strongly dependent on the residence time in the reactor. However Fig. 13 allows this reasoning to be qualified: it shows the quantity of monomer grafted as a function of the line rate. The effect of the film thickness (Fig. 4) is visible in the quantity of monomer grafted. For line rates between 5 and 15 m/min, the quantity of monomer grafted decreases with increasing line rate. This is because the increase in line rate reduces the residence time in the UV reactor, thus reducing the quantity of UV energy absorbed and so the quantity of monomer

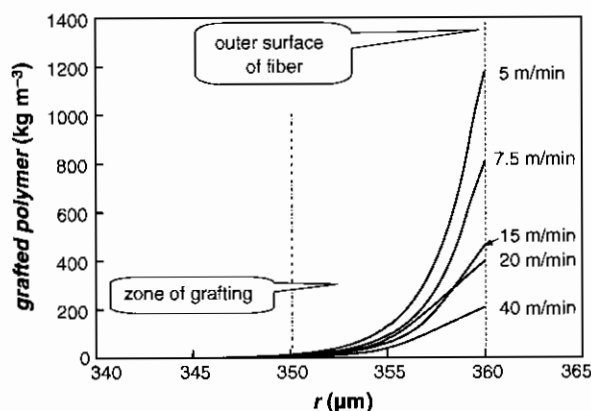


Fig. 12. Concentration profile of the grafted polymer for different values of the line rate; $C_b = 10$ wt.%; $L = 0.5$ m.

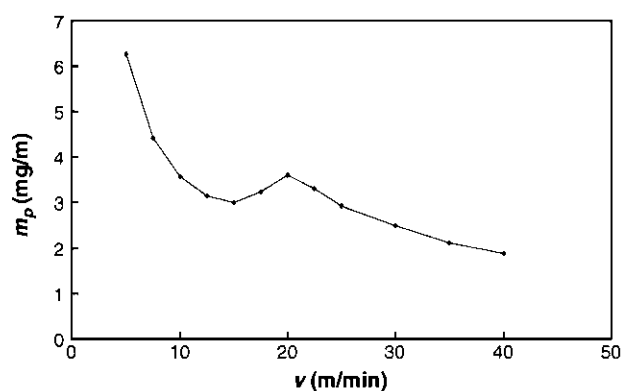


Fig. 13. Mass of grafted polymer as a function of the line rate: $C_b = 10$ wt.%; $L = 0.5$ m.

grafted. So in this range it is UV energy absorbed that controls the degree of grafting. In a second zone (15–40 m/min), the quantity of monomer grafted first rises then falls with increasing line rate. The initial rise is explained by the rapid increase in thickness of the liquid film in the upper part of visco-inertial mode (see Figs. 4 and 7): it is capable of compensating for the decrease in the UV energy received by the fiber because the thicker film acts as a reserve of monomer that replenishes the reaction zone as monomer is consumed. So the thickness of liquid film controls the grafting in this zone. Beyond the maximum, the decrease in the quantity grafted reflects both the decrease in film thickness (because of the transition to the boundary-layer mode of entrainment) and the shorter residence time.

4.3.3. Effect of the height of the monomer bath

In Fig. 14, the concentration profile of grafted polymer is shown for different heights of the monomer bath in the boundary-layer entrainment regime ($v = 40$ m/min): the grafting on the fiber surface increases because both the thickness of the liquid film and the residence time in the monomer bath increase.

Fig. 15 also shows that the quantity of monomer grafted increases with the height of the monomer bath. For line rates below 20 m/min, this increase is simply due to increasing res-

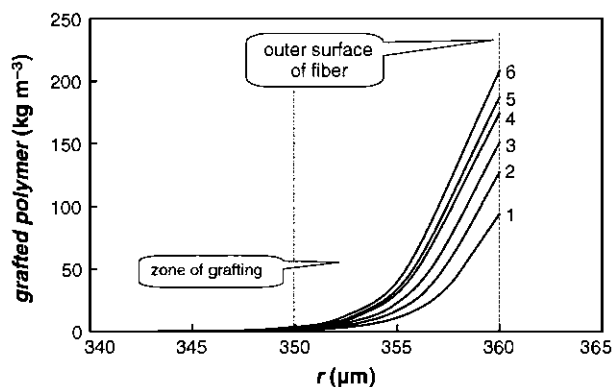


Fig. 14. Concentration profile of the grafted polymer for different values of the height of the monomer bath: $C_b = 10$ wt.%; $v = 40$ m/min; $L = 0.5$ m. (1) $h_b = 0.02$ m; (2) $h_b = 0.05$ m; (3) $h_b = 0.1$ m; (4) $h_b = 0.2$ m; (5) $h_b = 0.4$ m; (6) $h_b = 0.6$ m.

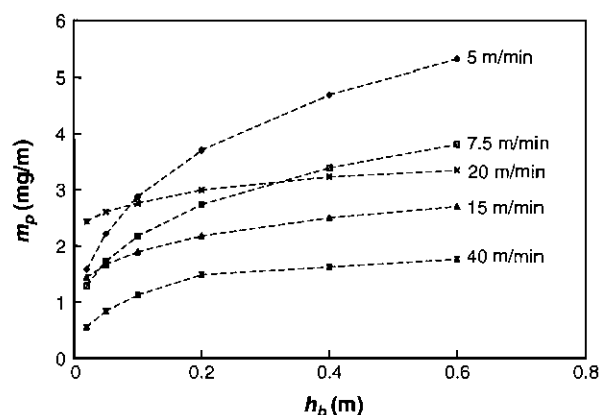


Fig. 15. Mass of grafted polymer as a function of the height of the monomer bath for different values of the line rate: $C_b = 10$ wt.%; $L = 0.5$ m.

idence time in the monomer bath, which in its turn modifies the monomer concentration profile at the entrance of the UV reactor. On the other hand for line rates above 20 m/min, the thickness of liquid film varies with the height of the monomer bath, as shown in Fig. 8. The quantity of monomer grafted at $v = 20$ m/min, varies only slightly especially for small heights of the monomer bath; this is certainly due to the presence of a thick liquid film on the fiber surface.

4.3.4. Effect of the reactor length

The concentration profile of polymer formed is shown in Fig. 16 for different reactor lengths. The amount of grafting on the fiber increases with the residence time of the fiber in the reactor, as is shown also in Fig. 17. Increasing the length of the reactor means increasing the UV energy absorbed by the fiber. It is likely that for much longer residence times, the variation could become non-linear, when the monomer in the film starts to be used up. The continuous, almost linear, increase given here by the simulation can be explained by the presence of an excess of monomer both inside the fiber and in the liquid film; the monomer remains in excess in spite of the increase in length of the UV reactor. In Fig. 17, the effect of film thickness is also visible, via the effect of the line rate.

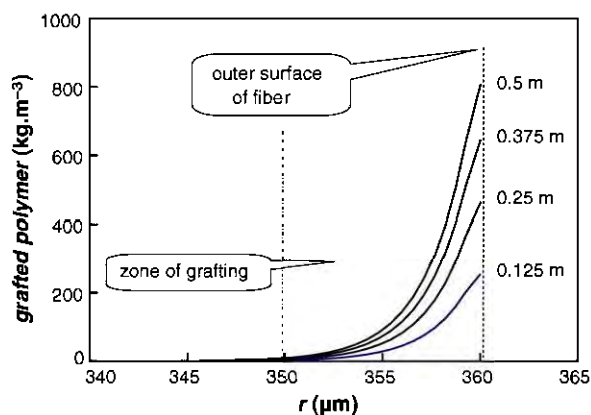


Fig. 16. Concentration profile of the grafted polymer for different values of the length of UV reactor: $C_b = 10$ wt.%; $v = 7.5$ m/min.

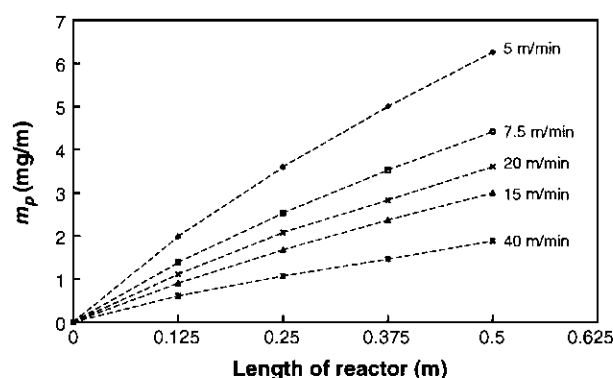


Fig. 17. Mass of grafted polymer as a function of the length of UV reactor for different values of the line rate: $C_b = 10$ wt.%; $L = 0.5$ m.

4.4. Tendencies for engineering the process

The results presented make it possible to predict the tendencies for the pilot used. The reaction yield is very low (5–22%) for all grafting conditions tested here: none of the observed tendencies would allow a significant improvement of this result. This suggests that a production plant similar to the present pilot might require a system allowing the monomer to be recovered and recycled. The only alternative that can be imagined would be to use a different system that could apply the monomer solution to the fiber surface in a very thin film. However there are also some advantages in having the monomer present in large excess.

The numerical model shows that the thickness of the polymer layer formed is about $5 \mu\text{m}$ whereas nanofiltration hollow fibers should have a fine selective layer (about $1 \mu\text{m}$ or less). In the present calculations the thickness is essentially determined by the penetration depth of the UV radiation. To obtain a thinner grafting zone, it may be desirable to use less intense radiation over a longer residence time.

Otherwise within the possibilities of the present pilot, the dense polymer grafting necessary to produce nanofiltration membranes is produced by a high monomer concentration in the reaction zone and a strong dose of UV energy. This can be achieved either by working at a low line rate (long residence times in the bath and in the reactor) or by increasing the length of the reactor. The advantage of working at low line rates is to create a thin liquid film and enhance diffusion of the monomer into the fiber. This could be a good choice for producing affinity membranes, which require in-depth grafting. On the other hand, operation at higher line rates is limited in the present pilot by the maximum length of the reactor which is 0.5 m. However the only advantage of working at high line rates, is that the monomer does not penetrate into the center of fiber (as shown in Fig. 7): our calculations show that this does little to increase the reaction yield. These conditions could be suitable for manufacturing membranes of the low-fouling type and ultrafiltration membranes (UF) modified which do not require dense grafting.

5. Conclusion

The numerical simulation presented here has allowed a better understanding of the photografting process and made it possible

to identify the key parameters involved in it. It has also indicated the existence of optimum operating conditions for obtaining dense grafting. It should be remembered that it is in any case difficult to establish a link between the quantity of monomer grafted and the performance of the modified fiber in terms of permeability and solute retention. The simulation shows that it is desirable to work at a low line rate for which it is the residence time in the reactor that controls the grafting. This model also allows the zone of grafting to be situated inside the fiber. It would be interesting to compare these results with experimental observations where the zone of grafting is revealed by filtering a suspension of colloidal gold prior to detection by scanning electron microscopy.

The present model has numerous deficiencies and in future developments the homopolymerization reaction, in particular, will have to be included in it. But it already gives approximately correct amounts of grafted polymer for a series of monomer concentrations: this suggests that the model as it now stands is not too far from reality. Other future work will compare experimental and predicted values of the quantity of monomer grafted while varying other parameters, particularly the UV energy dose. This will eventually lead to a numerical model capable of optimizing the conditions for modifying hollow fibers by UV photografting.

Acknowledgements

This study was financially supported by European community and a doctoral grant from the government of Congo-Brazzaville. The authors thank Philippe Aptel for helpful discussions.

Nomenclature

c	speed of light (m s^{-1})
C	concentration of acrylic acid in solution (mol m^{-3})
Ca	capillary number
$\tilde{C}_i$	concentration of i in vapor phase (mol m^{-3})
D	diffusion coefficient of acrylic acid in solution ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{aa}	diffusion coefficient of acrylic acid in air ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_w	diffusion coefficient of water in air ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
e	thickness of liquid film (m)
E_{UV}	UV energy (J cm^{-2})
h	Planck's constant (J s)
h_b	height of monomer bath (m)
ΔH_i^{vap}	molar enthalpy of vaporization of i (J mol^{-1})
I_a	photon source ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
J_i	molar flux of i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
k_p	propagation coefficient ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
k_t	termination coefficient ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
l_b	length of fiber passage in the monomer bath (m)
l_{UV}	penetration depth (m)

L	length of the UV reactor (m)
m_p	mass of grafted polymer (kg m^{-1})
M_i	molar mass of i (kg mol^{-1})
N_A	Avogadro constant (mol^{-1})
p_i	partial pressure of i in vapor phase (Pa)
p_i^0	saturated vapor pressure of i (Pa)
P	electrical power (W)
q	radiation intensity (W m^{-2})
q_{vap}	thermal power consumed by evaporation (W m^{-2})
r	radial co-ordinate (m)
r_f	radius of the fiber (m)
R	perfect gas constant ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
R_A	rate of the radical polymerization reaction ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
t	time (s)
T	temperature ($^{\circ}\text{K}$)
U	relative humidity
v	line rate (m min^{-1})
V_i	partial molar volume of i ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
We	Weber number
x_i	mole fraction of i in the liquid phase
y_i	mole fraction of i in the vapor phase

Greek letters

β	second virial coefficient ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
γ	surface tension of monomer solution (N m^{-1})
δ	thickness of gas film (m)
λ	wavelength of radiation (m)
μ	dynamic viscosity of monomer solution (Pa s)
ν	frequency of radiation (s^{-1})
ρ	density of the monomer solution (kg m^{-3})
ρ_w	water density (kg m^{-3})
ϕ	quantum yield

Subscripts

aa	acrylic acid (monomer)
b	monomer bath (initial concentration)
f	fiber
IR	infra-red

UV	ultra-violet
w	water

Superscripts

e	value at vapor/liquid interface
env	value in surrounding environment

References

- [1] M. Taniguchi, J.M. Kilduff, G. Belfort, Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerisation: monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter, *J. Membr. Sci.* 222 (2003) 59–70.
- [2] J. Pieracci, J.V. Crivello, G. Belfort, Photochemical modification of 10 kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of bio-fouling, *J. Membr. Sci.* 156 (1999) 223–240.
- [3] J.E. Kilduff, S. Mattaraj, J.P. Pieracci, G. Belfort, Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter, *Desalination* 132 (2000) 133–142.
- [4] A. Akbari, S. Desclaux, J.-C. Remigy, P. Aptel, Treatment of textile dye effluent using a new photografted nanofiltration membrane, *Desalination* 149 (2002) 101–107.
- [5] J. Braudrup, E.H. Immergent, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley–Interscience, New York, 1998.
- [6] H. Yamagishi, J.V. Crivello, G. Belfort, Development of a novel photochemical technique for modifying poly(arylsulfone) ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 105 (1995) 237–247.
- [7] G.J. Summers, M.P. Ndawuni, C.A. Summers, Dipyrindyl functionalized polysulfones for membrane production, *J. Membr. Sci.* 226 (2003) 21–33.
- [8] S. Béquet, *Procédé de photogreffage en continu de membranes fibres creuses*, Ph.D. Dissertation, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2003.
- [9] D. Quéré, Fluid coating a fiber, *Annu. Rev. Fluid* (1999) 347–384.
- [10] J. Gmehling, U. Onken, *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection: Aqueous–Organic System*, Chemistry Data Series, vol. I, part 1, Dechema, Frankfurt, 1977.
- [11] S.V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere, New York, 1980.
- [12] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [13] B. Kaeselev, J. Pieracci, G. Belfort, Photoinduced grafting of ultrafiltration membranes: comparison of poly(ether sulfone) and poly(sulfone), *J. Membr. Sci.* 194 (2001) 245–261.
- [14] C. Qui, F. Xu, Q.T. Nguyen, Z. Ping, Nanofiltration membrane prepared from cardo polyetherketone ultrafiltration membrane by UV-induced grafting method, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 107–115.

