



**HAL**  
open science

## Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation : application aux systèmes de type diffusion / réaction

Maïté Michaud

### ► To cite this version:

Maïté Michaud. Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation : application aux systèmes de type diffusion / réaction. Génie des procédés. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1322 . tel-02520497v1

**HAL Id: tel-02520497**

**<https://theses.hal.science/tel-02520497v1>**

Submitted on 26 Mar 2020 (v1), last revised 31 Mar 2020 (v2)

**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.



N°d'ordre NNT :

2019LYSE1322

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

**Spécialité de doctorat** : Génie des procédés

Soutenue publiquement le 17/12/2019, par :  
**Maïté Michaud**

---

# **Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation : Application aux systèmes de type diffusion/réaction**

---

Devant le jury composé de :

Puel, François  
Muhr, Hervé  
Remigy, Jean-Christophe  
Baltes, David  
Cogne, Claudia

PU/CentraleSupélec Paris  
DR/CNRS Université de Lorraine  
PU/Université Toulouse 3  
Ingénieur de Recherche/ Sanofi Sisteron  
MCU/Université Lyon 1

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examinatrice

Denis, Mangin  
Chabanon, Elodie  
Charcosset, Catherine

PU/Université Lyon 1  
MCU/ Université Lyon 1  
DR/CNRS Université Lyon 1

Directeur de thèse  
Co-directrice de thèse  
Co-directrice de thèse



## Remerciements

Mes remerciements s'adressent tout naturellement dans un premier temps à mes encadrants de thèse : Elodie Chabanon pour avoir monté le projet, pour m'avoir fait confiance et pour son investissement infailible à tout point de vue durant cette thèse ; Denis Mangin et Catherine Charcosset pour leur disponibilité et pour avoir enrichi continuellement mon travail de multiples conseils scientifiques.

Je souhaite remercier Hervé Muhr et Jean-Christophe Remigy d'avoir accepté d'examiner ma thèse, ainsi que les autres membres du jury pour l'évaluation de mes travaux.

Un grand merci à l'équipe du LGC de nous avoir fourni les modules membranaires et ce malgré les aléas techniques rencontrés durant cette période.

Je remercie aussi Stéphanie Briançon, directrice du LAGEPP pour son accueil au sein du laboratoire et Nadia Chapel pour sa gentillesse et sa réactivité à toute épreuve. Merci également aux autres membres de l'équipe permanente du labo à commencer par Jean-Pierre et Seb pour la conception et la maintenance de mon installation. Merci d'avoir accepté à maintes reprises mes intrusions furtives dans l'atelier, vélo sous le bras ; vos réparations parfois farfelues avaient le mérite de le maintenir en vie ainsi que mon moral accessoirement. Pour cette même raison, merci à Quentin et Géraldine sans qui les pauses café se seraient peut-être bien perdues sur la fin. Merci également à Noureddine de m'avoir convertie et éclairée dans les méandres de Latex. Je tiens également à remercier Xavier Cosson de m'avoir permis d'encadrer des TP à l'IUT et par la même occasion merci à Didier Colson, pour son aide, sa bonne humeur et son enthousiasme très communicatif.

Je remercie aussi mes deux stagiaires, Ibrahim et Clément qui ont participé à une partie de mes travaux et qui m'ont de ce fait permis d'avancer plus efficacement de par leur investissement et leur bons résultats.

Merci à tous les doctorants et post-doctorants côtoyés durant ces trois années de thèse sans lesquels l'ambiance au travail n'aurait clairement pas été la même : Alexis, Behnam, Camille, Hatem, Joëlle, Joris, Louis, Marco, Maya, Océane, Romain et TJ. Pour m'éviter les représailles, mention spéciale à mes coéquipiers de bureau (TeamG231) : Pierrot, Alinette merci du fond du cœur de m'avoir intégrée et formée à votre optimiste sans limite. Merci à Marouanus, Fabriciolasouflette et Maria d'être venus prendre le relais.

Merci également à ma famille, de m'avoir soutenue quoiqu'il arrive dans mes choix et péripéties de vie. Merci aussi à Alexis de m'avoir patiemment supportée, et pour son soutien dans mes grands moments de doutes ; sans toi je crois que j'y serais encore.

Enfin, je tiens à clore ce préambule par un remerciement sincère à tous ces ami(e)s encore présents malgré la distance, Laury, Juju, le Andigroop, mes potes de l'Ensic, et à toutes ces nouvelles personnes rencontrées sur Lyon, en particulier aux deux associations que j'ai eu la chance d'intégrer, le LMT et le Gaul, et qui m'ont permis de redécouvrir la montagne sous diverses facettes.



## Résumé

### **Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation – Application aux systèmes de type diffusion/réaction**

Les procédés membranaires sont considérés comme l'une des technologies de rupture les plus prometteuses pour les opérations de cristallisation/précipitation. Les matériaux les plus exploités à ce jour sont poreux mais leurs limitations en terme de bouchage de pores et de mouillage entravent le bon déploiement du procédé à l'échelle industrielle. L'utilisation de matériaux denses permettrait de s'affranchir de ce phénomène de colmatage des pores tout en conservant les bénéfices apportés par les procédés membranaires.

Dans une première partie expérimentale, le composé modèle choisi, le  $\text{BaCO}_3$ , est précipité dans un contacteur membranaire gaz-liquide et un contacteur membranaire liquide-liquide, opérés dans les deux cas en conditions statiques. Cette configuration permet de s'affranchir de l'influence de l'hydrodynamique. Les interactions membranes-cristaux sont étudiées sur divers matériaux polymères denses. La perméabilité des espèces réactives et la tension de surface sont les deux paramètres ayant un impact majeur sur la localisation de la précipitation et la capacité à décrocher les cristaux déposés sur la surface du matériau. Le PDMS et le Teflon AF2400 ont été retenus comme étant les deux matériaux les plus prometteurs pour l'application visée car ils ne présentent pas de colmatage interne et de surface.

Une deuxième partie expérimentale a été menée en conditions dynamiques sur le même composé modèle, en système gaz-liquide. Des modules membranaires de fibres creuses autosupportées (PDMS) ou de fibres creuses composites (PP-Teflon AF2400) ont été utilisés. Les études réalisées sur l'influence des paramètres opératoires ont présenté des résultats semblables à ceux des contacteurs membranaires utilisés pour le captage du  $\text{CO}_2$  et rapportés dans la littérature : la résistance au transfert de matière est majoritairement localisée dans la phase liquide. Les performances stables obtenues sur le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 10 % ont permis de valider le concept. La géométrie du module, en particulier sa compacité, est un critère primordial pour limiter le colmatage du module.

Enfin, une modélisation de mécanique des fluides en 2D, par la méthode des éléments finis, a été menée. Le modèle repose sur l'ajustement d'un seul paramètre cinétique. Les profils de concentration simulés ne sont pas satisfaisants. En revanche, le modèle permet de prédire correctement la productivité des cristaux.

Mots clés : cristallisation, précipitation, membranes denses, contacteurs membranaires, colmatage, modélisation.

## **Abstract**

### **Innovative membrane crystallization contactor – Applications to diffusion/reaction processes**

Membrane processes are considered as one of the most promising breakthrough technology for crystallization/precipitation operations. Porous materials have been extensively investigated but they have shown some serious limitations due to pore blocking and wetting phenomenon. The use of a dense membrane is expected to circumvent the pore blocking issue while keeping the advantages of membrane processes.

In a first part, the model compound  $\text{BaCO}_3$ , was precipitated within a gas-liquid membrane contactor and a liquid-liquid membrane contactor, working both under static conditions. In this configuration, hydrodynamic influences were avoided. The membrane-crystal interactions were studied using several dense membrane polymers. The experimental results showed that the permeability of both reactant species and the surface tension are the key parameters. Indeed, these two parameters greatly affected both the location of the crystal deposit and its adherence on the membrane surface. Fouling within the membrane and on the surface were prevented with PDMS and Teflon AF 2400 which have been found as the two most promising materials for the given application.

In a second part, the same model compound was precipitated in a gas-liquid system under dynamic conditions. Self-supporting (PDMS) and composite hollow fibers (PP-Teflon AF2400) were studied. Investigations on the influences of the operating conditions showed similar results to those obtained with membrane contactors used for  $\text{CO}_2$  capture and reported in literature : resistance to mass transfer was mainly located in the liquid phase. Proof of concept was supported by stable performances obtained with the PP-Teflon AF2400 module of 10 % packing ratio. The module geometry, and more specifically its packing ratio, is an important criterion to take into account so as to avoid module blocking.

Finally, 2D computational fluid dynamics simulations, using the finite element method were performed. One single kinetic parameter has been used to fit the experimental data. The simulated concentration profiles were not satisfactory. Nonetheless, predictability of the model seems to be promising : crystal productivities were rather well estimated.

**Keywords :** Crystallization, precipitation, dense membranes, membrane contactors, fouling, modelling.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Résumé</b>	<b>i</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xi</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>xii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Revue bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1 Cristallisation et précipitation . . . . .	6
1.1.1 Notions générales . . . . .	6
1.1.2 Solubilité . . . . .	7
1.1.3 Sursaturation . . . . .	7
1.1.4 Nucléation . . . . .	9
1.1.4.1 Nucléation primaire . . . . .	9
1.1.4.2 Nucléation secondaire . . . . .	11
1.1.5 La croissance cristalline . . . . .	12
1.1.5.1 Modèle du film . . . . .	12
1.1.5.2 Vitesse globale de croissance . . . . .	13
1.1.6 Évolutions du système . . . . .	14
1.1.6.1 Agglomération . . . . .	14
1.1.6.2 Mûrissement d'Ostwald . . . . .	15
1.1.6.3 Brisure . . . . .	15
1.1.6.4 Conclusion . . . . .	15
1.1.7 Les procédés exploités en cristallisation . . . . .	15
1.1.7.1 Le réacteur agité . . . . .	15
1.1.7.2 Les micromélangeurs . . . . .	17
1.1.7.3 Les systèmes microfluidiques . . . . .	18
1.1.7.4 Les procédés membranaires . . . . .	20
1.1.7.5 Les enjeux . . . . .	21
1.2 Cristallisation par membrane . . . . .	21
1.2.1 Caractéristiques des membranes . . . . .	21
1.2.1.1 Structure des membranes . . . . .	21
1.2.1.2 Géométrie des modules membranaires . . . . .	22
1.2.2 Limitations des performances . . . . .	23



1.2.2.1	Le mouillage	23
1.2.2.2	Le colmatage	24
1.2.3	Transfert de matière	25
1.2.3.1	Equations de transfert dans la membrane	25
1.2.3.2	Matériaux poreux	27
1.2.3.3	Matériaux denses	29
1.2.4	Applications des membranes pour la cristallisation	32
1.2.4.1	Historique	32
1.2.4.2	Les différents modes de fonctionnement	33
1.3	Choix des polymères des membranes denses	37
1.3.1	Les polymères naturels modifiés	37
1.3.2	Les polymères siliconés	38
1.3.3	Les polymères fluorés	39
1.3.4	Les polymères alternants segments amide et ether	40
1.3.5	Les résines échangeuses d'ions	40
1.4	Conclusion et objectifs de la thèse	42
<b>2</b>	<b>Cristallisation membranaire en conditions statiques</b>	<b>43</b>
2.1	Matériels et Méthodes	44
2.1.1	Les réactifs	44
2.1.2	Les membranes denses	44
2.1.3	Montages expérimentaux	46
2.1.3.1	Cellule de diffusion	46
2.1.3.2	Système gaz-liquide (G-L)	46
2.1.3.3	Système liquide-liquide (L-L)	47
2.1.4	Modes opératoires	47
2.1.5	Analyses	52
2.1.5.1	Température de transition vitreuse ( $T_g$ )	52
2.1.5.2	Angle de contact et tension de surface	52
2.1.5.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	53
2.1.5.4	Résistance mécanique	53
2.1.5.5	Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudres	54
2.1.5.6	Potentiel Zêta	55
2.1.6	Exploitation des résultats	56
2.1.6.1	Calculs théoriques	56
2.1.6.2	Estimation des erreurs expérimentales	58
2.2	Résultats expérimentaux	59
2.2.1	Propriétés des membranes natives	59
2.2.1.1	État du polymère	59
2.2.1.2	Tension de surface et angle de contact	60
2.2.1.3	Résistance mécanique	61
2.2.2	Expériences de cristallisation membranaire	63
2.2.2.1	Influence du débit en CO <sub>2</sub>	63
2.2.2.2	Influence de la nature du polymère	64
2.2.2.3	Influence de l'humidification initiale de la membrane	68
2.2.2.4	Influence de l'épaisseur	70
2.2.2.5	Influence de la perméabilité	71
2.2.2.6	Analyses complémentaires pour la compréhension de la localisation	75

2.3	Conclusion . . . . .	78
<b>3</b>	<b>Cristallisation membranaire en conditions dynamiques</b>	<b>79</b>
3.1	Matériels et Méthodes . . . . .	80
3.1.1	Les réactifs . . . . .	80
3.1.2	Modules membranaires . . . . .	80
3.1.3	Montage expérimental . . . . .	84
3.1.4	Mode opératoire . . . . .	85
3.1.5	Techniques analytiques . . . . .	88
3.1.5.1	Dosage du baryum . . . . .	88
3.1.6	Exploitation des résultats . . . . .	90
3.1.6.1	Données expérimentales . . . . .	90
3.1.6.2	Calculs des performances . . . . .	91
3.1.6.3	Estimation des erreurs expérimentales . . . . .	94
3.1.6.4	Répétabilité . . . . .	96
3.2	Résultats expérimentaux . . . . .	98
3.2.1	Étude de la configuration . . . . .	98
3.2.2	Étude de l'influence du débit de gaz . . . . .	100
3.2.3	Étude de l'influence du débit de liquide . . . . .	102
3.2.3.1	Module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 % . . . . .	102
3.2.3.2	Module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 % . . . . .	105
3.2.4	Étude de l'influence de la concentration de baryum . . . . .	108
3.2.5	Étude de l'influence de la compacité . . . . .	110
3.2.6	Étude de la nature de la fibre . . . . .	116
3.3	Conclusion . . . . .	117
<b>4</b>	<b>Modélisation</b>	<b>119</b>
4.1	Le modèle . . . . .	120
4.1.1	Géométrie . . . . .	120
4.1.2	Équations . . . . .	121
4.1.2.1	Transfert de matière . . . . .	121
4.1.2.2	Physique d'écoulement . . . . .	122
4.1.2.3	Réaction chimique . . . . .	124
4.1.3	Représentation, conditions limites et maillage . . . . .	125
4.1.3.1	Représentation de la membrane . . . . .	125
4.1.3.2	Conditions limites aux interfaces et frontières . . . . .	127
4.1.3.3	Maillage . . . . .	128
4.1.4	Bilans matière . . . . .	128
4.1.5	Paramètres du modèle . . . . .	129
4.1.5.1	Paramètres géométriques . . . . .	129
4.1.5.2	Paramètres thermodynamiques . . . . .	129
4.2	Résultats numériques . . . . .	133
4.2.1	Validation des hypothèses . . . . .	133
4.2.2	Influence des paramètres opératoires . . . . .	135
4.2.2.1	Débit de liquide . . . . .	135
4.2.2.2	Concentration initiale de baryum . . . . .	137
4.2.2.3	Débit de gaz . . . . .	138
4.2.3	Perspectives d'évolution et limites du modèle . . . . .	139
4.2.3.1	Profils de concentration dans la membrane . . . . .	139
4.2.3.2	Limites du paramètre ajustable . . . . .	141

---

4.3 Conclusion . . . . .	143
<b>Conclusion générale</b>	<b>145</b>
<b>A Chapitre 1</b>	<b>151</b>
A.1 Démonstration : Transfert de matière dans un milieu non stagnant . . . . .	151
A.2 Loi de Henry et définitions associées . . . . .	153
<b>B Chapitre 2</b>	<b>155</b>
B.1 Préparation de la solution de baryum . . . . .	155
B.2 Débitmètre massique SLA 5850S . . . . .	157
B.3 Essais mécaniques - tests préliminaires . . . . .	159
B.4 Estimation des erreurs expérimentales . . . . .	162
<b>C Chapitre 3</b>	<b>165</b>
C.1 Courbe d'étalonnage de la pompe . . . . .	165
C.2 Dosage du baryum . . . . .	166
C.3 Incertitudes sur la lecture du débit de gaz . . . . .	169
<b>D Chapitre 4</b>	<b>173</b>
D.1 Transfert de matière . . . . .	173
D.2 Calculs des grandeurs globales . . . . .	175
<b>Bibliographie</b>	<b>176</b>
<b>Communications scientifiques</b>	<b>189</b>

# Liste des figures

1	Schéma des interactions ayant un impact sur les caractéristiques du produit obtenu . . . . .	2
1.1	Courbe de solubilité et limites des zones métastables [1] . . . . .	7
1.2	Différents types de nucléation . . . . .	9
1.3	Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène fonction du rayon de germe [1] . . . . .	10
1.4	Croissance cristalline selon le modèle du film . . . . .	13
1.5	Mécanisme d'agglomération de deux particules [1] . . . . .	14
1.6	Micromélangeurs classiques : (a) le mélangeur en T, (b) le mélangeur Y, (c) le mélangeur vortex Hartridge Roughton . . . . .	17
1.7	Micromélangeur à jet d'impact : réacteur vue d'en haut (gauche), et micromélangeur vue de face (droite) [2] . . . . .	18
1.8	Système microfluidique à gouttes avec jonctions en T . . . . .	19
1.9	Système microfluidique à gouttes, avec jonctions en croix, en mode courants croisés (Photo issue des travaux de Sotowa [3]) . . . . .	19
1.10	Obtention de cristaux destructurés (à gauche) dans un réacteur classique d'évaporation, et de cristaux de forme régulière avec un procédé de distillation membranaire (DM)[4] . . . . .	20
1.11	Les différentes structures internes des membranes : membranes symétriques (gauche), membranes asymétriques (droite) . . . . .	21
1.12	Hydrophobicité initiale de la membrane (a) puis mouillage des pores par dépôt de cristaux (b) . . . . .	24
1.13	Colmatage de surface (a) et dans les pores (b) . . . . .	24
1.14	Régimes d'écoulements dans les membranes poreuses : (a) diffusion moléculaire en bloc, (b) diffusion Knudsen, (c) tamis moléculaire . . . . .	28
1.15	Représentation du modèle de solution-diffusion dans une membrane dense	29
1.16	Principe de fonctionnement de la cristallisation membranaire par DM . . .	33
1.17	Principe de fonctionnement de la percrystallisation . . . . .	35
1.18	Principe de fonctionnement d'une cristallisation membranaire par refroidissement . . . . .	36
1.19	Principe de fonctionnement de la cristallisation membranaire par utilisation d'un contacteur membranaire pour l'ajout d'un antisolvant (a) et pour l'ajout d'un réactif (b) . . . . .	36
1.20	Monomère de l'AC (monoacétate de cellulose) . . . . .	37
1.21	Structure chimique du monomère du PDMS . . . . .	38
1.22	Structure chimique du Teflon AF2400 (gauche) et du FEP (droite) . . . . .	40
1.23	Structure chimique du PEBAX . . . . .	40
1.24	Structure chimique du Nafion . . . . .	41

1.25	Structure d'une membrane de type Nafion avec les chaines hydrophobes (zones marrons) et des clusters ioniques hydrophiles (zones bleues) . . . . .	41
2.1	Photo de la cellule de diffusion et numérotation des compartiments . . . . .	46
2.2	Schéma du montage expérimental G-L . . . . .	46
2.3	Schéma du montage expérimental L-L . . . . .	47
2.4	Forme éprouvette de l'échantillon pour les essais mécaniques . . . . .	53
2.5	Répartition électrique, modèle de la triple couche . . . . .	55
2.6	Cas des matériaux cassants (gauche) et cas des matériaux intermédiaires/élastiques (droite) . . . . .	62
2.7	Images MEB des surfaces en contact avec la phase liquide, après 2h de cristallisation membranaire statique : Teflon AF2400 (a), PDMS (b), AC (c), Nafion (d) . . . . .	65
2.8	Photos des membranes d'AC (a) et de FEP (b) après 2 h d'expérience (gauche) puis après lavage à l'eau (droite) . . . . .	67
2.9	Effet de l'humidification de la membrane sur la quantité de cristaux formés . . . . .	68
2.10	Perte de masses des membranes d'AC en fonction du temps d'humidification et de l'épaisseur initiale . . . . .	69
2.11	Influence de l'épaisseur et de l'humidification de la membrane d'AC sur la quantité de cristaux formés à la surface . . . . .	70
2.12	Répartition massique des cristaux produits en système G-L . . . . .	71
2.13	Images MEB des cristaux récupérés dans le cas du PDMS (a) ; du Nafion (b), et du FEP (c) . . . . .	72
2.14	Répartition massique des cristaux produits en système L-L . . . . .	73
2.15	Solution liquide se troublant lors de la précipitation du BaCO <sub>3</sub> en système L-L (gauche) et en système G-L (droite) . . . . .	74
2.16	Images MEB du Nafion en système G-L avec la surface côté liquide (a <sub>1</sub> ) et la surface côté gaz (a <sub>2</sub> ), l'AC en système G-L avec la surface côté liquide (b <sub>1</sub> ) et la surface côté gaz (b <sub>2</sub> ), du Nafion en système L-L avec la surface côté solution en baryum (c <sub>1</sub> ) et la surface côté solution en carbonate (c <sub>2</sub> ) . . . . .	75
2.17	Évolution des propriétés mécanique du Nafion après humidification et après cristallisation membranaire . . . . .	76
2.18	Évolution du potentiel zêta des membranes avant (gauche) et après (droite) cristallisation membranaire - KCl 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> - pH 8,64 . . . . .	77
2.19	Photos des membranes utilisées en système G-L juste après l'expérience (gauche) et après lavage à l'eau (droite). Au centre, la membrane Nafion utilisée en système L-L après lavage . . . . .	77
3.1	Modules membranaires, PP-Teflon AF2400 (en haut) et PDMS (en bas) . . . . .	80
3.2	Arrangement géométrique régulier des fibres creuses dans la calandre . . . . .	82
3.3	Photo du montage expérimental utilisé pour les expériences dynamiques . . . . .	84
3.4	Schéma du montage expérimental des expériences en mode dynamique . . . . .	84
3.5	Schéma du montage expérimental pour le dosage du baryum . . . . .	88
3.6	Changements de couleur de l'indicateur coloré MTB au cours du dosage : (1) avant l'équivalence, (2) à la transition, (3) à l'équivalence . . . . .	89
3.7	Schéma du module membranaire et notations utilisées . . . . .	90
3.8	Schéma temporel de la mesure des productivités $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t)}$ . . . . .	93

3.9	Photo (1) : module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25% sans amas de cristaux; Photo (2) : amas de cristaux avec accumulation principale en début d'expérience (a) puis formation d'amas ponctuels plus en amont de l'écoulement (b) au cours du temps . . . . .	97
3.10	Schéma des trois configurations : horizontale en sens normal (A), horizontale en sens inverse (B) et verticale(C) . . . . .	98
3.11	Productivités en sortie du module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 % en fonction de la configuration . . . . .	100
3.12	Répartition du solide produit en fonction du débit de gaz d'entrée $Q_{G(e)}$ pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 %, $Q_{L(e)} = 14 \text{ mL.min}^{-1}$ . . . . .	101
3.13	Évolution de la concentration de baryum et de $\Delta Q_{G(moy)}$ en fonction du débit de gaz d'entrée $Q_{G(e)}$ pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 %, $Q_{L(e)} = 14 \text{ mL.min}^{-1}$ . . . . .	101
3.14	Évolution de la productivité en sortie du module en fonction du temps pour différents débits d'entrée du liquide $Q_{L(e)}$ - Module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %, $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	102
3.15	Productivités et $\Delta Q_{G(moy)}$ en fonction du débit de liquide d'entrée, $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %, $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	103
3.16	Répartition du solide produit en fonction du débit de liquide d'entrée, $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %, $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	104
3.17	Concentration en baryum moyenne du filtrat en sortie, $[\text{Ba}^{2+}]_{moy,s}$ , en fonction du débit de liquide $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %, $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	104
3.18	Masses de cristaux accumulés en fonction du débit de liquide d'entrée, $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %, $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	105
3.19	Comparaison des masses de cristaux accumulés en fonction du débit de liquide d'entrée, $Q_{L(e)}$ , pour les modules PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 % et $\phi$ 25 % . . . . .	106
3.20	Productivités en fonction du débit de liquide d'entrée, $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 %, $Q_{G(e)} = 100 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	106
3.21	Répartition du solide produit en fonction du débit de liquide d'entrée, $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon $\phi$ 25 %, $Q_{G(e)} = 100 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	107
3.22	Productivités et $\Delta Q_{G(moy)}$ en fonction de la concentration initiale de baryum pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %, $Q_{L(e)} = 20 \text{ mL.min}^{-1}$ , $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	109
3.23	Répartition du solide produit en fonction de la concentration initiale de baryum pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %, $Q_{L(e)} = 20 \text{ mL.min}^{-1}$ , $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$ . . . . .	110
3.24	Répartition du solide produit en fonction de la compacité du module PP-Teflon AF2400, $Q_{L(e)} 36 \text{ mL.min}^{-1}$ . . . . .	111
3.25	Évolution de la productivité en sortie du module en fonction du temps pour les modules PP-Teflon AF2400 de différentes compacités, $Q_{L(e)} 36 \text{ mL.min}^{-1}$ . . . . .	111
3.26	Évolution de la concentration en baryum en sortie du module en fonction du temps et en fonction de la compacité du module membranaire PP-Teflon AF2400 - $Q_{L(e)} 36 \text{ mL.min}^{-1}$ . . . . .	112
3.27	Évolution de la productivité en sortie du module en fonction du temps et du débit d'entrée du liquide $Q_{L(e)}$ - Module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 % . . . . .	113

3.28	Évolution du débit de CO <sub>2</sub> sortant, $Q_{G,s}$ , en fonction du temps et du débit de liquide d'entrée $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 % . . . . .	114
3.29	Productivités en sortie du module $\dot{m}_{BaCO_3(s,t)}$ et productivités globales $\dot{m}_{BaCO_3(t)}$ en fonction du temps et du débit de liquide d'entrée $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 % . . . . .	115
4.1	(a) Schéma d'une fibre creuse entourée du volume de fluide libre circulant dans la calandre (b) Coupe plane 2D à partir du centre de la fibre creuse . . . . .	120
4.2	Schéma de la géométrie du modèle avec la numérotation des frontières et interfaces associées . . . . .	127
4.3	Exemple de maillage "très fin" . . . . .	128
4.4	Profils de vitesses côté lumen side (a) et côté calandre (b) à $L = \frac{1}{2}L_{eff}$ , pour $Q_{L(e)} = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . . . . .	134
4.5	Performances obtenues numériquement pour le module PP-Teflon AF2400 10% dans le cas d'une constante cinétique $k$ fixe à $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et dans le cas d'une constante $k$ ajustée aux résultats expérimentaux - étude $Q_{L(e)}$ . . . . .	135
4.6	Profils de concentrations de CO <sub>2</sub> (trait pleins) et de baryum (trait pointillé) côté calandre à $L = \frac{1}{2}L_{eff}$ en fonction du débit de liquide d'entrée $Q_{L(e)}$ - Module PP-Teflon AF2400 10% - valeur de $k$ fixé à $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	136
4.7	Effet du débit de liquide sur la valeur de la constante cinétique $k$ ajustée . . . . .	137
4.8	Effet de la concentration initiale en baryum sur la valeur de la constante cinétique $k$ ajustée . . . . .	137
4.9	Profils de concentration : côté lumen, dans la membrane et côté calandre à $L = \frac{1}{2}L_{eff}$ pour le module PDMS - Cas n°1 . . . . .	140
4.10	Profils de concentration : côté lumen, dans la membrane et côté calandre à $L = \frac{1}{2}L_{eff}$ pour le module PDMS - Cas n°2 . . . . .	141
4.11	Effet de valeur de la constante cinétique $k$ sur les profils de concentration côté calandre. Module : PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 25 %; $L = 0,5\text{mm}$ ; $C_{Ba^{2+}(e)} 31,7 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ; $Q_{L(e)} 2,20 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ; $Q_{G(e)} 1,97 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ; $T 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	142
B.1	Diagramme de prédominance des espèces lors de la dissolution du CO <sub>2</sub> en fonction du pH . . . . .	155
B.2	Courbe d'étalonnage du débitmètre SLA 5850S . . . . .	157
B.3	Répétabilité des mesure de débit au débitmètre à bulle de savon en fonction du temps pour un débit consigne de $10 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ . . . . .	158
B.4	Répétabilité des mesures de débit au débitmètre à bulle de savon en fonction du temps pour un débit consigne de $30 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ . . . . .	158
B.5	Impact de la vitesse de traction sur la mesure de la résistance mécanique . . . . .	159
B.6	Influence de la section de l'échantillon sur la mesure de la résistance mécanique . . . . .	160
B.7	Influence de la longueur de l'échantillon sur les résultats obtenus lors des essais mécaniques . . . . .	160
C.1	Courbe d'étalonnage de la pompe . . . . .	165
C.2	Échelle pH de l'indicateur coloré [5] avec les variations de couleur associées lorsque celui-ci est sous sa forme libre ou complexée . . . . .	166
C.3	Étapes de préparation de l'échantillon avant dosage . . . . .	166

# Liste des tableaux

1.1	Unités usuelles de perméabilité des espèces diffusant au travers de matériaux denses et conversions associées (conditions normales de température et de pression (NTP)) . . . . .	30
1.2	Quelques caractéristiques clés différenciant les polymères fluorés . . . . .	39
2.1	Liste des propriétés des matériaux membranaires testés . . . . .	45
2.2	Récapitulatif des étapes réalisées durant le protocole opératoire des expériences statiques (Préparation de l'expérience) . . . . .	48
2.3	Récapitulatif des étapes réalisées durant le protocole opératoire des expériences statiques (Assemblage du montage) . . . . .	49
2.4	Récapitulatif des étapes réalisées durant le protocole opératoire des expériences statiques (Déroulement et arrêt de l'expérience) . . . . .	50
2.5	Données expérimentales estimées avec les pesées effectuées lors des expériences en conditions statiques . . . . .	51
2.6	Répétabilité des essais en statiques sur les masses de cristaux récupérées . . . . .	58
2.7	Températures de transition vitreuses des membranes natives . . . . .	59
2.8	Angle de contact et tension de surface des membranes natives . . . . .	61
2.9	Allongement et résistance à la rupture des matériaux polymère natifs . . . . .	62
2.10	Comparaison de la quantité de cristaux formés en fonction du débit de CO <sub>2</sub> pour un temps d'expérience de 2h . . . . .	63
2.11	Comparaison de la quantité de cristaux formés en fonction de l'état du polymère . . . . .	64
2.12	Angles de contact avec l'eau et tensions de surface des membranes avant et après cristallisation membranaire . . . . .	65
2.13	Potentiel zêta des membranes natives et résultats obtenus sur les colmatages de surface sur les expériences de cristallisation G-L . . . . .	67
2.14	Espèces ioniques transférées entre les deux compartiments en système L-L . . . . .	74
3.1	Caractéristiques géométriques des modules membranaires utilisés . . . . .	81
3.2	Masses et volumes de solutions de baryum préparées en fonction du débit de liquide imposé lors des expériences en mode dynamique . . . . .	85
3.3	Masses et volumes de solutions de baryum préparées en fonction de la concentration souhaitée lors des expériences en mode dynamique . . . . .	85
3.4	Débits d'entrée du CO <sub>2</sub> en fonction du module utilisé . . . . .	86
3.5	Paramètres expérimentaux aux entrées et sorties du module membranaire à un instant t de l'expérience . . . . .	91
3.6	Incertitudes de mesures de débit gazeux en sortie du module membranaire selon les deux méthodes testées (théorique et expérimentale) . . . . .	94
3.7	Essais de répétabilité sur le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 16 % . . . . .	96
3.8	Essais de répétabilités sur le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 % . . . . .	96



3.9	Étude de la configuration - positionnement horizontal (A) et vertical (C) et positionnement sens normal (A) et sens inverse (B) . . . . .	99
3.10	Accumulations et productivités moyennes en sortie en fonction du débit de gaz en entrée, $Q_{G(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 % . . . . .	100
3.11	L'écart entre $\dot{m}_{BaCO_3(moy1)}$ et $\dot{m}_{BaCO_3(moy2)}$ , le $pH_{moy}$ , l'écart moyen de pH entre la solution d'entrée et le filtrat, $\Delta pH$ , en fonction du débit de liquide d'entrée, $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 % . . . . .	103
3.12	Flux de $CO_2$ transféré divisé par la surface d'échange du module membranaire (Modules PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 et 25 %), pour $Q_{L(e)}$ de $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . . . . .	107
3.13	Accumulations obtenues en fonction de la concentration initiale de baryum pour le module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %, $Q_{L(e)} = 20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP)}\cdot\text{min}^{-1}$ . . . . .	108
3.14	Masses de cristaux accumulées en fonction de la compacité du module PP-Teflon AF2400 . . . . .	110
3.15	Performances des modules membranaires PP-Teflon AF2400 en fonction de la compacité du module . . . . .	115
4.1	Équations aux interfaces pour une membrane dense ou composite . . . . .	126
4.2	Conditions limites imposées aux frontières et interfaces . . . . .	127
4.3	Données géométriques des modules modélisés sous COMSOL . . . . .	129
4.4	Données thermodynamiques utilisées dans COMSOL . . . . .	132
4.5	Résultats sur la validation des hypothèses côté lumen . . . . .	133
4.6	Résultats sur la validation des hypothèses côté calandre . . . . .	133
4.7	Analyse de sensibilité de la constante cinétique $k$ en fonction du paramètre opératoire analysé (débit de liquide d'entrée ou concentration initiale de baryum) . . . . .	138
4.8	Résultats des simulations numériques des expériences dynamiques réalisées sur "l'étude de l'influence du débit de gaz" - $k = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . . . . .	138
4.9	Données thermodynamiques détaillées des matériaux PDMS et Teflon AF2400 sélectionnées pour l'étude [6] . . . . .	139
4.10	Conditions opératoires pour la simulation du fonctionnement du module PDMS et l'obtention du profil de concentration dans la membrane . . . . .	139
B.1	Conditions de bullage et masses de $BaCO_3$ obtenues lors de la préparation des solutions en baryum à $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . . . . .	156
B.2	Masses et volumes manipulés lors de la préparation de la solution de baryum et les incertitudes associées . . . . .	163
B.3	Répétabilité des expériences statiques sur les masses de cristaux récupérés . . . . .	164
C.1	Masses et volumes des solutions préparées pour l'analyse de l'incertitude expérimentale sur le dosage du baryum . . . . .	168
C.2	Résultats des essais réalisés pour l'estimation de l'incertitude expérimentale sur le dosage du baryum . . . . .	168
C.3	Incertitudes théoriques sur la mesure du débit . . . . .	170
C.4	Calculs des incertitudes expérimentales pour des débits consignés de $40 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $100 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ . . . . .	171
D.1	Grandeurs locales et globales de transfert et d'écoulement . . . . .	175

# Nomenclature

## Abréviations

AC	Acétate de cellulose
AC100	Acétate de cellulose, épaisseur 100 $\mu\text{m}$
AC35	Acétate de cellulose, épaisseur 35 $\mu\text{m}$
AC50	Acétate de cellulose, épaisseur 50 $\mu\text{m}$
AGMD	Air gap membrane distillation
Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Hydroxyde de baryum octahydraté
BaCO <sub>3</sub>	Carbonate de baryum
CFD	Computational Fluid Dynamics
DCMD	Direct contact membrane distillation
DM	Distillation membranaire
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTC	Distribution de Taille des Cristaux
EDTA	Éthylènediaminetétraacétique
ETFE	Éthylène tétrafluoroéthylène
FEP	Éthylène propylène fluoré
FS	FullScale, débit maximal réglable pour le SLA5850
G-G	Système Gaz-Gaz
G-L	Système Gaz-Liquide
HR	Humidité relative
L-L	Système Liquide-Liquide
MEB	Microscope électronique à balayage
MTB	Bleu de méthylthymol
NTP	Conditions normales de température (0°C) et de pression (1,013 10 <sup>5</sup> Pa)
OI	Osmose inverse
OMD	Osmotic membrane distillation

PDMS	Polydiméthylsiloxane
PP	Polypropylène
PTFE	Polytetrafluoroéthylène
PV	Pervaporation
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDF	Polyvinylidenedifluoride
SGMD	Sweeping gas membrane distillation
SP	Setpoint, débit consigne du SLA5850
VDM	Vacuum membrane distillation

### Lettres grecques

$\alpha$	Angle de contact entre la membrane et le liquide [rad]
$\Delta$	Écart expérimental [valeur mesurée]
$\epsilon$	Porosité de la membrane [-]
$\epsilon\%$	Allongement relatif [%]
$\eta$	Rendement de cristallisation [%]
$\gamma$	Énergie interfaciale ou tension de surface [ $\text{N.m}^{-1}$ ]
$\lambda$	Libre parcours moyen [m]
$\mu$	Viscosité dynamique du fluide [Pa.s]
$\mu_i$	Potentiel chimique du soluté i [ $\text{J.mol}^{-1}$ ]
$\Omega$	Section [ $\text{m}^2$ ]
$\Omega_{\text{éch}}$	Surface d'échange du module [ $\text{m}^2$ ]
$\phi$	Compacité du module membranaire [%]
$\rho$	Masse volumique [ $\text{kg.m}_{\text{mél}}^{-3}$ ]
$\sigma$	Contrainte à la rupture [Pa]
$\tau$	Tortuosité de la membrane [-]

### Lettres latines

$A_1$	Coefficient cinétique de nucléation [ $\text{nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ]
$a_i$	Activité du soluté i [-]
$B_1$	Coefficient cinétique adimensionnel de nucléation [-]
$[\text{Ba}^{2+}]$	Concentration en baryum dosée [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]
$\%_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}$	Proportion de $\text{BaCO}_3$ accumulée dans le module [%]
$\%_{\text{BaCO}_3(\text{s})}$	Proportion de $\text{BaCO}_3$ en sortie du module [%]
$C$	Concentration molaire [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]
$C^*$	Concentration massique [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]

$C_a$	Concentration du soluté au niveau du cristal [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]
$C_b$	Concentration du soluté à même la surface du cristal [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]
$C_c$	Concentration du soluté en solution [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]
$C_{\text{CO}_3^{2-},\text{max}}$	Concentration maximale en $\text{CO}_3^{2-}$ pouvant être dissoute en solution [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]
$C_p$	Capacité calorifique [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]
$D$	Coefficient de diffusion [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]
$D_{12}$	Coefficient de diffusion binaire de 1 dans 2 [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]
$D_{\text{eff}}$	Coefficient de diffusion effectif [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]
$D_h$	Diamètre hydraulique [m]
$d_p$	Diamètre de pore [m]
$e$	Épaisseur de la membrane [m]
$\%_{\text{err}}$	Erreur relative [%]
$\Delta G$	Enthalpie libre de Gibbs [J]
$\Delta G_A$	Enthalpie de création de surface [J]
$\Delta G_{\text{crit}}$	Enthalpie libre d'activation critique de nucléation [J]
$G_L$	Vitesse de croissance linéaire globale du cristal [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$G_{L,A}$	Vitesse de réaction de surface [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$G_{L,d}$	Vitesse de diffusion du soluté [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$\Delta G_v$	Enthalpie de création de volume [J]
$H_{cc}$	Constante de Henry en rapport volumique ou coefficient de partage [ $\text{m}_L^3.\text{m}_G^{-3}$ ]
$H_{cp}$	Constante de Henry en concentration molaire [ $\text{Pa}.\text{(mol}_{\text{CO}_2}/\text{m}_{\text{H}_2\text{O}}^3)^{-1}$ ]
$H_{xp}$	Constante de Henry en fraction molaire [ $\text{Pa}.\text{(mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}$ ]
$J$	Densité de flux molaire diffusif [ $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]
$J^*$	Densité de flux massique diffusif [ $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]
$k$	Constante cinétique sous COMSOL [ $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
$k_A$	Coefficient cinétique de transfert de matière par intégration [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$k_d$	Coefficient cinétique de transfert de matière par diffusion [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$K_i$	Constante de volatilité du soluté i [ $\text{Pa}_i^{-1}$ ]
$k_L$	Constante de cinétique globale [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$k_M$	Coefficient de transfert de matière dans une membrane de type MP, MC ou MD [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$K_N$	Nombre Knudsen [-]
$K_s$	Produit de solubilité du précipité considéré [-]
$L_c$	Taille caractéristique du cristal [m]

$L_{eff}$	Longueur efficace de la fibre [m]
$m$	Masse [kg]
$M$	Masse molaire [kg.mol <sup>-1</sup> ]
$\dot{m}_{BaCO_3}$	Productivité globale [mg.min <sup>-1</sup> ]
$m_{BaCO_3(ace)}$	Masse de BaCO <sub>3</sub> accumulée dans le module [kg]
$\dot{m}_{BaCO_3(moy1)}$	Productivité globale moyenne en BaCO <sub>3</sub> sur l'intégralité de l'expérience (masses cristaux récoltées) [mg.min <sup>-1</sup> ]
$\dot{m}_{BaCO_3(moy2)}$	Productivité globale moyenne en BaCO <sub>3</sub> sur l'intégralité de l'expérience par bilan sur le CO <sub>2</sub> [mg.min <sup>-1</sup> ]
$\dot{m}_{BaCO_3(s)}$	Productivité en sortie du module [mg.min <sup>-1</sup> ]
$m_{BaCO_3,théo1}$	Masse calculée de BaCO <sub>3</sub> avec limitation de la cinétique de transfert [kg]
$m_{BaCO_3,théo2}$	Masse calculée de BaCO <sub>3</sub> avec limitation de composition chimique [kg]
$N^*$	Densité de flux massique [kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$N_f$	Nombre de fibres disposées dans la calandre [-]
$P$	Pression [Pa]
$p_c$	Constante de la cinétique de croissance fonction des caractéristiques du cristal [m <sup>-3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$P_{erm}$	Perméabilité [mol.m.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> ]
$P_i$	Pression partielle du constituant i [Pa <sub>i</sub> ]
$P_{lp}$	Pression limite d'entrée du liquide dans les pores de la membrane [Pa]
$p_p^{vap}$	Pression de vapeur du solvant côté perméat [Pa]
$p_r^{vap}$	Pression de vapeur du solvant côté rétentat [Pa]
$Q$	Débit volumique de fluide [m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\Delta Q_{G(moy)}$	Différence de débit volumique gazeux entre l'entrée et la sortie du module [m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$r$	Rayon [m]
$R$	Constante des gaz parfaits [8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$r_{c,h}$	Rayon de la surface libre d'Happel [m]
$r_{crit}$	Rayon critique du germe [m]
$Re$	Nombre de Reynolds [-]
$R_i$	Vitesse de réaction du constituant i [mol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> ]
$r_{N1}$	Fréquence de nucléation primaire [nb.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$s$	Sursaturation relative [-]
$S$	Rapport de sursaturation [-]
$\Delta S$	Sursaturation absolue [-]

$S_m$	Surface d'échange [m <sup>2</sup> ]
$S_{o,i}$	Coefficient de solubilité de l'espèce $i$ dans la membrane dense [mol <sub><math>i</math></sub> .m <sub>memb</sub> <sup>-3</sup> .Pa <sub><math>i</math></sub> <sup>-1</sup> ]
$S_{o,i}(C_i)$	Coefficient de solubilité de l'espèce $i$ dans la membrane dense, dépendant de la concentration $C_i$ [mol <sub><math>i</math></sub> .m <sub>memb</sub> <sup>-3</sup> .Pa <sub><math>i</math></sub> <sup>-1</sup> ]
$t$	Temps [s]
$T$	Température [K]
$t_{exp}$	Durée de l'expérience [s]
$T_g$	Température de transition vitreuse du matériau [K]
$t_{passage,G}$	Temps de passage du gaz dans les fibres [s]
$u$	Vitesse [m.s <sup>-1</sup> ]
$\langle u \rangle$	Vitesse moyenne [m.s <sup>-1</sup> ]
$u_{max}$	Vitesse maximale [m.s <sup>-1</sup> ]
$V$	Volume [m <sup>3</sup> ]
$V_{eq}$	Volume équivalent [mL]
$V_{mol}$	Volume molaire [m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$w_i$	Fraction massique de l'espèce $i$ [kg <sub><math>i</math></sub> .kg <sub>mét</sub> <sup>-1</sup> ]
$x_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$ [mol <sub><math>i</math></sub> .mol <sub>mét</sub> <sup>-1</sup> ]

### Exposants

hét	Nucléation hétérogène
hom	Nucléation homogène
$i$	Ordre de la cinétique d'intégration
$j$	Ordre globale de croissance

### Indices

$c$	Calandre
( $e$ )	Entrée du module
ext	Extérieur des fibres
$f$	Fibre
$G$	Gaz
$i$	Espèce chimique $i$ considérée
in	Initial
int	Intérieur
$L$	Liquide
MC	Membrane composite
MD	Membrane dense

(moy)	Moyenne
MP	Membrane poreuse
MS	Membrane support
(r)	coordonnée radiale
S	Solide
(s)	Sortie du module
(t)	Instant t

# Introduction générale

## ◇ Les enjeux de la cristallisation :

La cristallisation en solution est un processus permettant d'obtenir une phase solide de structure régulière et organisée, à partir d'une phase liquide. Cette opération unitaire de séparation, de purification et de mise en forme des particules solides est impliquée dans de nombreuses applications. À l'origine, l'industrie pharmaceutique est le domaine de prédilection de la cristallisation, domaine où la contrainte liée au polymorphisme est forte. Le polymorphisme traduit la capacité dont dispose un même composé pour s'agencer sous diverses structures cristallines. En effet, la structure cristalline a un impact direct sur les propriétés physico-chimiques clés d'un principe actif telles que sa biodisponibilité, sa vitesse de dissolution, sa stabilité, ses effets secondaires, etc... Par ailleurs, l'utilisation de la cristallisation est démultipliée dans différents secteurs de l'industrie : l'agroalimentaire, la chimie fine ou encore l'électronique. Là aussi, la forme polymorphe et autres caractéristiques des cristaux telles que la pureté, la friabilité et la distribution de taille des cristaux (DTC) ont des répercussions immédiates sur les propriétés d'usages du produit : sa résistance mécanique, sa facilité de manipulation et ses performances. Par ailleurs, la DTC conditionne aussi généralement la facilité des opérations aval (filtration, séchage). Dernièrement, avec les enjeux environnementaux, la cristallisation est étudiée pour le traitement des effluents, par exemple pour la récupération et la valorisation du phosphore des eaux usées ou encore la récupération du phénol. Les applications de la cristallisation sont donc diversifiées mais les contraintes associées à la qualité du produit restent fortes et sont les mêmes quel que soit les applications visées.

La bonne conduite d'une opération de cristallisation/précipitation est primordiale car elle conditionne en grande partie les propriétés du solide formé. Cependant, les mécanismes impliqués au cours du développement d'une phase cristalline sont nombreux. La diversité des paramètres impactant ces mécanismes rend difficile le contrôle du procédé. La force motrice de la cristallisation, à savoir la sursaturation, contrôle le bon déroulement du processus. Toutefois, ce contrôle de la sursaturation ne peut être réalisé sans une bonne maîtrise des conditions hydrodynamiques. Simultanément aux problématiques de qualité produit, la cristallisation fait donc également face à des enjeux propres aux procédés. Le réacteur agité, qui est la technologie de référence, présente des lacunes à divers niveaux, en particulier :

- des hétérogénéités sur les conditions de mélange et sur les conditions hydrodynamiques, d'autant plus délicates à contrôler lors d'opération de précipitation où les réactions impliquées sont très rapides;
- des difficultés de transposition d'échelle et de répétabilité.



Ainsi, les axes d'améliorations prioritaires portent sur le développement de procédés plus performants, fonctionnant en continu et facilement extrapolables, tout en assurant une fabrication permettant de répondre aux contraintes qualités du produit. De manière générale, les procédés membranaires sont couramment étudiés en tant qu'outil d'intensification des procédés conventionnels, grâce à leur ratio surface/volume élevé et à leur facilité d'extrapolation.

◇ **Procédés membranaires utilisés en cristallisation :**

Pour créer la sursaturation au sein de la solution à cristalliser, plusieurs modes de fonctionnement des modules membranaires peuvent être envisagés : par échange thermique, par concentration (élimination du solvant), par ajout d'un antisolvant, par élimination du bon solvant (cas d'un mélange initial solvant/antisolvant), ou encore par ajout d'une espèce réactive (cas des opérations de précipitation). Par un contrôle fin du transfert de matière et/ou de chaleur au travers de la membrane et des conditions hydrodynamiques, les niveaux de sursaturation peuvent à priori être modulés, quel que soit le mode de fonctionnement envisagé.

Les interactions impliquées en cristallisation membranaire sont nombreuses et de différentes natures (cf. Figure 1). Le choix des membranes et des modules membranaires dépend des propriétés du produit recherchées. Une bonne connaissance de ces interactions est donc indispensable non seulement pour fabriquer un produit aux propriétés requises mais aussi pour contrôler le bon fonctionnement du procédé. Cependant, de nombreuses études font le choix inverse : elles utilisent un module membranaire disponible commercialement pour tenter de cristalliser un produit.

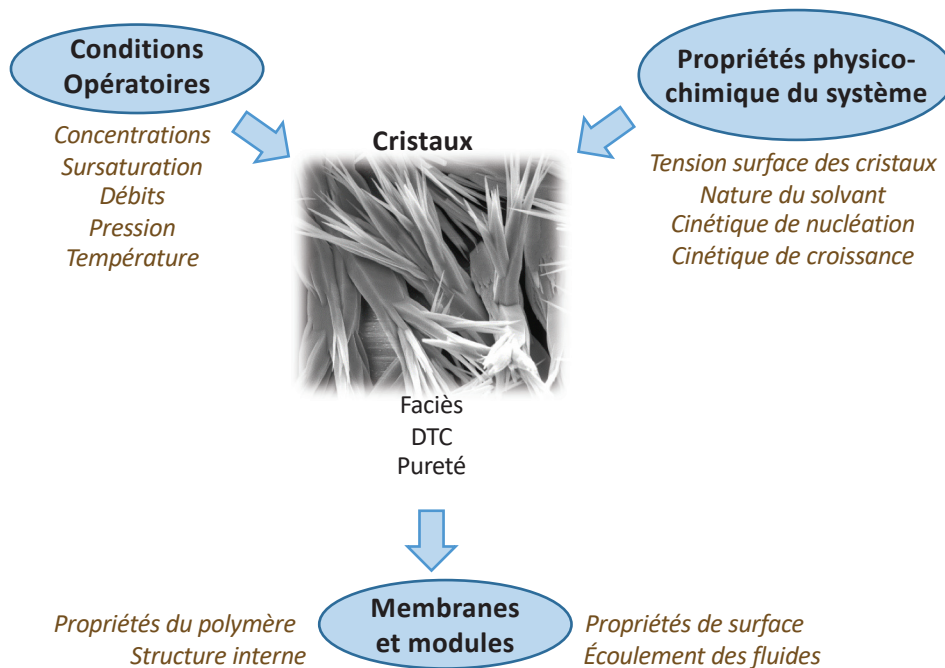


FIGURE 1 – Schéma des interactions ayant un impact sur les caractéristiques du produit obtenu

De ce fait, des limitations de performance ont été rapportées dans la littérature à plusieurs reprises. Le colmatage du module membranaire est la problématique principale qui, pour le moment, empêche son déploiement à l'échelle industrielle. Ce phénomène est commun à tous les procédés membranaires faisant intervenir une phase liquide, et fait l'objet de nombreux axes de recherche. En particulier, des matériaux poreux novateurs, aux propriétés adéquates pour limiter la formation de cristaux dans les pores, ont été élaborés. Quelques travaux à ce sujet ont été publiés notamment par l'Université de Yale avec en particulier le développement de matériaux ultra-hydrophobes, aussi appelés "slippery membranes". Jusqu'à présent, de tels matériaux ne sont pas disponibles commercialement.

Les matériaux denses n'ont été que très peu appliqués à la cristallisation. Les matériaux poreux sont privilégiés car la résistance au transfert est moins importante que dans un matériau dense. Pourtant, avec une épaisseur de membrane dense appropriée lors de l'utilisation de membranes composites, les performances obtenues pourraient être tout aussi compétitives. L'avantage supplémentaire étant la possibilité de s'affranchir du colmatage interne si la peau dense est en contact avec la solution à cristalliser. Toutefois, de nombreuses questions restent posées. Où, quand et comment la cristallisation a lieu lors de l'utilisation de membranes denses? Makhoulfi et al. ont observé la précipitation de bicarbonate d'ammonium à l'intérieur d'une membrane dense de polydiméthylsiloxane (PDMS) mais pas dans d'autres matériaux [6]. Cette étude conclut que les matériaux caoutchouteux sont susceptibles d'initier une cristallisation interne. Depuis, aucune autre étude n'a été engagée à ce sujet à notre connaissance. Ainsi, de nombreuses questions restent posées : est-il possible de prédire la localisation des mécanismes de cristallisation/précipitation en fonction des caractéristiques du système étudié? Est-il possible de s'affranchir de tout type de colmatage? Une réflexion plus approfondie sur le type d'interaction pouvant induire un colmatage interne ou de surface est nécessaire afin de faire le bon choix du matériau dense à utiliser.

◇ **Objectifs et stratégies :**

L'objectif de cette thèse est donc d'analyser le potentiel des matériaux polymères denses pour les contacteurs membranaires utilisés en cristallisation/précipitation.

- Dans une première partie expérimentale, l'objectif est de déterminer les propriétés du matériau polymère ayant une influence sur la cristallisation à la surface de la membrane, afin de s'affranchir du phénomène de colmatage. Quelles sont les propriétés des matériaux ayant l'impact le plus important sur l'absence de colmatage? Quelles sont les possibilités de choix des matériaux denses?
- Une deuxième partie expérimentale couplée à la modélisation a pour objectif de mettre en place le procédé. Le procédé peut-il fonctionner en continu? Est-il possible de prédire ses performances?



# Chapitre 1

## Revue bibliographique

Ce chapitre bibliographique s'intéresse tout d'abord à la cristallisation avec une présentation des généralités et des procédés usuellement rencontrés dans l'industrie et en R&D. L'objectif est de comprendre les enjeux associés à la cristallisation et les atouts apportés par les procédés membranaires vis à vis de ces enjeux.

La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse aux procédés membranaires avec dans un premier temps une présentation des notions et des théories associées. L'utilité des membranes pour la cristallisation est développée plus en détail avec un descriptif des différents modes de fonctionnement rencontrés : la distillation membranaire (DM), la pervaporation (PV), la cristallisation membranaire par ajout d'antisolvant, par refroidissement et par ajout d'un réactif. Ce récapitulatif permet d'identifier les propriétés clés des matériaux membranaires à pré-sélectionner.

Enfin, la conclusion de cette partie bibliographique développe les questions auxquelles la thèse souhaite apporter des éléments de réponses.

## 1.1 Cristallisation et précipitation

### 1.1.1 Notions générales

La cristallisation est un procédé permettant d'aboutir à la production d'un composé solide à partir d'un soluté contenu dans une phase continue, généralement une solution homogène. À de plus rares occasions, elle peut être réalisée à partir d'un milieu fondu ou d'une phase gazeuse. La force motrice permettant d'enclencher le processus de cristallisation est appelée sursaturation. Cette dernière est amenée par un écart à l'équilibre de solubilité (équilibre thermodynamique de type liquide-solide) dans les conditions opératoires de pression et de température données. Ainsi, c'est en revenant à son état d'équilibre que le système permet l'apparition de la phase cristalline. La nucléation fait référence au mécanisme de formation des premiers germes de cristaux qui peuvent ensuite, selon leur taille, grossir (c'est l'étape de croissance) ou se redissoudre.

Plusieurs modes de fonctionnement peuvent alors être envisagés pour générer cette sursaturation [1] : par refroidissement, par évaporation du solvant ou par ajout d'un composant non réactif appelé antisolvant, miscible au solvant mais dans lequel le soluté est moins soluble (on parle aussi de relargage), par modification du pH [7] et enfin par réaction chimique. Par ailleurs, la précipitation est une forme de cristallisation particulière résultant du couplage simultané d'une réaction chimique et d'une cristallisation [8].

Opération unitaire phare de l'industrie pharmaceutique en particulier pour la purification des principes actifs [9], la cristallisation est aussi très répandue dans d'autres domaines d'applications tels que l'agroalimentaire [10, 11], la chimie de spécialité [12] ou encore l'électronique [13]. Son atout majeur réside dans l'obtention d'un produit solide aux propriétés physico-chimiques bien définies de part un assemblage ordonné des molécules [14]. Parmi les propriétés considérées comme étant les plus importantes, car pouvant fortement impacter la fonctionnalité du produit obtenu, on retrouve principalement :

- la pureté, en évitant au maximum la présence d'inclusions dans le réseau cristallin;
- la distribution de taille de cristaux (DTC) et le faciès qui influencent le coût des opérations situées en aval de l'étape de cristallisation [15, 16];
- le polymorphisme, critère de première importance notamment dans l'industrie pharmaceutique où chaque polymorphe dispose de propriétés physico-chimiques qui lui sont propres [17].

Le bon contrôle du déroulement de la cristallisation est donc essentiel afin d'obtenir un composé aux propriétés physico-chimiques choisies. Dans les faits, ce contrôle s'avère délicat de part l'enchevêtrement de divers mécanismes complexes à maîtriser.

### 1.1.2 Solubilité

Pour qu'un composé soit dissous en solution, il faut que les liaisons de type solvant-solvant et soluté-soluté soient remplacées par des liaisons de types solvant-soluté. Pour des conditions opératoires de pression et de température données, le solvant possède une certaine limite quant à sa capacité à dissoudre un composé donné. La quantité maximale de ce composé qu'il est possible de dissoudre en solution correspond à l'état d'équilibre thermodynamique entre la phase solide et la phase liquide, ou équilibre de solubilité. La solution est alors dite saturée. Dans la littérature, cet équilibre est généralement représenté par la courbe de solubilité, ou courbe à saturation. Un exemple classique de courbe obtenue est représentée à la Figure 1.1 : la solubilité du soluté croît avec l'augmentation de la température. Cependant, il existe aussi quelques cas particuliers où la solubilité présente un comportement inverse (ex. le calcaire,  $\text{CaCO}_3$ ).

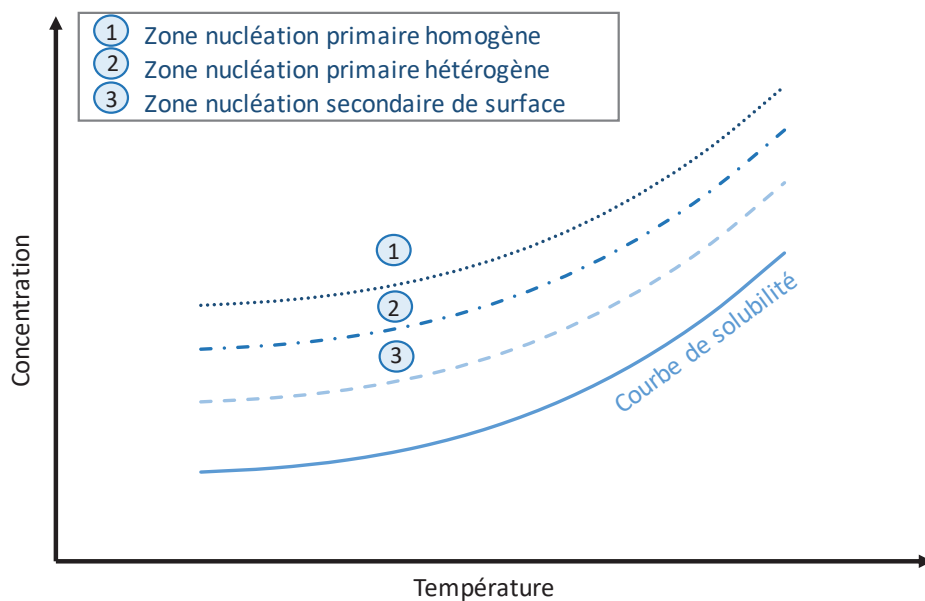


FIGURE 1.1 – Courbe de solubilité et limites des zones métastables [1]

### 1.1.3 Sursaturation

Le terme de sursaturation est employé dès lors que la concentration dépasse l'équilibre de solubilité. Il est en effet possible, par refroidissement, évaporation du solvant, par ajout d'un antisolvant ou par réaction chimique, d'obtenir une solution sursaturée. La solution est alors thermodynamiquement déséquilibrée et apte à produire des cristaux. Le système tend naturellement à revenir à son état d'équilibre. Ce retour à l'état d'équilibre se fait par apparition d'une phase solide, afin de diminuer la concentration en soluté dissous dans la solution. Plusieurs mécanismes de nucléation existent et seront développés plus loin. Chacun de ces mécanismes a sa propre zone métastable (cf. Figure 1.1). Les limites de zone métastable ne correspondent pas à un équilibre thermodynamique, elles dépendent donc des conditions opératoires, tel que la vitesse d'agitation.

La sursaturation est la force motrice permettant au processus de cristallisation d'avoir lieu. Celle-ci s'explique par une différence de potentiel chimique entre la solution à saturation et celle sursaturée [18]. Pour un fluide incompressible, l'expression du potentiel chimique est donnée par :

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \times \ln(a_i) \quad (1.1)$$

$\mu_{i,0}$	Potentiel chimique de référence du soluté	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$a_i$	Activité du soluté	[-]
R	Constante des gaz parfaits	[8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
T	Température	[K]

En considérant la différence de potentiel chimique du soluté dans une solution sursaturée et dans une solution à l'équilibre, l'expression de la force motrice devient :

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_{i,eq} \quad (1.2)$$

$\Delta\mu_i$	Différence de potentiel chimique	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$\mu_i$	Potentiel chimique du soluté dans la solution sursaturée	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$\mu_{i,eq}$	Potentiel chimique du soluté à l'équilibre de solubilité	[J.mol <sup>-1</sup> ]

Dans le cas d'une solution diluée ( $C \leq 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), l'activité du soluté est supposée égale à sa concentration en solution. En couplant l'équation 1.1 et l'équation 1.2, et en posant l'hypothèse d'une solution diluée, alors :

$$\Delta\mu_i = RT \times \ln\left(\frac{C_i}{C_{i,eq}}\right) \quad (1.3)$$

$C_i$	Concentration du soluté dans la solution sursaturée	[mol.m <sup>-3</sup> ]
$C_{i,eq}$	Concentration du soluté à l'équilibre de solubilité	[mol.m <sup>-3</sup> ]

De cette équation, une première définition de la sursaturation, également appelée rapport de sursaturation S peut être définie :

$$S = \frac{C_i}{C_{i,eq}} \quad (1.4)$$

Il existe par ailleurs deux autres définitions de la sursaturation dans la littérature, utilisées en fonction des relations et des calculs effectués [1] :

- La sursaturation absolue  $\Delta S$  :

$$\Delta S = C_i - C_{i,eq} \quad (1.5)$$

- La sursaturation relative ou degré de sursaturation,  $s$  :

$$s = \frac{C_i - C_{i,eq}}{C_{i,eq}} = S - 1 \quad (1.6)$$

### 1.1.4 Nucléation

La nucléation est l'étape qui permet la formation de particules élémentaires cristallines appelées nuclei. Il existe deux grand types de mécanisme de nucléation : une formation dite spontanée, appelée nucléation primaire et une autre obtenue par l'intermédiaire de cristaux préexistant en solution, appelée nucléation secondaire. Ces deux mécanismes se subdivisent en plusieurs processus (cf. Figure 1.2).

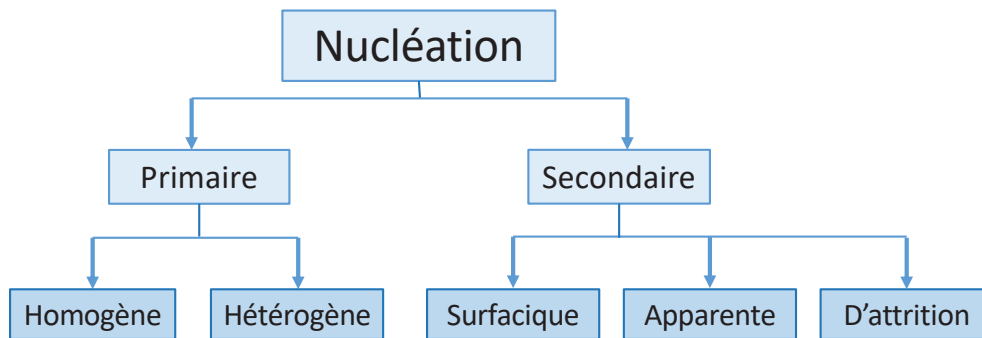


FIGURE 1.2 – Différents types de nucléation

#### 1.1.4.1 Nucléation primaire

##### a) Nucléation primaire homogène

La nucléation primaire homogène définit l'apparition spontanée de cristaux dans la solution, sans contact particulier avec les parois du cristalliseur, de l'agitateur ou avec toutes autres particules solides en suspensions dans le milieu [19]. Ainsi, des embryons formés de plusieurs molécules co-existent en solution. Les embryons s'agglomèrent puis se réarrangent pour former un réseau cristallin et une interface solide-liquide. La naissance des nuclei n'apparaît que lorsque les embryons sont stables, c'est-à-dire lorsque les embryons atteignent la taille critique  $r_{crit}$  (cf. Figure 1.3).

En effet, d'un point de vue thermodynamique, la création d'un nucleus sollicite deux énergies antagonistes : celle de la création de volume  $\Delta G_v$ , positive, et celle de la création de surface  $\Delta G_A$ , négative. L'ensemble constitue alors l'enthalpie libre d'activation  $\Delta G$ , aussi appelée énergie libre de Gibbs, définie comme étant la variation d'enthalpie globale du système par la somme des deux énergies libérées/consommées :



$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_v \quad (1.7)$$

Ainsi, la création de volume et la création de surface sont en compétition : plus le rayon du cristal à former est grand, plus la création de volume libère de l'énergie, mais plus la création de surface en consomme. Finalement, l'évolution de  $\Delta G$  en fonction du rayon  $r$  passe par un maximum appelé enthalpie libre d'activation critique  $\Delta G_{\text{crit}}$ . Cette dernière est à mettre en relation avec la taille critique du germe  $r_{\text{crit}}$  (cf. Figure 1.3) : en dessous de cette taille, le nucleus produit n'est pas thermodynamiquement stable : il peut potentiellement être redissous. À l'inverse, si cette taille critique est dépassée, les germes deviennent stables.

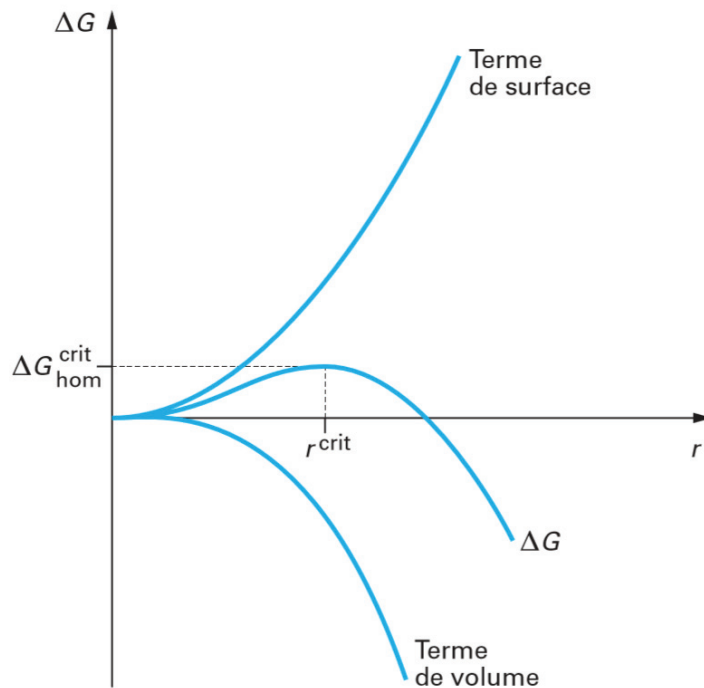


FIGURE 1.3 – Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène fonction du rayon de germe [1]

### b) Nucléation primaire homogène vs hétérogène

La nucléation primaire hétérogène intervient par l'intermédiaire d'un corps étranger ayant servi de surface support. Les nuclei hétérogènes se forment donc sur des particules solides étrangères telles que des poussières, sur la paroi du cristalliseur du fait de défauts de surface, sur l'agitateur ou encore sur les contre-pales [20].

L'expérience montre que la nucléation homogène est très peu observée dans les cristalliseurs industriels. En effet, il est délicat de maintenir une solution mère homogène, sans aucune impureté en suspension, et d'obtenir des conditions opératoires pour lesquelles aucune surface étrangère ne vient en interaction avec le système (effets de l'agitateur, bulles...) [21]. La nucléation primaire hétérogène est donc plus répandue dans les cristalliseurs industriels que la nucléation primaire homogène.

La nucléation primaire hétérogène se produit plus aisément que celle homogène, et ce d'autant plus que le nucleus a une affinité particulière avec le substrat en question. Ceci justifie alors que sur la Figure 1.1, la zone métastable de la nucléation primaire homogène soit plus large que celle de la nucléation primaire hétérogène. Ainsi, il est généralement admis que :

$$\Delta G_{\text{crit}}^{\text{hom}} \geq \Delta G_{\text{crit}}^{\text{hété}} \quad (1.8)$$

La cinétique de nucléation primaire ou fréquence de nucléation primaire  $r_{N1}$ , exprimée en nombre de nuclei formés par unité de volume et de temps, est décrite comme suivant une loi de type Arrhenius :

$$r_{N1} = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{k_B T}\right) = A_1 \exp\left(-\frac{B_1}{\ln^2 S}\right) \quad (1.9)$$

$r_{N1}$	Fréquence de nucléation primaire	$[\text{nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$
$A_1$	Coefficient cinétique	$[\text{nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$
$B_1$	Coefficient cinétique adimensionnel	$[-]$
$\Delta G_{\text{crit}}$	Enthalpie libre d'activation critique	$[\text{J}]$
$k_B$	Constante de Boltzmann	$[1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}]$

Les paramètres cinétiques  $A_1$ ,  $B_1$  ainsi que le paramètre thermodynamique  $\Delta G_{\text{crit}}$  ne sont pas les mêmes pour la nucléation homogène et pour la nucléation hétérogène.

### 1.1.4.2 Nucléation secondaire

#### a) Nucléation secondaire d'attrition et de surface

On parle de nucléation secondaire si les nouveaux nuclei formés sont issus de cristaux préexistant [22]. La formation de ces nouveaux nuclei peut se faire :

- par un phénomène de détachement appelé phénomène surfacique : des portions de cristaux développées de manière irrégulière en surface, appelées aussi excroissances, se détachent sous l'effet de forces de cisaillement du liquide ou de chocs entre les cristaux eux-mêmes et avec les différentes parties du réacteur. Ces excroissances de cristaux sont couramment observées à l'échelle industrielle et sont favorisées par des sursaturations élevées. On parle aussi de nucléation vraie [1];
- par un phénomène d'attrition [16], également appelé phénomène de contact : des chocs mécaniques sont à l'origine de la création de nouveaux nuclei en solution. Les contacts occasionnés peuvent être de type cristaux/cristaux, cristaux/agitateur, cristaux/réacteur. Les pertes de volume occasionnées sur le cristal sont suffisamment négligeables pour que ce phénomène ne soit pas associé à de la brisure [1]. Le cristal se retrouve alors simplement érodé. Bien souvent, les collisions cristaux/agitateur sont à l'origine du mécanisme [23, 24]. Ce phénomène est alors principalement fonction des conditions de mélange impactant la fréquence de collision des particules solides en suspension telles que : la concentration en cristaux ou encore la vitesse d'agitation;

Dans tous les cas, si la taille des nouvelles particules cristallines libérées en solution est suffisante pour empêcher leur dissolution ( $r > r_{\text{crit}}$ ), alors celles-ci sont à l'origine de nouveaux nuclei qui grossiront pour donner de nouveaux cristaux.

La maîtrise des différentes sources à l'origine du processus de nucléation secondaire, ainsi que des différents paramètres opératoires pouvant l'influencer (vitesse d'agitation, sursaturation, quantité de cristaux introduits lors de l'ensemencement ...), est impossible. La considération de l'ensemble des paramètres physico-chimique, mécaniques ou hydrodynamiques l'influençant, est complexe. À ce sujet, plusieurs relations empiriques sont disponibles dans la littérature [25, 14, 26].

### **b) Nucléation secondaire apparente**

La nucléation secondaire apparente est un phénomène lié à la technique d'ensemencement des cristallisoirs. Cette technique d'ensemencement mise en œuvre principalement dans les réacteurs industriels, consiste à introduire un semence de particules solides, obtenue, par exemple, par broyage de cristaux d'intérêt, en solution sursaturée [21].

La nucléation secondaire est alors initiée à partir de cette semence ce qui permet d'éviter ainsi une nucléation primaire souvent très aléatoire. On parle alors d'amorçage ou d'ensemencement. La semence peut aussi être calibrée par un tamisage. Dans ce cas, l'objectif est uniquement d'obtenir la croissance des cristaux de la semence, sans nucléation. Ce mode opératoire "par ajout d'une semence calibrée" permet de parfaitement maîtriser la granulométrie finale du produit [1].

Des débris peuvent toutefois être "collés" à la surface des cristaux de semence. Lorsque la semence est mise en suspension, les débris se détachent et produisent de nouveaux cristaux. Ce phénomène est appelé nucléation secondaire apparente. Il a un impact sur la granulométrie finale. La nucléation secondaire apparente peut être évitée en préparant la semence non pas sous forme sèche, mais sous forme d'une suspension. Dans ce cas, les cristaux de semence avec leurs débris sont préalablement mis en suspension dans une petite quantité de solution légèrement sous-saturée afin de dissoudre les particules les plus fines. Le cristallisoir est ensuite ensemencé avec cette suspension.

## **1.1.5 La croissance cristalline**

### **1.1.5.1 Modèle du film**

Si les nuclei formés atteignent une taille supérieure à la taille critique leur permettant de ne pas se redissoudre, alors ceux-ci vont croître pour former des cristaux de taille visible. Cette étape, appelée croissance cristalline, se poursuit en principe jusqu'à épuisement de la sursaturation et l'obtention d'un système à l'équilibre [1].

La croissance des nuclei se fait par intégration supplémentaire de molécules de soluté en leur sein. Le modèle du film est couramment utilisé et permet de donner une explication phénoménologique à ce processus alors décomposé en deux étapes [25] :

- la diffusion qui amène les molécules jusqu'à la surface du cristal;
- la "réaction" de surface qui permet d'intégrer les molécules au réseau cristallin.

L'étape de diffusion est régie par la loi de Fick [27]. Autrement dit, c'est la différence de concentration entre la solution à la surface du cristal (de concentration plus faible) et celle au cœur de la solution sursaturée au voisinage du cristal (concentration la plus élevée) qui est responsable de la création d'un flux de matière diffusif vers le cristal. La vitesse d'apport des molécules de soluté est donc proportionnelle au gradient de concentration. Elle est fonction de la température et de la viscosité de la solution. En fonction des conditions opératoires, l'épaisseur de la couche limite  $\delta$ , que doit traverser la molécule de soluté avant d'arriver à l'interface liquide-cristal, est plus ou moins grande (cf. Figure 1.4). Une fois que le soluté a traversé la couche limite d'adsorption, la "réaction" de surface permet de finaliser son intégration à la structure cristalline. Cette intégration se fait par l'intermédiaire de différents mécanismes (nucléation bidimensionnelle, dislocation) qui ne seront pas développés ici. Il est toutefois important de noter que ceux-ci ont un impact sur la loi cinétique associée. Chacunes des deux étapes peut être limitante et ainsi imposer sa cinétique : on parle de régime diffusionnel si la première est limitante et de régime d'intégration si c'est la deuxième [28].

La croissance cristalline s'arrête lorsque l'équilibre de solubilité est atteint et que donc plus aucune sursaturation locale ne subsiste dans la solution mère [1].

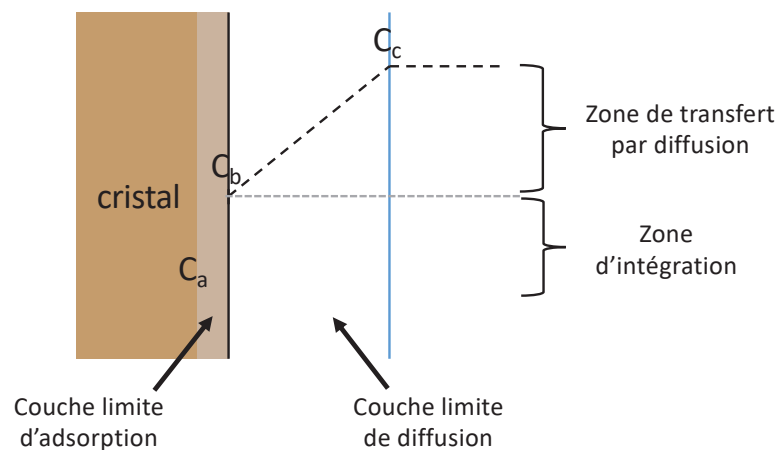


FIGURE 1.4 – Croissance cristalline selon le modèle du film

### 1.1.5.2 Vitesse globale de croissance

La vitesse de croissance du cristal se caractérise par une vitesse de croissance linéaire globale  $G_L$  dont l'ordre de grandeur se situe généralement entre  $10^{-12}$  et  $10^{-7}$   $\text{m.s}^{-1}$  [29]. En régime établi, c'est-à-dire sans accumulation dans l'une des deux couches limites décrites, cette vitesse globale est égale à la vitesse de diffusion  $G_{L,d}$ , elle-même étant égale à la vitesse de réaction de surface  $G_{L,A}$  [27] :

$$G_L = \frac{dL_c}{dt} = p_c k_d (C_c - C_b) = p_c k_A (C_b - C_a)^i \quad (1.10)$$

$L_c$	Taille caractéristique du cristal	[m]
$t$	Temps	[s]
$p_c$	Constante fonction des caractéristiques du cristal	$[\text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}]$

$k_d$	Coefficient cinétique de transfert de matière par diffusion	$[m.s^{-1}]$
$k_A$	Coefficient cinétique de transfert de matière par intégration	$[m.s^{-1}]$
$i$	Ordre de la cinétique d'intégration	$[-]$
$C_a$	Concentration du soluté à proximité de la surface du cristal égale à $C_{eq}$	$[mol.m^{-3}]$
$C_b$	Concentration à la surface du cristal	$[mol.m^{-3}]$
$C_c$	Concentration du soluté en solution	$[mol.m^{-3}]$

La concentration du soluté à l'interface,  $C_b$  n'est pas connue. Il est alors uniquement possible de mesurer une croissance globale définie par [1] :

$$G_L = k_L s^j \quad (1.11)$$

$k_L$	Constante de cinétique globale	$[m.s^{-1}]$
$j$	Ordre global de croissance	$[-]$

## 1.1.6 Évolutions du système

### 1.1.6.1 Agglomération

Parmi les différents processus impactant la DTC, on retrouve dans un premier temps l'agglomération. Elle est définie comme étant la liaison de plusieurs cristaux entre eux. Les agglomérats sont alors distingués des agrégats par l'unification des cristaux entres eux grâce à la formation de ponts cristallins (cf. Figure 1.5) [30].

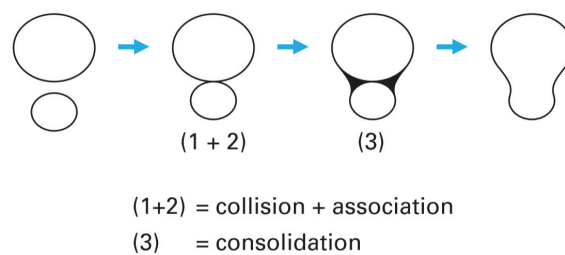


FIGURE 1.5 – Mécanisme d'agglomération de deux particules [1]

Deux types d'agglomération sont différenciés [1] :

- l'agglomération primaire qui se produit de façon concomitante avec la nucléation. Les agglomérats primaires sont aussi formés dès les premiers instants de la cristallisation. Ils se développent ensuite par croissance. Ce mécanisme d'agglomération a très peu été étudié. On peut penser qu'il intervient lorsque la sursaturation initiale est très élevée. Il pourrait donc être notamment très présent en précipitation;
- l'agglomération secondaire est le mécanisme habituellement décrit dans la littérature. Il comporte trois étapes :
  - les particules entrent dans un premier temps en collision;
  - elles restent ensuite associées suffisamment longtemps;

- avec un temps de contact suffisant, un pont cristallin se forme entre les particules.

La récurrence de ce processus d'agglomération est principalement fonction de deux types de paramètres :

- les conditions opératoires, telles que de la vitesse d'agitation ou la concentration en cristaux, qui influent sur la probabilité de collision des cristaux entre eux;
- le degré de sursaturation qui influe sur la probabilité de liaison des cristaux.

#### 1.1.6.2 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est également un mécanisme responsable d'une augmentation de la taille des cristaux. Ce phénomène correspond à la dissolution des plus petits cristaux en solution au profit de la croissance des plus gros cristaux [31]. Le processus est la conséquence d'une dépendance de la solubilité en fonction de la taille des cristaux, les gros cristaux ayant une solubilité plus faible que les petits cristaux. En pratique, ce phénomène ne touche que les cristaux de taille inférieure au micromètre [32], il est donc important aux premiers instants de la cristallisation. Ainsi, plus le phénomène est important, et plus le nombre moyen de cristaux en solution a tendance à diminuer, alors que la taille moyenne augmente progressivement au cours du temps [33].

#### 1.1.6.3 Brisure

La brisure est la fragmentation des cristaux en plusieurs cristaux de plus petite taille. À l'inverse de l'agglomération, l'origine purement mécanique du phénomène fait qu'il est possible de l'observer même dans des solutions saturées. En effet, le processus est majoritairement gouverné par les conditions hydrodynamiques imposées au milieu [34].

#### 1.1.6.4 Conclusion

Les répercussions finales de ces phénomènes sur les cristaux produits sont délicates à prédire. C'est pourquoi il est préférable de les éviter et/ou de les maîtriser pour qu'ils impactent le moins possible la qualité physique et la qualité chimique du produit fini [35].

### 1.1.7 Les procédés exploités en cristallisation

#### 1.1.7.1 Le réacteur agité

Historiquement, le réacteur agité est la première technologie à avoir été utilisée pour réaliser une cristallisation. Elle reste, encore à ce jour, très utilisée à l'échelle industrielle. Pour obtenir un bon contrôle de la cristallisation via ce procédé, l'efficacité du mélange au sein du réacteur apparaît comme un facteur clé à maîtriser [36].

Les effets de mélange interviennent à différents niveaux [37]. En considérant l'exemple d'un fluide A introduit dans un fluide B disposé à l'intérieur d'une cuve agitée :

- la première étape correspond au macromélange. De larges agrégats de fluide A sont mis en circulation dans la cuve d'agitation. Ils s'étirent, se divisent et incorporent du fluide B. Ils n'échangent pas de matière entre eux. Les paquets de fluide sont donc de composition uniforme. Le fluide, appelé macrofluide, est totalement ségrégué. Le mélange est uniforme à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire à l'échelle globale du réacteur [37] ;
- le micromélange correspond à la décroissance de la ségrégation jusqu'à l'échelle microscopique et moléculaire. Il permet la rencontre entre les molécules A et B afin qu'elles réagissent. Le micromélange se fait en deux étapes. Dans un premier temps, les agrégats de fluide se divisent en structures de plus en plus petites sous l'effet des forces de cisaillement turbulent, dues à l'agitation mécanique. Lorsqu'ils passent en dessous de la taille de Kolmogoroff, le mélange est finalisé par cisaillement laminaire (forces de frottement visqueuses) et par diffusion moléculaire [37] ;
- le mésomélange se situe lui entre ces deux échelles. Il porte sur le mélange de la plume de charge fraîche avec son environnement immédiat [38, 37].

À chaque phénomène de mélange, un temps de mélange caractéristique est défini [38]. Une comparaison des différents temps de mélange permet de définir le processus limitant et donc le type de ségrégation rencontrée [37] :

- pour des solutions visqueuses et en cristallisation « classique », les temps de micromélange sont généralement relativement longs. La cuve agitée ne permet pas un mélange efficace à l'échelle moléculaire. Ainsi, même si le fluide est en apparence homogène à l'échelle macroscopique, il est possible qu'il reste imparfaitement mélangé à l'échelle microscopique [39, 36] ;
- Pour des cinétiques de réaction quasi instantanées et de nucléations très rapides (i.e. en précipitation), le temps de nucléation est plus rapide ou du même ordre de grandeur que les temps de mélange. Ainsi, la précipitation s'effectue avant même que l'homogénéisation ne soit complète à l'échelle du macro et du mésomélange [38]. Le mélange moléculaire est donc particulièrement crucial au point d'injection. Si le lieu où sont injectés les réactifs est modifié, les conditions de micromélange peuvent changer, impactant alors la nucléation et la DTC finale.

Ainsi, lorsque le temps de mélange est supérieur au temps de nucléation, le processus de cristallisation est limité par la qualité du mélange. Les hétérogénéités de mélange se traduisent par des disparités des niveaux de sursaturation, qui se répercutent sur la DTC et la pureté des cristaux [40]. En précipitation, les sursaturations peuvent être localement très élevées à proximité de la zone d'injection en comparaison à la sursaturation moyenne attendue, calculée en considérant le mélange parfait des deux fluides avant réaction, nucléation [38]. Ces niveaux de sursaturation engendrent des cinétiques de nucléation locales intenses, qui elles mêmes induisent la production de particules de très petites tailles. De plus, au-delà d'un certain seuil de sursaturation, la croissance des cristaux est telle que l'introduction d'impuretés au sein du cristal, appelées inclusions, peut devenir importante. Enfin, les hétérogénéités non maîtrisées des conditions hydrodynamiques au sein du réacteur sont également responsables d'un manque de reproductibilité d'un batch à l'autre [16], induisant une hétérogénéité des cristaux [4]. Ces difficultés liées à la bonne

maitrise des conditions hydrodynamiques sont bien sûr exacerbées en réacteur industriel, dont le dimensionnement peut s'avérer délicat [41, 42, 43, 44, 36].

### 1.1.7.2 Les micromélangeurs

Le principe des micromélangeurs est d'injecter les fluides dans un volume plus restreint afin d'optimiser la mise en contact des réactifs. Cette réduction d'échelle permet de s'affranchir des limitations en termes de macro et de mésomélange. L'efficacité du micromélange est aussi améliorée par un abaissement des temps de micromélange, de l'ordre de la milliseconde, grâce à une meilleure dissipation de l'énergie cinétique dans la zone de mélange [45]. Ainsi, la sursaturation créée dans la chambre est en théorie homogène avant que le temps de réaction ne soit terminé, limitant ainsi les effets de sursaturation locale. Le régime est de type chimique : la cinétique de réaction gouverne l'efficacité du processus [46].

La géométrie de base est constituée de deux tuyaux d'injection débouchant sur une chambre de mélange. Le diamètre de ces tuyaux est généralement de l'ordre du centimètre voire de quelques micromètres [37, 45]. Par ajustement des débits d'entrée, le mélange peut être modulé en fonction de l'énergie dissipée dans la zone de contact. À partir de cette géométrie de base, différents mélangeurs confinés existent (cf. Figure 1.6) :

- les mélangeurs classiques de géométrie T ou Y, où les tuyaux d'injection sont raccordés à un unique tuyau de sortie, dans lequel s'effectue le micromélange ;
- les mélangeurs de type vortex Hartridge Roughton, où un décalage des alimentations est réalisé, permettent de créer un tourbillon central de micromélange.

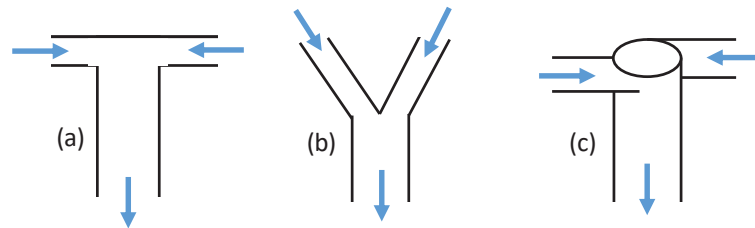


FIGURE 1.6 – Micromélangeurs classiques : (a) le mélangeur en T, (b) le mélangeur Y, (c) le mélangeur vortex Hartridge Roughton

Il existe également des dispositifs non confinés tels que le micromélangeur à jet d'impact [2]. À l'inverse des mélangeurs présentés ci-dessus, la zone de contact se fait directement dans le réacteur, limitant ainsi tout risque de bouchage de la zone de mélange. Les deux canaux sont disposés face à face sur une distance suffisamment réduite et à proximité de l'agitateur selon un placement tangentiel (cf. Figure 1.7).

Des réacteurs tubulaires à écoulement piston contenant des mélangeurs statiques sont également étudiés [47]. Cependant, il a été observé que les collisions des cristaux entre eux et avec le mélangeur statique peuvent être des sources de fluctuation non maitrisables et difficilement quantifiables [48].



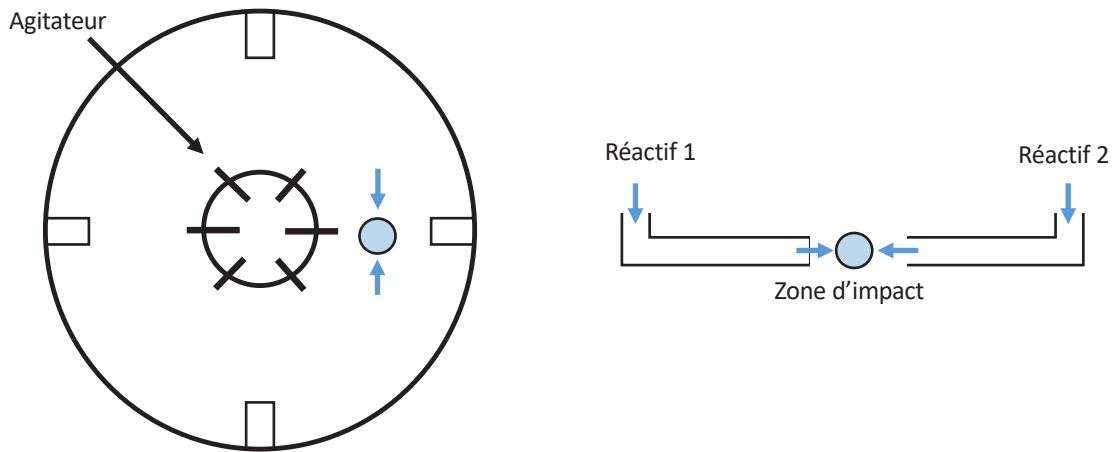


FIGURE 1.7 – Micromélangeur à jet d’impact : réacteur vue d’en haut (gauche), et micromélangeur vue de face (droite) [2]

### 1.1.7.3 Les systèmes microfluidiques

Tout comme les micromélangeurs, le principe des systèmes microfluidiques est de travailler à l’échelle submillimétrique [49] afin de s’affranchir des problématiques de méso et de macromélange mais également de limiter au mieux les hétérogénéités de mélange à l’échelle microscopique.

Les systèmes utilisant des puces ne sont pas développés ici car moins fréquemment utilisés du fait de la complexité à les fabriquer et à les manipuler [49, 50]. Les dispositifs capillaires constituent une alternative plus accessible, moins coûteuse et plus simple d’utilisation : du matériel de laboratoire suffit à les assembler [49]. Les dispositifs peuvent prendre plusieurs formes en fonction de l’agencement des canaux entre eux et des points d’injections. Les dimensions des canaux employés, pour ces réacteurs dit miniaturisés, sont alors de l’ordre du micromètre (1 à 100  $\mu\text{m}$ ) [51]. Le principe de ces dispositifs capillaires repose sur la microfluidique de goutte qui consiste à générer une goutte, chaque goutte étant alors considérée comme un réacteur de cristallisation [52]. La bonne maîtrise des conditions d’écoulement permet une génération de goutte contrôlée à la fois en taille et en fréquence [49].

Il existe deux types de jonctions pour assembler les capillaires :

- les jonctions en T ou Y,
- les jonctions en croix.

Les premiers systèmes de microfluidique à gouttes étaient agencés selon des jonctions en T. L’arrivée des fluides réactifs se fait selon le même axe mais avec des directions opposées. Le mélange ainsi formé est rapidement divisé en gouttes par arrachement, lors de son passage au croisement du le liquide immiscible. Les gouttes continuent de circuler dans le canal principal selon un écoulement piston, permettant à chaque goutte d’évoluer indépendamment des autres (cf. Figure 1.8).

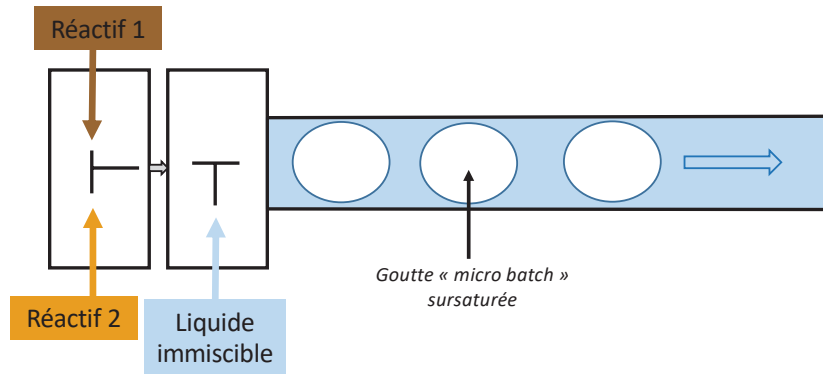


FIGURE 1.8 – Système microfluidique à gouttes avec jonctions en T

Tout comme les micromélangeurs en T, ce type de jonction est susceptible de colmater au niveau de la zone de contact des réactifs [48, 3]. En effet, la zone de micromélange est en contact direct avec la paroi du canal principal. Le diamètre interne du canal principal étant de l'ordre du micromètre, ce dernier peut donc facilement se boucher avec la formation des cristaux.

Le développement des jonctions en croix est apparu comme une alternative intéressante pour palier à cette problématique de bouchage au niveau de la zone de contact des réactifs [3]. En courants croisés, le principe est de combiner l'ajout des deux réactifs directement dans le liquide immiscible. Les étapes de mélange et de fractionnement en gouttes se font alors simultanément (cf. Figure 1.9).

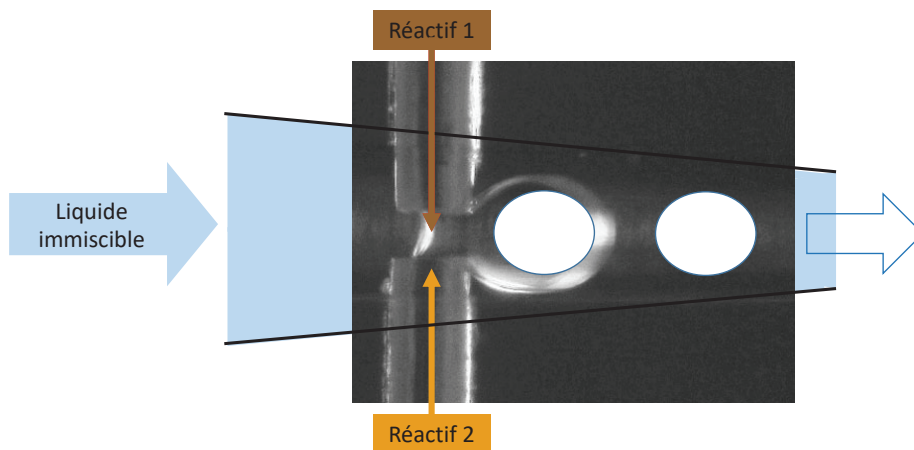


FIGURE 1.9 – Système microfluidique à gouttes, avec jonctions en croix, en mode courants croisés (Photo issue des travaux de Sotowa [3])

Les systèmes microfluidiques sont particulièrement intéressants pour cribler un grand nombre de conditions expérimentales. Par une parfaite maîtrise des conditions de cristallisation, il est alors possible de mieux comprendre, par exemple, l'obtention d'une forme polymorphe particulière [49].

#### 1.1.7.4 Les procédés membranaires

Les procédés de cristallisation membranaire sont considérés comme étant une technologie de rupture permettant d'intensifier les procédés usuels tant en termes de productivité que de qualité du produit obtenu [41]. La possibilité d'un meilleur contrôle des conditions hydrodynamiques à l'échelle microscopique est également mise en avant [53]. Couplé à un contrôle fin du transfert de matière, la sursaturation peut ainsi être ajustée [16]. Cette maîtrise du degré de sursaturation est indispensable dans la gestion de la cinétique de croissance cristalline (cf. Figure 1.10) et du polymorphisme [54]. Di Profio a exploité ce potentiel et présenté plusieurs travaux sur le contrôle du polymorphisme [55, 56]. Par l'ajout d'antisolvant, il a ainsi contrôlé la cristallisation de la forme polymorphe désirée de divers composés tels que le paracétamol et la glycine [55] ou encore la L-Histidine [56]. La cristallisation membranaire remonte à 2001 [57]. Cette appellation regroupe différents modes de fonctionnement pour la génération de la sursaturation [41] :

- par évaporation/élimination du solvant [58, 59],
- par antisolvant inverse : évaporation du bon solvant d'un mélange bon solvant/antisolvant [60],
- par refroidissement de la solution [61],
- par ajout d'antisolvant [62, 56, 63],
- par réaction chimique [64, 65].

Ces différents types de fonctionnement du procédé de cristallisation membranaire seront présentés plus en détail dans les paragraphes suivants.

Un autre avantage mis en avant est de favoriser la nucléation hétérogène. La surface de la membrane sert alors de support à la mise en place d'une nucléation hétérogène, et donc d'obtenir un début de cristallisation pour des niveaux inférieurs de sursaturation [60] (cf. Figure 1.1).

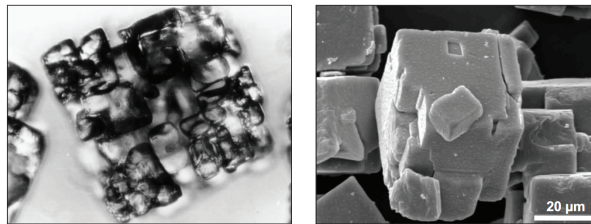


FIGURE 1.10 – Obtention de cristaux destructurés (à gauche) dans un réacteur classique d'évaporation, et de cristaux de forme régulière avec un procédé de distillation membranaire (DM) [4]

### 1.1.7.5 Les enjeux

La mise en place d'une cristallisation est un procédé complexe mettant en jeu de nombreux mécanismes. Les répercussions des conditions opératoires sont multiples et se retrouvent dans chacune des grandes étapes : nucléation, croissance et évolution des cristaux produits. Tout l'enjeu des procédés développés en cristallisation est d'obtenir le meilleur contrôle possible des conditions opératoires afin de limiter l'apparition de processus aléatoires. Leurs récurrences ont en effet des répercussions néfastes sur la facilité de mise en œuvre des opérations unitaires en aval (filtration, séchage, manipulation du produit...) mais aussi, de manière plus importante, des répercussions sur la qualité du produit. Bien que privilégié de part sa simplicité de mise en œuvre, le réacteur agité connaît des limites dans la maîtrise fine des conditions opératoires sur l'ensemble de son volume. Les technologies de microréacteurs et de microfluidiques permettent une meilleure maîtrise des conditions opératoires. Mais le phénomène de colmatage peut être parfois rencontré sur certaines des géométries développées, en particulier au niveau de la zone de mélange des réactifs. Les procédés membranaires appliqués à la cristallisation sont également sensibles au colmatage si les conditions opératoires ne sont pas parfaitement optimisées. Cependant, leur plus grande flexibilité de conception et de fonctionnement, pour la génération de la sursaturation, constituent un atout certain en comparaison aux autres technologies alternatives.

## 1.2 Cristallisation par membrane

### 1.2.1 Caractéristiques des membranes

#### 1.2.1.1 Structure des membranes

En fonction de la configuration interne des membranes, il est possible de les répartir en différentes catégories (cf. Figure 1.11) :

- les membranes symétriques,
- les membranes asymétriques.

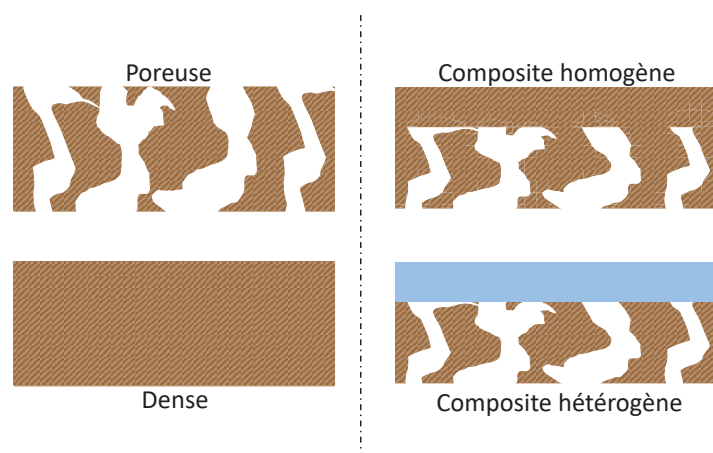


FIGURE 1.11 – Les différentes structures internes des membranes : membranes symétriques (gauche), membranes asymétriques (droite)

### a) Les membranes symétriques

Les membranes symétriques, également appelées membranes isotropes, font référence aux membranes dont la structure interne est homogène dans l'intégralité de l'épaisseur. En fonction du diamètre de pore moyen de ces membranes, on distingue alors par ordre décroissant :

- les membranes macroporeuses : le diamètre de pore est relativement large, supérieur à  $1\mu\text{m}$ . Le mécanisme de transfert est purement convectif [66];
- les membranes microporeuses et mésoporeuses : le diamètre de pore est compris entre 1 et 10 nm [66];
- les membranes denses : elles ne présentent aucun pore. Des cavités d'échelle moléculaire, présentes entre les chaînes de polymères, appelées volumes libres, permettent le passage des gaz et des vapeurs. Lorsque la membrane ne comporte pas de support assurant la résistance mécanique, elle est dite autosupportée [67].

### b) Les membranes asymétriques

À l'inverse, les membranes asymétriques sont caractérisées par une structure interne fortement hétérogène avec en surface une couche dense ou de faible porosité, de faible épaisseur et une sous-couche, plus épaisse, de plus grande porosité. La première fabrication de ce type de membrane est décrite dans les années soixante, par Loeb et Sourirajan, pour des applications de type osmose inverse [68]. Cette combinaison entre membrane dense et membrane poreuse est généralement préférée car le flux transmembranaire est supérieur à celui d'une membrane dense, tout en maintenant une bonne résistance mécanique. Le flux est d'autant plus important que la couche dense est fine.

Une nouvelle distinction est faite, au sein de cette deuxième catégorie, en fonction de la nature de la membrane (cf. Figure 1.11) :

- les membranes asymétriques homogènes font références aux membranes composées d'un seul et même matériau présentant une porosité différente dans l'épaisseur [66];
- les membranes asymétriques hétérogènes pour lesquelles une couche dense d'un premier polymère est déposée sur un support poreux d'un second matériau [66].

#### 1.2.1.2 Géométrie des modules membranaires

Il existe deux grands types de mise en forme des membranes : les membranes planes appelées aussi feuilles et les membranes cylindriques appelées fibres creuses ou membrane tubulaire si le diamètre interne est supérieur au millimètre (4 à 25 mm). Dans ce cas, il s'agit souvent de membranes minérales. Les modules membranaires sont un assemblage successif de plusieurs de ces éléments de base formant des modules de différentes géométries :

- les membranes planes peuvent être agencées de deux manières différentes :
  - elles peuvent être empilées les unes sur les autres, séparées par un espaceur pour former un filtre presse. Bien que « rustique », cette technologie permet d'obtenir des modules membranaires avec une bonne résistance à l'encrassement et une aire interfaciale (surface d'échange par volume de module membranaire) de l'ordre de  $100\text{ m}^2/\text{m}^3$  pour les filtres presses [69];

- les membranes planes, toujours séparées par un espaceur, peuvent également être enroulées autour d'un cylindre creux collectant le perméat, c'est le module spiralé. Cette géométrie permet ainsi d'augmenter l'aire interfaciale disponible : de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [70].
- les membranes cylindriques : les modules sont constitués d'un faisceau de cylindres appelés modules tubulaires ou modules à fibres creuses en fonction de l'élément de base utilisé. Les modules de fibres creuses permettent d'avoir l'aire interfaciale la plus grande : de  $1000$  [71] à  $6000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [72].

La géométrie du module membranaire dépend de son utilisation : les modules spiralés sont plutôt utilisés pour le traitement de l'eau par osmose inverse [73], tandis que les fibres creuses sont largement utilisées pour le traitement de gaz, des eaux ou encore le génie biomédical [74].

## 1.2.2 Limitations des performances

Les membranes peuvent être utilisées sur divers systèmes : Gaz-Gaz (G-G), Gaz-Liquide (G-L), et Liquide-Liquide (L-L). Les limitations en termes de performances sont diverses et dépendent à la fois du système choisi et de l'application associée (exemple traitement de l'eau, séparation gazeuse...). Seules celles rencontrées dans le cas d'un système de type G-L sont présentées ci-dessous.

### 1.2.2.1 Le mouillage

Dans le cas des membranes poreuses où le transfert de matière se fait uniquement sous forme de gaz au travers de la membrane, il est indispensable d'éviter le mouillage des pores afin d'assurer l'intégrité de leurs performances sur le long terme [60, 75]. En effet, le mouillage progressif des pores de la membrane initialement hydrophobe engendre une migration progressive de la phase liquide vers la phase gaz détruisant alors la « barrière » gazeuse au sein de la membrane.

Pour empêcher ce mouillage, il est nécessaire d'assurer une pression du liquide inférieure à sa pression limite d'entrée,  $P_{lp}$ , elle-même définie par l'équation de Young-Laplace [16] :

$$P_{lp} = -\frac{4\gamma_L}{d_p} \cos(\alpha) \quad (1.12)$$

$\gamma_L$	Tension de surface du liquide	[N.m <sup>-1</sup> ]
$d_p$	Diamètre du pore	[m]
$\alpha$	Angle de contact entre la membrane et le liquide	[rad]

Pour des solutions hydrophiles, des membranes hydrophobes doivent être utilisées et inversement avec des solutions hydrophobes [60]. Le bon ajustement de la pression du liquide est une condition nécessaire pour éviter le phénomène de mouillage. Toutefois, cette pression limite d'entrée du liquide peut varier au cours du temps à cause de la modification des propriétés de surface de la membrane (et donc de l'angle de contact entre la membrane et la solution). Par exemple, pour une application de cristallisation, il a été

montré à plusieurs reprises que le dépôt de sels en surface de la membrane modifie l'hydrophobicité et entraîne un mouillage des pores [76, 77, 78] (cf. Figure 1.12).

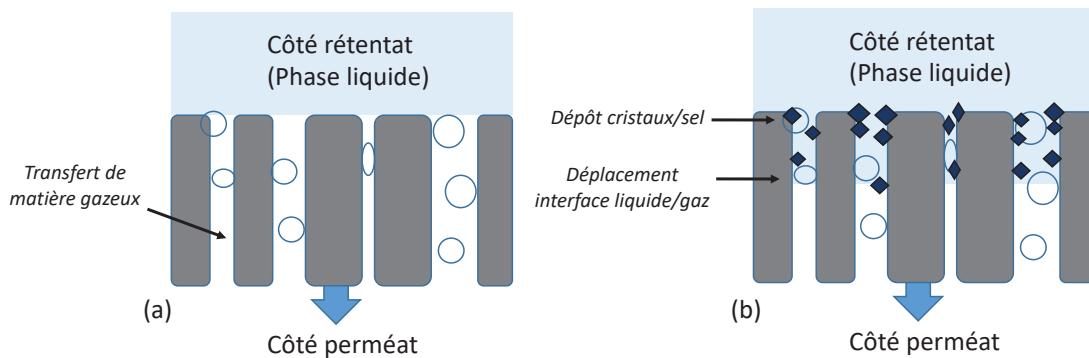


FIGURE 1.12 – Hydrophobicité initiale de la membrane (a) puis mouillage des pores par dépôt de cristaux (b)

De plus, avec des membranes poreuses, la cristallisation peut alors avoir lieu dans les pores de la membrane. Le phénomène de mouillage est ici couplé au phénomène de colmatage. Cette problématique est apparue de manière récurrente lors d'applications de type distillation membranaire (DM) [76, 77, 78, 79] mais a aussi été soulignée lors de l'utilisation de contacteur membranaire G-L [72].

### 1.2.2.2 Le colmatage

Le colmatage peut mettre en jeu deux phénomènes distincts : les particules peuvent se déposer à la surface de la membrane formant alors un gâteau, ou dans les pores (cf. Figure 1.13) [80].

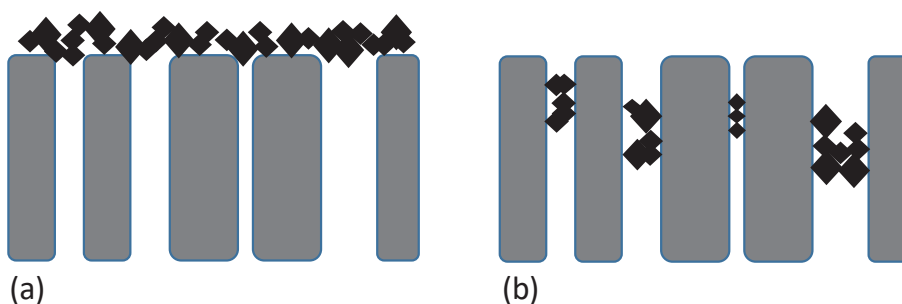


FIGURE 1.13 – Colmatage de surface (a) et dans les pores (b)

Dans les deux cas, les performances de transfert sont impactées avec une réduction plus ou moins significative du flux transmembranaire [80]. L'utilisation de membranes denses permet de s'affranchir de la rétention des particules dans les pores mais ne permet pas d'éviter le colmatage de surface. La prédiction de ce phénomène est complexe car il dépend à la fois des conditions thermodynamiques et hydrodynamiques du système [81].

## 1.2.3 Transfert de matière

### 1.2.3.1 Equations de transfert dans la membrane

#### a) Bilans sur un volume élémentaire

Le volume élémentaire choisi pour l'écriture des bilans correspond à un rectangle quelconque, situé uniquement dans l'épaisseur de la membrane. En se plaçant dans un repère fixe, la densité de flux massique d'une espèce chimique dans un système binaire à deux espèces s'écrit alors comme suit (cf. Annexe A.1) :

$$\vec{N}_1^* = -\rho_{\text{mél}} D_{12} \nabla w_1 + w_1 (\vec{N}_1^* + \vec{N}_2^*) \quad (1.13)$$

$N_1^*$	Densité de flux massique totale de l'espèce 1	$[\text{kg}_1 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$N_2^*$	Densité de flux massique totale de l'espèce 2	$[\text{kg}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$\rho_{\text{mél}}$	Masse volumique du mélange	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$D_{12}$	Coefficient de diffusion binaire de 1 dans 2	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$w_1$	Fraction massique de l'espèce 1	$[\text{kg}_1 \cdot \text{kg}_{\text{mél}}^{-1}]$

Le flux caractérisant le transfert de matière de l'espèce 1 possède deux origines [82] :

- un déplacement purement diffusif, rendu possible par le mouvement brownien des molécules et induit par un gradient de potentiel chimique, correspondant alors au premier terme de l'équation,
- un déplacement de type convectif, induit par une force extérieure permettant la mise en mouvement macroscopique du mélange, correspondant au deuxième terme de l'équation.

Lorsque les mouvements convectifs sont quasi-inexistants, le transfert de matière est majoritairement de type diffusif. Plusieurs hypothèses peuvent alors être utilisées pour simplifier l'équation générale de transfert 1.13 [83] :

- le flux de transfert est supposé unidirectionnel, selon l'épaisseur du matériau membranaire. Ainsi, l'équation se simplifie en écrivant  $\nabla w_1$  sous la forme  $\frac{dw_1}{dx}$  ;
- la fraction massique de l'espèce diffusante  $w_1$  est négligeable face à la fraction massique du matériau membranaire  $w_2$  donc  $w_1 \approx 0$  ;
- la masse volumique du mélange  $\rho_{\text{mél}}$  est considérée constante.

On a alors :  $\rho \frac{dw_1}{dx} = \frac{dC_1^*}{dx}$ .

Finalement, avec toutes les simplifications énoncées, la loi Fick simplifiée en dimension 1D est retrouvée :

$$N_1^* = -D_{12} \frac{dC_1^*}{dx} \quad (1.14)$$

$dx$	Épaisseur élémentaire de membrane considérée	$[\text{m}]$
$C_1^*$	Concentration massique de l'espèce 1	$[\text{kg}_1 \cdot \text{m}^{-3}]$



**b) La loi de Fick (3D) et relations simplifiées (1D)**

Pour rappel, la loi de Fick prend son origine dans le parallélisme effectué entre les transferts de matière et de chaleur de type diffusif. Ainsi, la forme de l'équation obtenue est similaire à celle proposée par la loi de Fourier pour le transfert de chaleur. Sa description pour un système 3D connaît deux variantes selon le type d'unités choisies (molaires ou massiques) :

$$\begin{aligned}\vec{J}_1^* &= -\rho_{\text{mél}} D_{12} \nabla w_1 \\ \vec{J}_1 &= -C_{\text{mél}} D_{12} \nabla x_1\end{aligned}\tag{1.15}$$

$J_1^*$	Densité de flux massique diffusive de l'espèce 1	$[\text{kg}_1 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$J_1$	Densité de flux molaire diffusive de l'espèce 1	$[\text{mol}_1 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$x_1$	Fraction molaire de l'espèce 1	$[\text{mol}_1 \cdot \text{mol}_{\text{mél}}^{-1}]$
$C_{\text{mél}}$	Concentration molaire du mélange	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$

En supposant les masses volumiques et les concentrations molaires du mélange constantes, la première loi de Fick simplifiée en 1D est obtenue :

$$\begin{aligned}J_1^* &= -D_{12} \frac{dC_1^*}{dx} \\ J_1 &= -D_{12} \frac{dC_1}{dx}\end{aligned}\tag{1.16}$$

$C_1$	Concentration molaire de l'espèce 1	$[\text{mol}_1 \cdot \text{m}_{\text{mél}}^{-3}]$
-------	-------------------------------------	---

**c) Deuxième loi de Fick**

La deuxième loi de Fick consiste à coupler la loi de Fick simplifiée avec un bilan de matière écrit sur une portion d'épaisseur  $dx$  en régime transitoire :

Flux entrant = Flux sortant + accumulation

$$\begin{aligned}J_{x=0} &= J_{x=dx} + \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \frac{\partial J}{\partial x} &= \frac{\partial C_1}{\partial t}\end{aligned}\tag{1.17}$$

Avec la loi de Fick, l'équation 1.17 devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{12} \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) &= \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ D_{12} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} &= \frac{\partial C_1}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.18)$$

La résolution de l'équation 1.18 nécessite de définir les conditions aux limites et permet d'obtenir le profil de concentration de l'espèce diffusante au sein du matériau membranaire en fonction du temps.

### 1.2.3.2 Matériaux poreux

Pour ce qui est du transfert de matière dans les membranes poreuses, les caractéristiques de l'espèce perméante et la taille moyenne des pores ont une influence sur la nature de l'écoulement. Pour déterminer le type d'écoulement qui prédomine, il est possible d'avoir recours au nombre de Knudsen défini par le rapport entre le libre parcours moyen de la molécule de gaz dans le pore de la membrane et le diamètre du pore  $d_p$  :

$$K_N = \frac{\lambda}{d_p} \quad (1.19)$$

$K_N$	Nombre de Knudsen	[-]
$\lambda$	Libre parcours moyen	[m]
$d_p$	Diamètre de pore	[-]

Pour rappel, le libre parcours moyen d'une molécule de gaz est la distance moyenne que va parcourir cette molécule avant d'entrer en collision avec une autre :

$$\lambda = \frac{3\mu_G}{2P} \sqrt{\frac{RT\pi}{2M}} \quad (1.20)$$

$\mu_G$	Viscosité du gaz	[Pa.s]
T	Température	[K]
M	masse molaire	[kg.mol <sup>-1</sup> ]
P	pression	[Pa]

En fonction de la valeur du nombre de Knudsen obtenue, il est possible de distinguer les différents régimes d'écoulement, au nombre de 8 [82]. En réalité, seuls trois régimes sont régulièrement décrits dans la littérature (voir Figure 1.14) :

- pour des valeurs de Knudsen relativement faibles ( $<0,01$ ) on parle de diffusion moléculaire en bloc (cf. Figure 1.14 (a)). Dans ce cas, le diamètre de pore est suffisamment élevé pour que les collisions intermoléculaires prédominent par rapport aux collisions de type molécule-paroi membranaire. Par conséquent, pour deux espèces données, la différence de vitesse de perméation à travers la membrane est relativement faible. La séparation de différents constituants d'un mélange gazeux n'est alors pas réalisable [82] ;
- à l'inverse pour des valeurs de Knudsen très grandes ( $>100$ ), on parle de transport par diffusion de Knudsen (cf. Figure 1.14 (b)). Le diamètre des pores de la membrane est alors du même ordre de grandeur, ou légèrement inférieur, que le libre parcours moyen des molécules de gaz. Les collisions gaz-paroi membranaire sont alors plus importantes que les collisions gaz-gaz [82] ;
- enfin, si le diamètre de pore est compris entre deux tailles de molécules gazeuses on parle de séquençage moléculaire ou encore de tamis moléculaire (cf. Figure 1.14 (c)). La molécule de plus grande taille est alors plus retenue que la molécule de plus petite taille [82].

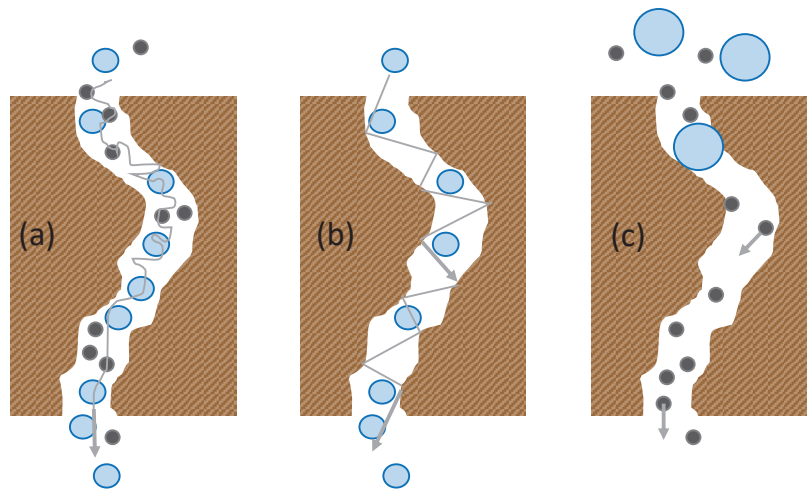


FIGURE 1.14 – Régimes d'écoulements dans les membranes poreuses : (a) diffusion moléculaire en bloc, (b) diffusion Knudsen, (c) tamis moléculaire

Ainsi, si les pores de la membrane sont uniquement remplis de gaz, le coefficient de diffusion caractéristique du transfert de matière est fonction du type d'écoulement. Plus la taille de pore diminue, plus le libre parcours moyen des molécules est réduit. Cette diminution a alors pour conséquence une réduction de la vitesse de perméation des espèces et donc une augmentation de la résistance au transfert de matière.

### 1.2.3.3 Matériaux denses

#### a) Explications phénoménologiques

Pour décrire les lois régissant les phénomènes de transport à travers une membrane dense, le modèle de solution-diffusion est communément utilisé. Ce dernier est décomposé en trois étapes successives :

- une étape de sorption de l'espèce chimique à la surface du polymère ;
- une étape de diffusion où l'espèce traverse l'épaisseur de la membrane par l'intermédiaire des volumes libres présents ;
- une dernière étape de désorption qui libère l'espèce de l'autre côté de la membrane.

Ainsi, les molécules sont dispersées dans la matrice du polymère durant leur transport. Cette dispersion peut s'apparenter à celle d'un gaz dans un liquide (cf. Figure 1.15).

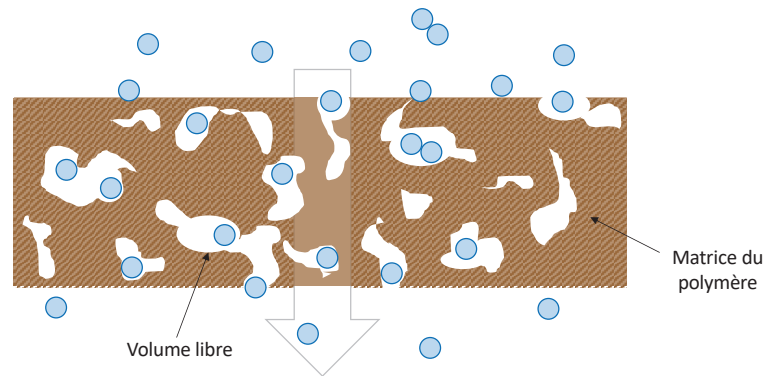


FIGURE 1.15 – Représentation du modèle de solution-diffusion dans une membrane dense

#### b) Notion de perméabilité

##### ▷ Définition de la perméabilité

L'intégration de l'équation 1.16 sur l'ensemble de l'épaisseur de la membrane notée  $e$ , permet d'obtenir le flux total traversant la membrane à un temps  $t$  en régime établi. La surface et le coefficient de diffusion binaire sont supposés invariants avec l'évolution de la concentration de l'espèce 1 dans la membrane, ce qui induit :

$$J_1 = S_m D_{12} \int_{x=0}^{x=e} \frac{dC_1}{dx} \quad (1.21)$$

Pour connaître les concentrations aux conditions aux limites, c'est-à-dire au niveau des surfaces de membranes en contact avec les fluides environnant, l'équilibre de sorption est supposé atteint, ainsi dans le cas d'une opération isotherme [84] :

$$C_1 = S_{o,1}(C_1) P_1 \quad (1.22)$$

$S_{o,1}(C_1)$  Coefficient de solubilité de l'espèce 1 dépendant de  $C_1$   $[\text{mol}_1 \cdot \text{m}_{\text{memb}}^{-3} \cdot \text{Pa}_1^{-1}]$   
 $P_1$  Pression partielle de l'espèce considérée côté gaz  $[\text{Pa}_1]$

Par définition, le coefficient de solubilité  $S_{o,1}(C_1)$  est la quantité de gaz solubilisée au sein de la matrice polymère à l'équilibre et ramenée à la pression normalisée. Pour une faible concentration de l'espèce diffusante au sein du polymère, il est possible de supposer que le coefficient de solubilité  $S_1$  est indépendant de la concentration  $C_1$ . Cela revient à considérer une loi similaire à la loi de Henry appliquée à un gaz dans un solide (cf. Annexe A.2). On parle alors d'isotherme de Henry sur les courbes de solubilité obtenues. Dès lors, il est possible de développer l'équation 1.21 de la manière suivante :

$$\begin{aligned} J_1 &= -S_m \frac{D_{12} S_{o,1}}{e} (P_{1,x=e} - P_{1,x=0}) \\ J_1 &= -S_m \frac{P_{erm,1}}{e} (P_{1,x=e} - P_{1,x=0}) \end{aligned} \quad (1.23)$$

$P_{erm,1}$  Perméabilité de l'espèce 1 considérée [mol.m.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>]

Ainsi, la vitesse à laquelle l'espèce diffusante traverse le matériau membranaire est fonction de la perméabilité du matériau vis-à-vis de cette espèce. D'après l'équation ci-dessus, elle peut donc être décomposée en deux termes [85] :

- un terme thermodynamique : la solubilité, fonction de l'interaction chimique entre l'espèce diffusante et le polymère;
- un terme cinétique : la diffusion, fonction de la taille de la molécule et de la structure matricielle du polymère.

$$P_{erm,1} = \frac{\text{quantité de l'espèce diffusante } 1 \times e}{S_m \times \text{temps} \times (P_{amont} - P_{aval})} = S_{o,1} \times D_{12} \quad (1.24)$$

La nature du matériau a un impact sur le terme de solubilisation (terme thermodynamique) et sur le terme de diffusion (terme cinétique) À l'inverse des matériaux poreux dont le transport est fonction de la structure du pore et non de la structure des molécules du matériau [85] . La perméabilité peut être définie selon de nombreuses unités dont la plus classiquement rapportée dans la littérature est le Barrer (cf. Tableau 1.1).

TABLEAU 1.1 – Unités usuelles de perméabilité des espèces diffusant au travers de matériaux denses et conversions associées (conditions normales de température et de pression (NTP))

Barrer	m <sup>3</sup> .m.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> .cm.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> .cm.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .cmHg <sup>-1</sup>
1	7,5.10 <sup>-28</sup>	7,5.10 <sup>-14</sup>	1.10 <sup>-10</sup>

▷ **Prévalences des termes en fonction de la nature du matériau**

Les données de perméabilité dépendent de la nature du couple perméant-polymère. Selon la température de transition vitreuse du polymère,  $T_g$ , le mécanisme à l'origine de la sélectivité entre espèces perméantes données peut être fortement impacté : dans certains cas le terme prédominant est le terme thermodynamique et dans d'autres cas c'est le terme cinétique qui domine [86].

Pour les polymères vitreux ( $T_{amb} < T_g$ ), la mobilité des chaînes polymères est réduite. Ainsi les grosses molécules auront plutôt tendance à passer plus difficilement que les petites molécules. La séparation sur ce type de matériau se fait donc principalement par différence de taille et non par rapport à des différences de solubilité [87]. Les différences de perméabilités d'une espèce chimique à l'autre sont principalement dues à des variations du terme cinétique [87].

Au contraire, pour les polymères caoutchouteux ( $T_{amb} > T_g$ ), les mouvements des chaînes polymères sont plus importants. L'impact de la taille moléculaire sur les termes de diffusivité est considérablement réduit. C'est finalement la différence de solubilité qui a une conséquence majeure sur les valeurs de perméabilités et donc de sélectivité entre les espèces [88].

**c) Limites des considérations macroscopiques**

Comme mentionné ci-dessus, les équations présentées ne sont valables que si les coefficients de diffusion  $D_{12}$  et de solubilité  $S_{o,1}$  sont constants ou si le coefficient de solubilité  $S_{o,1}$  suit une relation de type loi de Henry [89] (isotherme de sorption linéaire). Ces hypothèses sont souvent utilisées de part leur simplicité [84] et se vérifient pour le couple : matériau caoutchouteux/ perméant ayant une solubilité modérée dans le matériau considéré [89].

En revanche, ces hypothèses ne sont plus valables si des interactions spécifiques perméant-polymère entrent en jeu. Parmi les cas présentant une déviation à la linéarité, on retrouve principalement :

- les gaz fortement condensables [90],
- les gaz ayant un effet plastifiant sur le polymère : phénomène parfois à l'origine du gonflement du matériau avec l'entrée de l'espèce chimique [89],
- les matériaux hétérogènes présentant simultanément des zones vitreuses et caoutchouteuses (i.e. matériau Nafion) ou présentant une certaine cristallinité au sein de leur structure (i.e. matériau semi-cristallin) [91].

Pour ces exemples, une analyse microscopique est préférable afin de mieux comprendre les interactions spécifiques entre le polymère et les espèces perméantes. Les modèles proposés dans la littérature pour ces cas sont plus complexes [84, 92, 82].

## 1.2.4 Applications des membranes pour la cristallisation

### 1.2.4.1 Historique

Kober, en 1917, est le premier à reporter la possibilité d'induire une cristallisation via l'utilisation d'un matériau dense [93]. Lors de ces travaux, il a observé la formation de cristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et de  $\text{NaCl}$  à l'extérieur d'un sac en nitrocellulose contenant une solution sursaturée de chacun de ces sels. Kober nomme ce phénomène la percrystallisation. Quinze ans plus tard, Tauber et Kleiner réitèrent l'opération et forment des cristaux de  $\text{NaCl}$  selon le même protocole et avec le même matériau [94]. L'objectif étant de souligner que les cristaux obtenus ont une forme et une structure bien régulières, ils se sont développés dans une même direction. Malheureusement, les difficultés rencontrées dans le contrôle des conditions opératoires pour des systèmes combinant membranes et cristallisation ont limité le déploiement de ce procédé innovant et stoppé dans un premier temps les travaux sur ce sujet [41].

Jusque dans les années 1980, les études reportées dans la littérature concernent principalement le développement de l'osmose inverse (OI). La cristallisation, si elle a lieu, est alors perçue comme un effet secondaire non désirable [16, 95, 96]. L'apparition de composés solides à la surface de la membrane induit une diminution progressive du flux transmembranaire, donc des performances du procédé d'OI et à terme la détérioration du matériau polymère [16]. La récurrence de ce phénomène est d'autant plus marquée que la salinité (concentration en sel) est élevée. Le dépôt de sels minéraux s'accumulant en surface est appelé colmatage/entartrage [95].

La première application, à proprement parler, de cristallisation utilisant un module membranaire est réalisée par OI par Azoury en 1986 [95]. L'objectif est alors de simuler la formation des calculs rénaux issus d'une combinaison de calcium avec de l'oxalate ou du phosphate. Peu de temps après, Wu applique la DM au traitement d'effluents aqueux pour l'élimination par cristallisation des sels dissous [59].

Le terme de « cristallisation membranaire » est introduit en 2001 : la membrane a pour objectif le contrôle fin de la sursaturation [57]. Dès lors, de nouvelles applications et modes de fonctionnement du procédé membranaire couplé à la cristallisation sont proposés : pour l'étude de systèmes réactifs [97, 65, 72], pour la cristallisation par ajout d'antisolvant [63, 98] ou encore pour la cristallisation par transfert de chaleur [61].

Concernant les domaines d'applications étudiés en cristallisation membranaires, on retrouve principalement pour les systèmes réactifs :

- le traitement des eaux usées [99, 100],
- le captage du  $\text{CO}_2$  [101, 72],
- la production de composés d'intérêt tels que le  $\text{BaSO}_4$  ou le  $\text{CaCO}_3$  [64, 102, 97].

### 1.2.4.2 Les différents modes de fonctionnement

#### a) Cristallisation membranaire par élimination de solvant

Le mode de fonctionnement le plus utilisé à ce jour concerne la mise en place de la cristallisation par concentration de la solution. Cette concentration de la solution s'opère par une élimination progressive du solvant de la solution à cristalliser. En fonction de la nature de la membrane utilisée lors de l'opération, on distingue la DM, proposée en 1963 par Bodell [103] et qui fait intervenir des membranes poreuses, de la pervaporation (PV) qui utilise des membranes denses.

#### ▷ La distillation membranaire (DM)

La DM est une opération unitaire de séparation durant laquelle le solvant traverse sous forme vapeur les pores d'une membrane. La force motrice de ce procédé est la différence de pression de vapeur de part et d'autre de la membrane [104, 105]. Tout comme pour l'opération unitaire de distillation classique, il s'agit d'un équilibre liquide-vapeur. La DM est principalement utilisée sur des systèmes aqueux. L'eau étant le solvant, la membrane employée est alors hydrophobe.

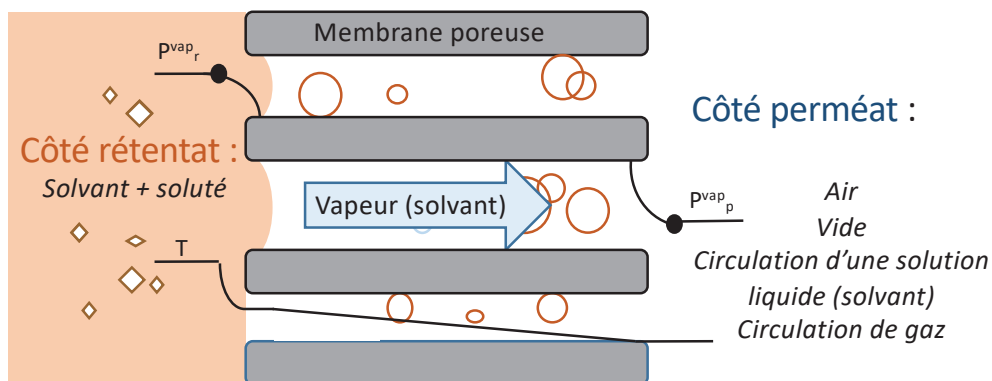


FIGURE 1.16 – Principe de fonctionnement de la cristallisation membranaire par DM

La pression de vapeur d'une solution, notée  $P_r^{vap}$  sur la Figure 1.16, est définie comme étant la pression de vapeur du solvant dans la phase gaz à l'équilibre avec la phase liquide.

Le transfert de matière du solvant sous forme vapeur s'effectue selon trois phénomènes [77] :

- une évaporation à l'interface liquide-vapeur;
- une migration du solvant à travers les pores de la membrane sous forme vapeur;
- une condensation de la vapeur de l'autre côté de la membrane sur une surface froide.

La valeur de  $P_r^{vap}$  dépend de la température et de la concentration en soluté [78]. Plus la température augmente, ou plus la concentration en soluté diminue, et plus la pression de vapeur est importante. Le procédé est généralement opéré de manière non-isotherme car l'application d'un gradient de température permet d'accroître le flux transmembranaire en induisant une différence de pression de vapeur plus élevée [104]. Classiquement, la



solution à concentrer est chauffée à une température située entre 60 et 90°C [75].

Différents modes de fonctionnement de la DM sont reportés dans la littérature, ils présentent chacun des avantages et inconvénients [106, 105]. Les différences de fonctionnement sont liées à la méthode utilisée pour collecter la vapeur traversant la membrane :

- DM par contact direct (DCMD : Direct contact membrane distillation) : une phase liquide circule des deux côtés de la membrane [75];
- DM osmotique (OMD : Osmotic membrane distillation) : est une variante à la DCMD, le fonctionnement est isotherme pour limiter les pertes d'énergie;
- DM par air stagnant (AGMD : Air gap membrane distillation) : la vapeur se condense sur une paroi froide située à distance [105];
- DM sous vide (VMD : Vacuum membrane distillation) : la vapeur ayant traversé la membrane est entraînée par la création d'un vide côté perméat;
- DM à balayage gazeux (SGDM : Sweeping gas membrane distillation) : la vapeur est entraînée par la circulation d'un gaz inerte, généralement de l'air.

Malgré des pertes thermiques plus faibles, les deux dernières configurations sont moins fréquemment exploitées. Le ratio volume de solvant/volume d'air circulant est très faible, le SGDM impose un travail conséquent du condenseur et le rend donc peu intéressant lorsque l'objectif est de valoriser la phase liquide ayant traversé la membrane [75].

La DM permet de travailler avec des effluents aqueux plus concentrés que ceux traités en OI [106]. Lorsque la concentration de la solution à traiter est suffisante et que le soluté d'intérêt dans l'effluent dépasse sa solubilité dans la solution, alors le phénomène de cristallisation peut être induit [58, 107, 108]. La récupération de sels est alors plus importante en DM. Ainsi, il n'est pas rare de voir le phénomène de cristallisation couplé à la DM [59, 58, 107, 108].

L'enjeu majeur en DM est de conserver les pores de la membrane remplis par la phase gaz tout au long de l'opération, afin d'éviter le mouillage progressif des pores qui induit une baisse des performances du procédé [77]. Dans le cas d'un mouillage total des pores de la membrane, la sélectivité liée au changement d'état n'est plus assurée [78, 77, 76]. Lors du couplage DM/cristallisation membranaire, le phénomène est d'autant plus critique que la formation de cristaux à la surface et à proximité des pores augmentent l'hydrophilicité de la membrane. Par mouillage progressif des pores, les cristaux peuvent alors se déposer de plus en plus en profondeur dans les pores de la membrane induisant son colmatage. Pour limiter ce phénomène, plusieurs études se sont portées sur des systèmes combinant réacteur agité et membrane [108, 79, 109]. À titre d'exemple, ce fonctionnement a été récemment appliqué à l'élimination des sels présents dans les eaux usées issues des usines d'extraction du gaz de schiste [79], des eaux fortement salées [107], ou encore pour l'élimination du phosphore présent dans les eaux usées [109]. Cependant, la diminution des performances au cours du temps, par mouillage et/ou colmatage, est toujours présente malgré les axes d'amélioration étudiés [79].

### ▷ La pervaporation

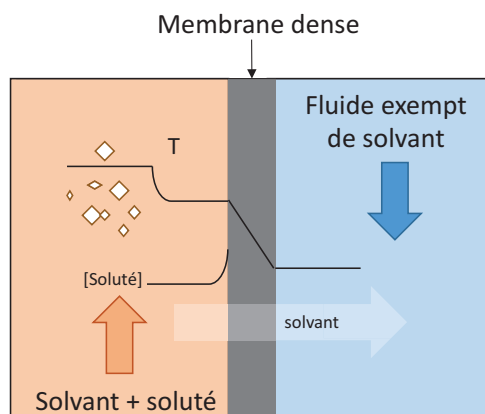


FIGURE 1.17 – Principe de fonctionnement de la percrystallisation

Moins répandue mais reposant sur le même principe que la DM, la PV consiste à éliminer le solvant d'une solution à concentrer [93, 94]. La différence vient de la membrane utilisée, qui est dense et non poreuse comme en DM. Tout comme en DM, si l'élimination du solvant est suffisamment importante et que la solution atteint la sursaturation, la cristallisation se produit. On parle alors de percrystallisation (cf. Figure 1.17).

Si la solution à cristalliser est un mélange de solvants, la pervaporation peut être utilisée pour transférer de façon sélective un seul des deux solvants. Cela peut alors permettre de réaliser une cristallisation par antisolvant inverse, si le solvant transféré est le "bon" solvant.

#### b) Cristallisation membranaire par refroidissement

Une autre méthode de sursaturation consiste à abaisser la température de la solution à cristalliser afin de réduire la solubilité du soluté (cf. Figure 1.18). Le module membranaire est utilisé en tant qu'échangeur de chaleur. Les résultats expérimentaux, reportés entre autres par Zarkadas et Sirkar [61], ont révélé un très fort potentiel de la conductance thermique par unité de volume du dispositif membranaire. Cependant, les polymères restent bien moins conducteurs que les métaux : une comparaison entre un alliage à base de nickel (Ni-Cr-Mo) et un polymère de type PVDF montre un coefficient de transfert de chaleur global 6 fois moins important dans le cas du matériau polymère. Mais cette diminution du flux de chaleur est compensée par un prix 3 fois moins cher, un poids 5 fois moins élevé et une plus grande résistance à la corrosion [110]. Pour éviter tout transfert entre le fluide réfrigérant et la solution d'intérêt, une membrane imperméable est nécessaire afin de constituer une barrière physique entre les deux compartiments. Ainsi, les membranes denses sont les matériaux requis pour ce type d'application. De plus, l'épaisseur de la membrane doit être suffisamment fine afin de limiter au maximum la résistance au transfert thermique et donc les pertes énergétiques associées [9]. Enfin, la configuration la plus utilisée consiste à faire circuler la solution mère dans les fibres creuses et le fluide réfrigérant dans la calandre à contre-courant [9]. En effet, ceci permet d'assurer un écart de température relativement faible entre la surface interne de la membrane et le centre de la fibre creuse. Ce dernier est estimé à 1-2°C, permettant ainsi de limiter le gradient de sursaturation à l'intérieur même de la fibre [9].

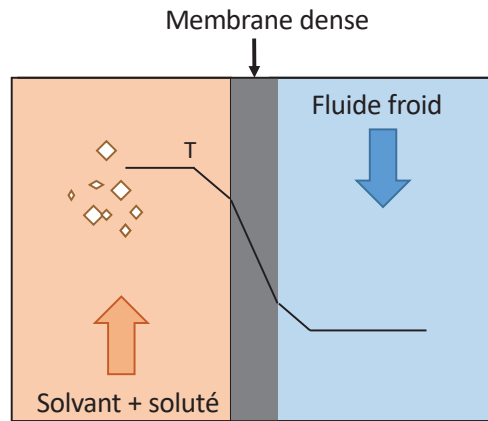


FIGURE 1.18 – Principe de fonctionnement d'une cristallisation membranaire par refroidissement

**c) Cristallisation membranaire par contacteur membranaire**

La cristallisation par contacteur membranaire peut se faire par ajout d'un antisolvant à une solution contenant le solvant et le soluté (cf. Figure 1.19 (a)). Cet ajout permet d'abaisser la solubilité du soluté dans le nouveau mélange "solvant + antisolvant" [111], l'antisolvant devant être nécessairement miscible avec la solution initiale. Une solution sursaturée est ainsi obtenue. Le rôle du contacteur membranaire est de distribuer l'antisolvant de façon maîtrisée et reproductible [63, 98].

Les contacteurs membranaires peuvent également être utilisés sur des systèmes réactifs de type G-L [72, 112] ou L-L [97, 64], pour la conduite maîtrisée d'une précipitation. Le principal intérêt mis en avant est la grande aire interfaciale, de l'ordre de  $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  [72]. Tout comme pour la DM, les membranes les plus utilisées dans la littérature pour cette application sont les membranes poreuses hydrophobes [41, 112]. Cependant, des problèmes de mouillabilité des pores ont également été observés à plusieurs reprises, ce qui a conduit à envisager l'utilisation de membranes denses [72, 41, 112, 113]. C'est ce type de membrane qui fait l'objet d'une étude plus approfondie dans cette thèse (cf. Figure 1.19 (b)).

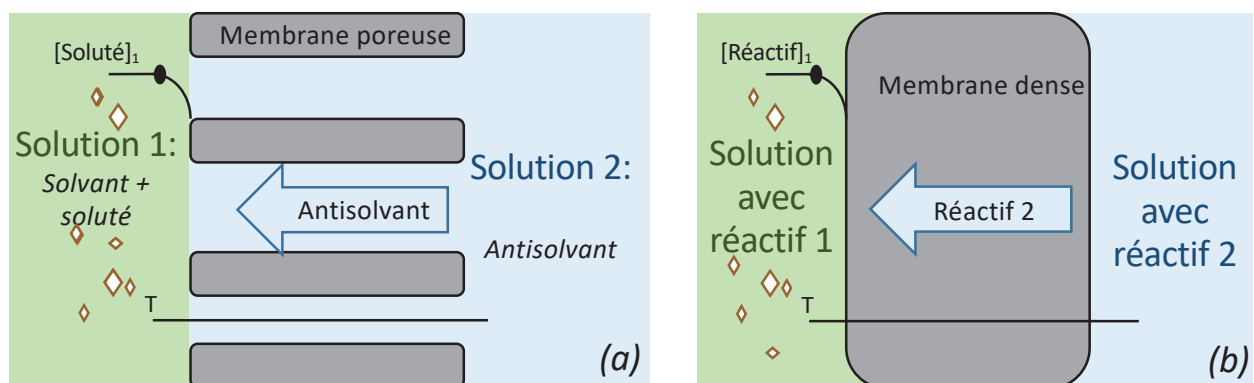


FIGURE 1.19 – Principe de fonctionnement de la cristallisation membranaire par utilisation d'un contacteur membranaire pour l'ajout d'un antisolvant (a) et pour l'ajout d'un réactif (b)

### 1.3 Choix des polymères des membranes denses

Il existe un large choix de matériaux polymères disponibles commercialement, présentant des propriétés physico-chimiques très différentes. Dans cette thèse, seuls les matériaux polymères organiques sont étudiés, ils peuvent être divisés selon cinq groupes : les polymères naturels modifiés, les polymères siliconés, les polymères fluorés, les polymères alternant segments amides/segments éthers et les résines échangeuses d'ions.

#### 1.3.1 Les polymères naturels modifiés

Très utilisée comme matériau dans le traitement des eaux [114], la cellulose est un homopolymère, autrement dit un polymère constitué d'un seul et unique monomère de base [87]. La cellulose de part sa nature est une alternance de régions cristallines et de régions amorphes [87]. Les liaisons hydrogènes, principalement présentes en phase cristalline, confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique [115].

Pour la fabrication de membranes, les groupements hydroxyles sont chimiquement modifiés. Tous les dérivés issus de la cellulose se réfèrent ainsi à une substitution des groupements hydroxyles par d'autres groupes fonctionnels. Le degré de substitution fait alors référence au nombre de groupes fonctionnels rattachés par unité de monomère de base de la cellulose allant de 0 à 3 [116]. On obtient ainsi par estérification avec des anhydres d'acide, des mono, di ou triacétates de cellulose, le triacétate de cellulose étant le dérivé de la cellulose le plus couramment utilisé et fabriqué (cf. Figure 1.20)[116]. L'acétate de cellulose (AC) actuellement disponible commercialement possède un degré de substitution de 2,45 [116].

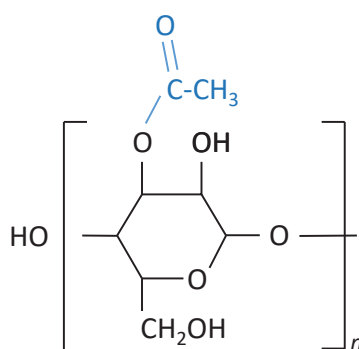


FIGURE 1.20 – Monomère de l'AC (monoacétate de cellulose)

Lors de la mise en forme des membranes, il est nécessaire d'ajouter des plastifiants à leur structure amorphe, afin de les rendre plus malléables. En effet, la température de fusion des dérivés de la cellulose est proche de leur température de décomposition. L'ajout de plastifiants permet d'augmenter la mobilité moléculaire de la chaîne, ce qui a notamment pour effet de diminuer la  $T_g$  [114].

Des inconvénients, principalement liés à une faible résistance thermique et/ou chimique ainsi qu'à une sensibilité biologique (contamination par des micro-organismes), peuvent amener à s'orienter vers des membranes composées de polymères synthétiques ou des membranes minérales [72].

### 1.3.2 Les polymères siliconés

Les silicones, ou siloxanes, constituent une famille de composés comportant l'élément chimique silicium et sont des polymères semi-organiques. Le polymère de base le plus couramment employé est le polydiméthylsiloxane (PDMS) [117]. Ce dernier se caractérise par deux groupements méthyl attachés à l'atome de silicium (voir Figure 1.21).

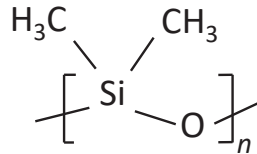


FIGURE 1.21 – Structure chimique du monomère du PDMS

Grâce à la liaison Si-O-Si et à la présence des groupements méthyl apolaires, la chaîne de PDMS est à la fois mobile, flexible et hydrophobe. Cette chaîne possède un ensemble de propriétés qui lui sont propres, à savoir :

- une faible évolution des propriétés physiques comme la viscosité avec la température et donc une bonne tenue thermique du matériau [118, 117];
- une faible tension de surface liée à l'hydrophobicité, et donc un fort pouvoir d'étalement [118, 117];
- une faible  $T_g$ , de l'ordre de  $-123^\circ\text{C}$  [6];
- une solubilité et une perméabilité aux gaz relativement élevées. De ce fait, l'eau liquide ne pénètre pas dans le matériau de par son hydrophobicité, mais en parallèle la grande mobilité des chaînes PDMS rend le matériau très perméable à la vapeur d'eau qui est une petite molécule [6];
- une insuffisance mécanique, conséquence directe de cette mobilité [118, 117].

Même avec une très grande chaîne, le PDMS linéaire aura tendance à rester liquide. La formulation du PDMS a alors pour but de réticuler la chaîne afin de lui conférer de meilleures propriétés mécaniques, sans trop impacter sa facilité de mise en œuvre [118, 119]. Il est possible de classer les polymères siloxane en fonction du degré de réticulation de la chaîne de PDMS [120] :

- les fluides et gommes qui sont des polymères linéaires;
- les gels de silicone qui sont des fluides présentant une légère réticulation de la chaîne PDMS;
- les élastomères de silicone qui possèdent une réticulation bien plus complexe grâce à l'adjonction d'oligomères dans la matrice ou encore de remplisseurs tels que la silice amorphe;
- les résines silicones, qui sont définies par des réseaux à haute réticulation.

On obtient ainsi une large palette d'applications des élastomères de silicones : en électrotechnique, pour tout ce qui concerne l'isolation électrique ou encore dans l'industrie de l'automobile ou l'aéronautique, en tant que joints ou durites [118].

### 1.3.3 Les polymères fluorés

Le principal défaut des membranes organiques est leurs faibles résistances thermiques et chimiques comparées à celles des membranes minérales. Les membranes en polymères fluorés ont donc fait leur apparition principalement pour venir contrer cet inconvénient par substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor. En parallèle, la présence de fluor permet de rendre cette famille de polymère hydrophobe et anti-adhérente, abaissant alors la tension de surface à une valeur située en moyenne entre 12 et 15 mN.m<sup>-1</sup> [121]. Le polymère fluoré le plus connu et le plus couramment employé dans l'industrie est le polytétrafluoroéthylène PTFE, dont la substitution des atomes d'hydrogènes par le fluor est totale [117]. Ce dernier est découvert en 1938 puis commercialisé par Dupont de Nemours sous la marque Téflon®. Son exceptionnelle anti-adhérence en fait un matériau de choix pour les ustensiles culinaires, en particulier dans le revêtement des poêles et casseroles [122]. Cependant, la chaîne linéaire PTFE est facilement cristallisable, induisant des taux de cristallinité pouvant dépasser 90 % et rendant la mise en forme de ce polymère délicate [122, 117]. La perméabilité des gaz à travers ce matériau est très faible et il est peu résistant à la rupture [123]. La société Dupont de Nemours a donc développé d'autres types de polymères fluorés afin d'élargir leur gamme d'application. Une liste non exhaustive des principaux polymères avec quelques caractéristiques clés est proposée dans le Tableau 1.2.

TABLEAU 1.2 – Quelques caractéristiques clés différenciant les polymères fluorés

Polymère	Catégorie (État T <sub>amb</sub> )	T <sub>g</sub> (°C)	Perméabilité CO <sub>2</sub> (Barrer)	Référence
PTFE	Semi-cristallin (vitreux)	130	2,5	[6]
PVDF	Semi-cristallin (caoutchouteux)	-35	-	[120]
ETFE	Semi-cristallin (vitreux)	119	7,7	[6]
FEP	Semi-cristallin (vitreux)	157	8,3	[6]
Teflon AF2400	Amorphe (vitreux)	240	2800	[6]

Pour le Teflon AF2400 (cf. Figure 1.22), la fraction de volume libre au sein du matériau est relativement élevée. En comparaison, le FEP possède une très faible perméabilité (cf. Tableau 1.2). Cette différence de perméabilité entre deux matériaux d'une même famille est intéressante pour notre étude, notamment pour évaluer l'influence de la perméabilité sur les performances du procédé.

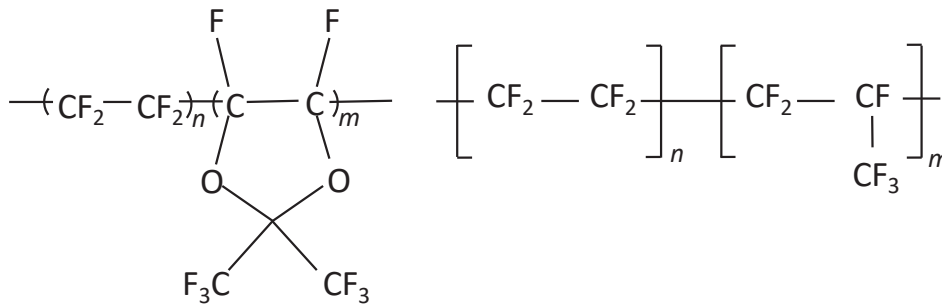


FIGURE 1.22 – Structure chimique du Teflon AF2400 (gauche) et du FEP (droite)

### 1.3.4 Les polymères alternants segments amide et éther

Les copolymères composés de segments amide et de segments éther, commercialisés sous le nom de PEBAX par la société Arkema, sont des polymères de types élastomères thermoplastiques. Ces polymères alternent des segments de polyamide, de structure cristalline, rigide, apportant une résistance mécanique et des segments plus souples de polyether notamment utiles pour des applications de séparation de gaz [124] (cf. Figure 1.23). Plus la longueur de la chaîne polyether est importante et meilleure est la perméabilité du CO<sub>2</sub> à travers le matériau [125].

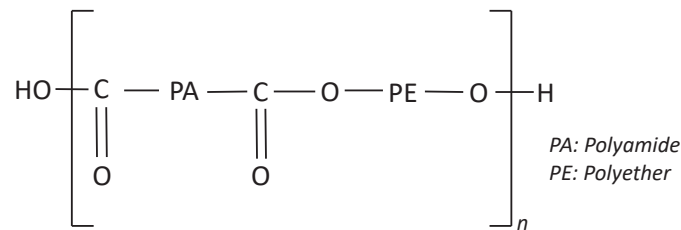


FIGURE 1.23 – Structure chimique du PEBAX

### 1.3.5 Les résines échangeuses d'ions

Les membranes Nafion, aussi appelées membranes échangeuses d'ions perfluorés sulfoniques, sont développées à la fin des années 60 par Dupont de Nemours. Elles font partie des membranes dites fonctionnelles, c'est-à-dire des membranes modifiées en surface par l'incorporation de charges particulières. Cette caractéristique leur permet d'avoir une plus grande perméabilité par rapport aux membranes conventionnelles pour des séparations de type nanofiltration par exemple [82]. De part cette capacité d'échange d'ions, on les retrouve aussi beaucoup dans les systèmes de piles à combustible pour effectuer l'échange de proton H<sup>+</sup> [126].

D'un point de vue structurel, les membranes Nafion sont formées d'un squelette principal de PTFE comportant des groupes d'éthers perfluorovinylés terminés par un groupe fonctionnel sulfonate ou carboxylate (cf. Figure 1.24) [127]. C'est l'ion hydrogène du groupement SO<sub>3</sub>H qui est mobilisé lors de la présence d'eau, permettant ainsi un échange de proton. Cette fonction ionique peut être modifiée si nécessaire lors de l'élaboration du polymère avec l'ion d'un sel tel que l'ion sodium (Na<sup>+</sup>) par exemple [126].

Dans leur formule chimique (cf. Figure 1.24), la valeur de  $x$  peut varier pour obtenir différentes capacités d'échange. Leur excellente résistance chimique, mais aussi thermique et mécanique font partie des propriétés reconnues pour ce type de membrane [127].

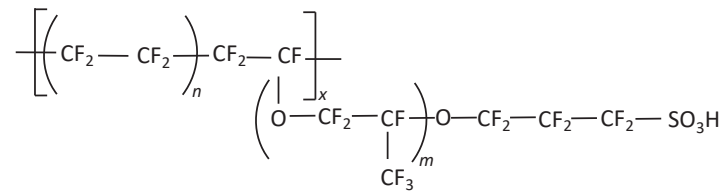


FIGURE 1.24 – Structure chimique du Nafion

Dans leur agencement, les espèces ioniques interchangeables s'associent entre elles pour former des clusters ioniques, distribués aléatoirement au sein de la matrice polymère [128]. La conséquence de cette interaction ionique est l'existence d'une morphologie de micro phases avec deux types de compartiments antagonistes [126] (cf. Figure 1.25) :

- une partie hydrophobe liée aux chaînes fluorocarbonées du polymère ;
- une partie hydrophile liée aux groupes fonctionnels ioniques, où la majorité de l'échange ionique a lieu et dans laquelle on retrouve l'eau et les contre-ions.

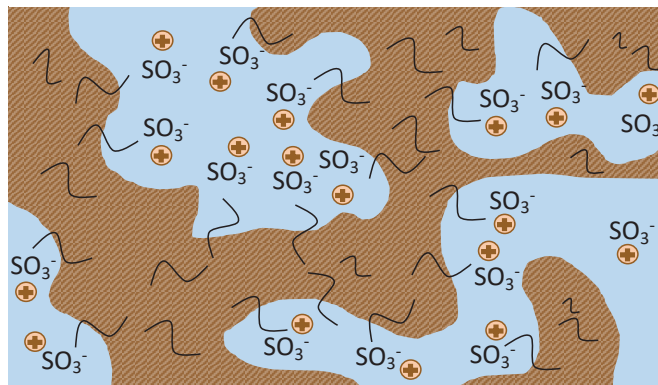


FIGURE 1.25 – Structure d'une membrane de type Nafion avec les chaînes hydrophobes (zones marrons) et des clusters ioniques hydrophiles (zones bleues)

L'existence des clusters hydrophiles est à l'origine de la bonne rigidité de la membrane, les chaînes hydrophobes étant la partie mobile du polymère. Plus la proportion de clusters est grande et meilleure est la résistance mécanique de la membrane [126]. Du fait de cet agencement structurel en micro phases, ces membranes sont complexes et plusieurs modèles sont proposés afin de décrire la manière dont les groupes ioniques s'agrègent dans le polymère. Les détails sur l'arrangement de la matière dans les clusters, leurs tailles et leurs connexions diffèrent d'une théorie à une autre [127]. Le squelette principal de la membrane étant hydrophobe, l'eau liquide reste en surface. Les clusters permettent à la membrane de s'imprégner d'eau, cette humidification s'accompagnant normalement d'une déformation de la membrane par une augmentation de son volume [129]. Cependant, plus la résistance mécanique de la membrane est élevée, meilleures sont sa tenue et sa résistance à l'adsorption d'eau. Les groupements fonctionnels facilitent le transport des ions à travers la membrane [130]. Enfin, au contact de l'eau liquide à sa surface, les groupements sulfoniques, initialement présents dans la structure interne de la membrane, changent progressivement de position et se retrouvent également en surface. Ceci a pour conséquence la création d'une nouvelle surface plus hydrophile [129].



## 1.4 Conclusion et objectifs de la thèse

Ce chapitre bibliographique décrit tout d'abord la complexité de la cristallisation ainsi que les différentes notions associées. Les phénomènes rencontrés au cours du processus sont multiples et les paramètres opératoires pouvant affecter la qualité des cristaux produits sont nombreux. La robustesse et la simplicité du réacteur agité justifient sa grande utilisation à l'échelle industrielle. Cependant, les conditions de mélange ne sont pas systématiquement bien maîtrisées : des hétérogénéités peuvent apparaître à l'échelle du micro, du méso et du macromélange. Pour y remédier, les technologies alternatives proposent une réduction de volume afin de limiter ces disparités locales et améliorer l'efficacité du micromélange, paramètre particulièrement critique pour la précipitation. Parmi les technologies alternatives proposées on retrouve : les microréacteurs, les systèmes microfluidiques ainsi que les procédés membranaires.

Les modes de fonctionnement des procédés membranaires appliqués à la cristallisation sont très diversifiés. La sursaturation peut-être générée par évaporation du solvant (DM, PV), par refroidissement, par ajout d'un antisolvant ou d'un réactif. C'est ce dernier mode de fonctionnement qui est étudié ici. La majorité des matériaux membranaires étudiés à ce jour, pour la mise en œuvre de la cristallisation membranaire sont des matériaux poreux, dont les limitations en termes de bouchage des pores sont rapportées à plusieurs reprises dans la littérature. L'utilisation de matériaux membranaires denses permettrait de s'affranchir du colmatage interne mais le risque de colmatage de surface ne peut être exclu. Le développement du procédé repose ainsi sur un enjeu scientifique majeur : contrôler les mécanismes de cristallisation et leur localisation sur un système fonctionnant en continu.

Ainsi, une compréhension approfondie des phénomènes et des interactions mises en jeu est primordiale afin de limiter tout risque de colmatage. Ceci implique la compréhension des paramètres influençant la localisation de la cristallisation : dans la membrane, à sa surface ou dans la solution. La liste des paramètres pouvant avoir un impact potentiel sur la localisation de la cristallisation ainsi que les caractéristiques spécifiques du produit est longue. Afin de les restreindre et de n'étudier que les interactions membranes/cristaux, la première partie des travaux se concentre sur des expériences réalisées en statique. Les matériaux pré-sélectionnés pour cette étude sont des polymères denses commercialement disponibles. Cette première étape a donc un objectif double : apporter une meilleure compréhension des phénomènes intervenant et sélectionner les matériaux les plus appropriés au système considéré en vue d'une utilisation dans un système dynamique.

## Chapitre 2

# Cristallisation membranaire en conditions statiques

Ce chapitre de thèse présente les résultats obtenus lors des études réalisées en conditions statiques. L'objectif est d'apporter une compréhension plus fine des phénomènes rencontrés lors de l'utilisation de matériaux membranaires denses pour la cristallisation. Plus précisément, l'intérêt principal de cette tâche est de comprendre où, quand, comment et pourquoi la cristallisation a lieu : à la surface de la membrane, dans la membrane ou dans la solution.

Le carbonate de baryum,  $\text{BaCO}_3$ , est le composé modèle sélectionné car :

- les cinétiques de nucléation et de croissance des cristaux sont bien connues et référencées dans la littérature [131];
- il ne présente qu'une seule phase polymorphe [132];
- il peut être généré à partir d'un système gaz-liquide (G-L) ou liquide-liquide (L-L);
- il est un composé solide d'intérêt industriel, notamment utilisé en tant qu'agent contrastant [133].

Différents polymères denses commercialement disponibles sont sélectionnés en fonction de leurs propriétés initiales ; propriétés susceptibles d'avoir un impact sur la localisation de la cristallisation. Les propriétés des matériaux (perméabilité, facteur de friction), les propriétés de surface (énergie de surface, rugosité) ainsi que l'épaisseur de la membrane sont étudiées. Afin de comparer les différents matériaux polymères entre eux, une même épaisseur de membrane est sélectionnée. La forme chimique des espèces réactives, et plus particulièrement celle du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ), ainsi que le transfert compétitif avec les autres composants du système (l'eau) sont analysés par comparaison des résultats obtenus en système G-L et L-L. L'ensemble des analyses a pour but d'apporter des explications qualitatives, l'aspect quantitatif sera abordé plus tard, lors des études faites en système dynamique. Plusieurs techniques analytiques sont utilisées :

- la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude de la forme et de la nature des cristaux précipités;
- le tensiomètre à goutte, les essais mécaniques et le potentiel Zêta pour l'analyse de l'évolution des propriétés des membranes avant et après les expériences.

## 2.1 Matériels et Méthodes

### 2.1.1 Les réactifs

Le composé modèle sélectionné est le carbonate de baryum  $\text{BaCO}_3$ . Dans le cas d'un système G-L, la phase gaz est le dioxyde de carbone, apporté pour une bouteille de gaz (Air Liquide, pureté 98 %) et la phase liquide est une solution de baryum, disponible sous sa forme ionique  $\text{Ba}^{2+}$  par dissolution de l'hydroxyde de baryum octahydraté  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, pureté  $\geq 98.0$  %, n° CAS : 12230-71-6) dans l'eau déminéralisée. Pour un système L-L, l'une des phases liquides est une solution de baryum, préparée par dissolution du  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , tandis que l'autre est une solution de carbonate préparée à partir de carbonate de sodium anhydre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, pureté  $\geq 99.0$  %, n° CAS : 497-19-8) dissous dans de l'eau déminéralisée.

### 2.1.2 Les membranes denses

Le Tableau 2.1 reporte la liste des polymères étudiés ainsi que les propriétés intéressantes pour cette étude. Les matériaux dit hydrophobes correspondent à des matériaux présentant une faible énergie de surface et un angle de contact élevé avec une solution aqueuse (supérieur à  $90^\circ$ ) ; tandis que les matériaux hydrophiles ont une forte énergie de surface et un faible angle de contact. La structure du polymère, caoutchouteux ou vitreux, nous renseigne sur la mobilité des chaînes polymères tandis que la perméabilité permet d'évaluer la capacité du matériau polymère à être traversé par un soluté spécifique, ici le  $\text{CO}_2$ .

Les matériaux sélectionnés permettent de balayer l'ensemble des propriétés susceptibles d'avoir une influence sur l'emplacement de la cristallisation. Afin de permettre la comparaison des matériaux entre eux, les expérimentations sont réalisées sur une membrane de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur. L'influence de l'épaisseur de la membrane est étudiée sur l'acétate de cellulose (AC) ; 3 épaisseurs sont comparées : 35, 50 et  $100 \mu\text{m}$ .

Les membranes utilisées sont des membranes denses planes disponibles commercialement. Les films de polydiméthylsiloxane (PDMS), d'éthylène propylène fluoré (FEP) et d'AC sont fournis par GoodFellow ; les membranes Nafion par Ion Power Inc. et le film de Teflon® AF2400 par Biogénéral. Les films de PEBAX sont produits au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy.

TABLEAU 2.1 – Liste des propriétés des matériaux membranaires testés

Polymère	Épaisseurs choisies	Hydrophobicité	Etat physique à 20°C (T <sub>g</sub> )	Perméabilité CO <sub>2</sub> (Barrer)	Perméabilité H <sub>2</sub> O (Barrer)	Contrainte à la rupture (MPa) Allongement (%)
AC	35, 50 et 100 µm	Hydrophile	Vitreux (190°C [114])	23 <sup>(a)</sup>	5 333 - 6 667 <sup>(a)</sup>	12 - 110 MPa <sup>(a)</sup> (-)
Nafion	50 µm	Hydrophile	Vitreux (100-120°C [134])	4,75 (sèche) [135] 319 (humide) [136]	60 (sèche) [137]	32 MPa (50 % HR) 225 - 310 % <sup>(c)</sup>
PEBAX	50 µm	Hydrophile	Caoutchouteux (- 50°C [138])	(-)	(-)	(-)
Teflon AF2400	≈ 40 µm (0.0016")	Hydrophobe	Vitreux (240°C [139])	3 127 [6]	4 026 <sup>(b)</sup>	26,4 <sup>+</sup> / - 1,9 MPa <sup>(b)</sup> 7,9 <sup>+</sup> / - 2,3 % <sup>(b)</sup>
FEP	50 µm	Hydrophobe	Vitreux (80°C [140])	13 <sup>(a)</sup>	17 <sup>(a)</sup>	14 - 30 MPa <sup>(a)</sup> 150 - 300 % <sup>(a)</sup>
PDMS	50 µm	Hydrophobe	Caoutchouteux (> -125°C [120])	2 652 [6]	42 667 <sup>(a)</sup>	6,5 MPa <sup>(a)</sup> 200 - 800 % <sup>(a)</sup>

1 Barrer =  $7,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3(\text{NTP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

<sup>(a)</sup> Données fournisseur (GoodFellow)

<sup>(b)</sup> Données fournisseur (Biogeneral)

<sup>(c)</sup> Données fournisseur (Ion Power Inc.)

## 2.1.3 Montages expérimentaux

### 2.1.3.1 Cellule de diffusion

Seules les interactions matériaux polymères-cristaux sont étudiées. Ainsi, d'éliminer l'influence de l'hydrodynamique, les expériences sont réalisées dans une cellule de diffusion spécialement conçue pour l'étude et assimilable à une cellule de Franz (cf. Figure 2.1). Deux compartiments cylindriques sont agencés horizontalement, la membrane est placée entre eux et l'ensemble est maintenu via un système de serrage par vis. Cette configuration permet de s'affranchir du dépôt par sédimentation des cristaux à la surface de la membrane. Le volume utile de chaque compartiment est de 10 mL. Les membranes sont découpées à l'emporte pièce et le diamètre utile de la membrane placée entre les deux compartiments est de 20 mm, soit une surface de contact de 3,14 cm<sup>2</sup>.

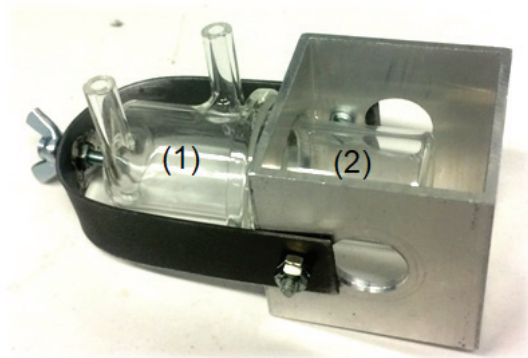


FIGURE 2.1 – Photo de la cellule de diffusion et numérotation des compartiments

### 2.1.3.2 Système gaz-liquide (G-L)

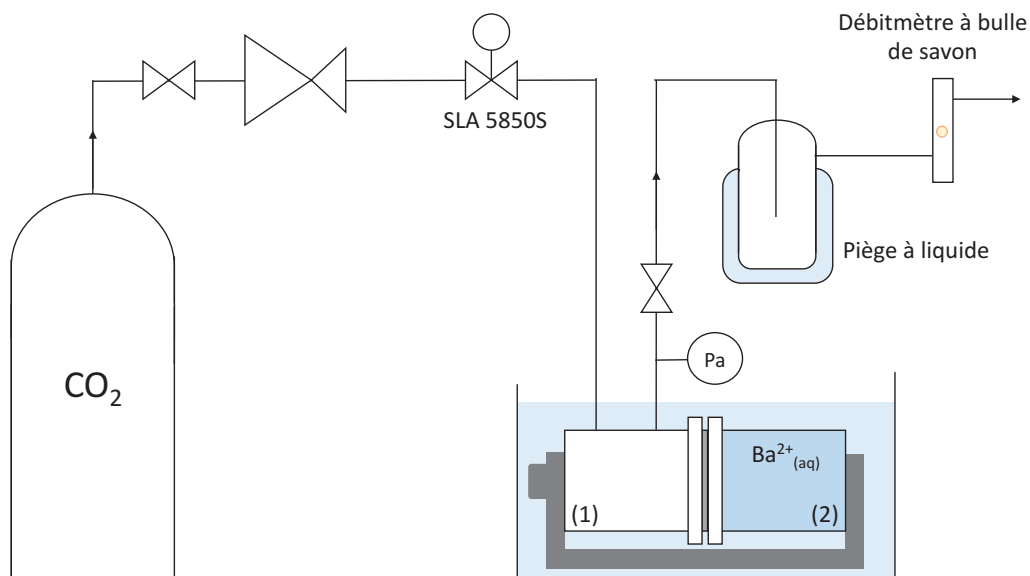


FIGURE 2.2 – Schéma du montage expérimental G-L

Le compartiment de droite, noté (2) (cf. Figure 2.2) et qui ne possède pas de ports, est rempli en premier avec une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum. La membrane est ensuite placée sur le compartiment rempli et le compartiment de gauche, noté (1) est installé. L'ensemble est maintenu par la vis de serrage puis le tout est placé à l'horizontal dans un bain thermostaté avant que le compartiment de gauche, noté (1) (cf. Figure 2.2), ne soit connecté au circuit de gaz.

Le débit de  $\text{CO}_2$  gaz est fixé et contrôlé par un débitmètre thermique massique (Brooks, SLA 5850S). Une légère surpression (30 mbar) est maintenue dans le compartiment gazeux grâce à une vanne de réglage fin placée en sortie gaz après un capteur de pression (LEO 2, 0-30 bar, Keller). Le flux de gaz passe ensuite dans un piège à liquide (pour collecter l'eau provenant du compartiment (2) et ayant traversé la membrane) avant d'être évacué dans une hotte.

Un débitmètre à bulle de savon permet de mesurer le débit de  $\text{CO}_2$  en entrée, grâce à un système de by-pass, et en sortie (après le piège à liquide). L'expérience débute au moment où le débit de gaz commence à traverser le compartiment de la cellule et pour une durée de 2 h. Ce temps d'expérience, fixé lors de la réalisation d'études préliminaires, est suffisant pour obtenir une masse de cristaux quantifiable par pesée pour les matériaux présentant un colmatage de surface apparent.

### 2.1.3.3 Système liquide-liquide (L-L)

Le protocole d'installation est quasi identique à l'étude du système G-L. Le compartiment (2), sans ports, est rempli avec une solution d'hydroxyde de baryum puis la membrane est placée et le compartiment (1) est installé. Le compartiment (1) est ensuite rempli d'une solution de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Une fois le compartiment plein, les ports sont bouchés hermétiquement et le montage est placé dans un bain thermostaté pour une durée de 2h.

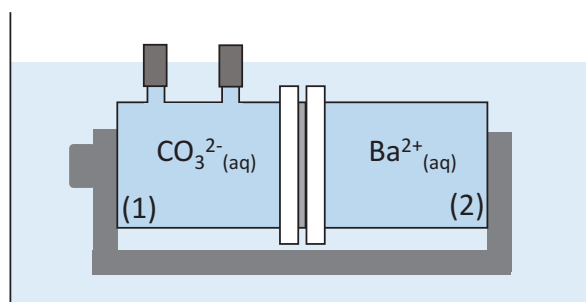


FIGURE 2.3 – Schéma du montage expérimental L-L

### 2.1.4 Modes opératoires

Les Tableaux 2.2, 2.3 et 2.4 présentent les différentes étapes du protocole opératoire mis en place pour le système G-L et pour le système L-L.

TABLEAU 2.2 – Récapitulatif des étapes réalisées durant le protocole opératoire des expériences statiques (Préparation de l'expérience)

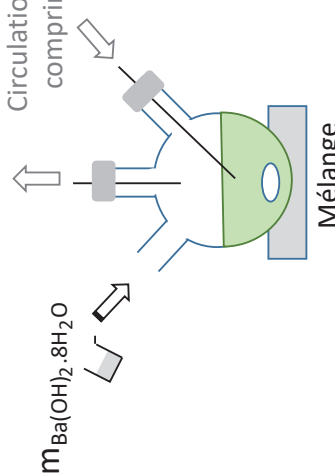
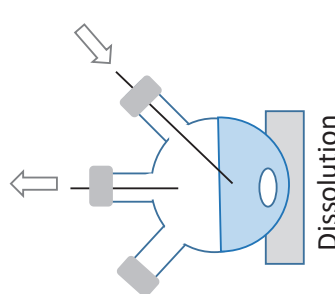
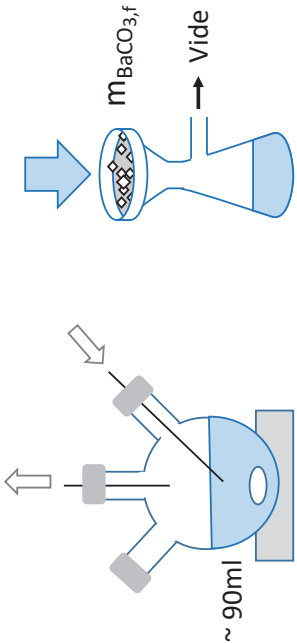
Étape	Système G-L	Système L-L
<p align="center"><b>Préparation de l'expérience</b></p>	<p>1) Séchage des membranes et des filtres : au moins 24 h , à température ambiante dans un dessiccateur avec silice. La silice utilisée dans le dessiccateur est régulièrement régénérée dans une étuve à 120°C pendant 2 à 4 h.</p> <p>2) Pesées des membranes et filtres secs (Balance Mettler AM100 - précision 0,1mg.)</p> <p>2bis) Trempage des membranes pendant 1 h dans de l'eau distillée, dans le cas où l'étude doit être réalisée sur une membrane humidifiée</p> <p>3) Préparation de la solution de baryum : bullage à l'air comprimé de 100 mL d'eau distillée dans un tricol pendant 30 min. Ajout de la masse d'hydroxyde de baryum pesée, <math>m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} : 1 \text{ g}</math> en système G-L et 0,25 g pour le système L-L. Le détail sur le choix de ce protocole est donné en Annexe B.1. Les concentrations choisies en système L-L sont telles que les pH soient de 12 dans les deux compartiments, afin de limiter le transfert des ions <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> et <math>\text{HO}^-</math>.</p>	<p>4) Préparation de la solution de carbonate : dissolution d'environ exactement 150 g de carbonate de sodium, <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>, anhydre dans 100 mL d'eau distillée pendant 30 min.</p>
	<p>Parallèlement à l'étape n°3, le débit consigne en <math>\text{CO}_2</math> est fixé (Brooks SLA 5850S), puis les cellules assemblées, une surpression de 30 mbar est appliquée, et le débit est mesuré au débitmètre à bulle de savon.</p>	<p>4) Préparation de la solution de carbonate : dissolution d'environ exactement 150 g de carbonate de sodium, <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>, anhydre dans 100 mL d'eau distillée pendant 30 min.</p>
	<p align="center">  </p>	<p align="center">  </p>
	<p>4) Parallèlement à l'étape n°3, le débit consigne en <math>\text{CO}_2</math> est fixé (Brooks SLA 5850S), puis les cellules assemblées, une surpression de 30 mbar est appliquée, et le débit est mesuré au débitmètre à bulle de savon.</p>	<p>4) Préparation de la solution de carbonate : dissolution d'environ exactement 150 g de carbonate de sodium, <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>, anhydre dans 100 mL d'eau distillée pendant 30 min.</p>

TABLEAU 2.3 – Récapitulatif des étapes réalisées durant le protocole opératoire des expériences statiques (Assemblage du montage)

Étape	Système G-L	Système L-L
<p><b>Assemblage du système expérimental</b></p>	<p>5) Prélèvement d'environ 10 mL (seringue) de la solution de baryum puis filtration (filtre seringue en cellulose régénérée (RC), non stérile, pores 0,45 µm, diamètre 25 mm, Clearline).</p> <p>6) Transfert de la solution filtrée dans le compartiment (2). Une fois le compartiment rempli au maximum, la membrane est déposée le plus rapidement possible. L'excès de solution, introduit pour assurer le remplissage complet du compartiment, est évacué par les bords et ne vient en aucun cas sur la surface de la membrane en contact avec le gaz ou avec la deuxième phase liquide.</p> <div data-bbox="662 1064 997 1556" style="text-align: center;"> </div> <p>5) Filtration + 6) Transfert compartiment 2</p> <p>7) Placement du compartiment (1). La cellule assemblée est installée dans le bain thermostaté à 20°C. Démarrage du chronomètre lorsque le gaz en mis en circulation dans le compartiment (1).</p>	<p>7) Prélèvement d'environ 10 mL de la solution en carbonate puis filtration (filtre seringue en cellulose régénérée (RC), non stérile, pores 0,45 µm, diamètre 25 mm, Clearline). Transfert du filtrat dans le compartiment (1). La cellule assemblée est mise dans le bain thermostaté à 20°C. Lancement du chronomètre.</p> <div data-bbox="758 638 1436 996" style="text-align: center;"> </div>



TABLEAU 2.4 – Récapitulatif des étapes réalisées durant le protocole opératoire des expériences statiques (Déroutement et arrêt de l'expérience)

Étape	Système G-L	Système L-L
<p><b>Déroutement de l'expérience</b></p>	<p>8) L'expérience dure 2 h. Parallèlement, le restant de la solution en baryum (environ 90 mL) est filtré afin de récupérer les cristaux formés en solution lors de sa préparation. Le filtre est pesé après séchage. Il est alors possible de déterminer, par bilan molaire, la concentration exacte en hydroxyde de baryum dissous dans la solution (cf. Tableau 2.5).</p>  <p>8) Filtration</p>	<p>8) L'expérience dure 2 h. Parallèlement, le restant de la solution en baryum (environ 90 mL) est filtré afin de récupérer les cristaux formés en solution lors de sa préparation. Le filtre est pesé après séchage. Il est alors possible de déterminer, par bilan molaire, la concentration exacte en hydroxyde de baryum dissous dans la solution (cf. Tableau 2.5).</p>
<p><b>Arrêt de l'expérience après 2 h</b></p>	<p>8bis) Mesure du débit en CO<sub>2</sub> sortant toutes les 30 min au débitmètre à bulle de savon.</p> <p>9) Démontrage de la cellule puis récupération de la membrane. Filtration de la phase liquide du compartiment (2) avec un filtre démontable (esters de cellulose, pores 1,2 μm, diamètre 25 mm, RAWP02500, Merck Millipore), l'objectif est de récupérer un maximum de cristaux formés dans la solution durant l'expérience.</p> <p>10) Séchage des membranes, des filtres et des cellules vidées pendant 2 jours minimum dans un dessiccateur.</p> <p>11) Bullage de CO<sub>2</sub> dans le filtrat récupéré du compartiment 2 pour précipiter le baryum restant en solution. Séchage de la suspension obtenue sous hotte pendant la nuit. Séchage du solide dans un dessiccateur. Cette dernière étape permet de faire un bilan molaire global sur l'espèce baryum et de valider le bon déroulement de l'expérience (i.e peu de pertes).</p>	<p>9) Filtration de la solution contenue dans le compartiment (1). Démontage puis récupération de la membrane. Filtration de la phase liquide du compartiment (2).</p>

Le Tableau 2.5 récapitule l'ensemble des données expérimentales obtenues suite à l'ensemble des pesées effectuées lors du protocole opératoire décrit dans les trois tableaux précédent.

TABEAU 2.5 – Données expérimentales estimées avec les pesées effectuées lors des expériences en conditions statiques

$C_{Ba^{2+},in}$	Concentration initiale de la solution en baryum	$[mol.m^{-3}]$
------------------	---	----------------

$$C_{Ba^{2+},in} = \frac{\frac{m_{Ba(OH)_2.8H_2O}}{M_{Ba(OH)_2.8H_2O}} - \frac{m_{BaCO_3,f}}{M_{BaCO_3}}}{V_L} \quad (2.1)$$

$m_{Ba(OH)_2.8H_2O}$	Masse de $Ba(OH)_2.8H_2O$ dissous	[g]
$m_{BaCO_3,f}$	Masse de $BaCO_3$ récupérée lors de la filtration	[g]
$M_{Ba(OH)_2.8H_2O}$	Masse molaire de $Ba(OH)_2.8H_2O$	$[315,48 g.mol^{-1}]$
$M_{BaCO_3}$	Masse molaire de $BaCO_3$	$[197,34 g.mol^{-1}]$
$V_L$	Volume d'eau	$[m^3]$

$m_{BaCO_3,MD}$	Masse de cristaux récupérée sur la membrane dense (MD)	[mg]
-----------------	--	------

$$m_{BaCO_3,MD} = m_{MD,f} - m_{MD,i} \quad (2.2)$$

$m_{MD,f}$	Masse de la membrane sèche après l'expérience	[mg]
$m_{MD,i}$	Masse de la membrane sèche avant l'expérience	[mg]

$m_{BaCO_3,cell_2}$	Masse de cristaux produite dans le compartiment (2)	[mg]
---------------------	---	------

$$m_{BaCO_3,cell_2} = m_{BaCO_3,cell_{2,v}} + m_{BaCO_3,f_2} \quad (2.3)$$

$m_{BaCO_3,f_2}$	Masse de $BaCO_3$ sur filtre	[mg]
$m_{BaCO_3,cell_{2,v}}$	Masse de $BaCO_3$ dans le compartiment (2) vidé et séché	[mg]

Pour le système L-L, le même calcul est effectué dans le compartiment (1) pour connaître la masse totale de cristaux produits dans ce compartiment,  $m_{BaCO_3,cell_1}$ .

## 2.1.5 Analyses

### 2.1.5.1 Température de transition vitreuse ( $T_g$ )

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour la détermination de la  $T_g$  des membranes natives. Cette donnée caractérise le passage de la phase amorphe d'un matériau d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Pour une température inférieure à la  $T_g$ , seuls les mouvements de vibration des motifs répétitifs de la chaîne polymère autour d'une position initiale sont possibles : le polymère est dur et cassant. Pour une température proche de la  $T_g$ , le matériau amorphe devient souple car les liaisons faibles ont été cassées mais l'enchevêtrement des molécules est tel que le matériau s'écoule lentement. Le passage à cette température ne correspond donc ni à un changement d'état ni à un changement de structure mais à une augmentation de la facilité et de la vitesse des mouvements moléculaires. La connaissance de ce paramètre permet de savoir si la phase amorphe du polymère constituant la membrane est sous un état souple (caoutchouteux) ou rigide (vitreux) à température et à pression opératoire.

Un échantillon d'environ 5 mg est préparé en découpant plusieurs disques à l'emporte pièce (4,5 mm) qui sont ensuite empilés les uns sur les autres dans le creuset de mesure de l'appareil. L'enceinte de mesure de l'appareil (DSC Q200, TA Instruments) est sous atmosphère contrôlée par balayage d'azote à  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Suite à plusieurs essais, le programme suivant, en mode DSC standard, a été validé et appliqué à l'ensemble des membranes natives :

- 1<sup>er</sup> cycle de chauffe de  $50^\circ\text{C}$  à  $220^\circ\text{C}$  (rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ),
- cycle de refroidissement de  $220^\circ\text{C}$  à  $-80^\circ\text{C}$  (rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ),
- 2<sup>ème</sup> cycle de chauffe de  $-80^\circ\text{C}$  à  $220^\circ\text{C}$  (rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Le premier cycle de chauffe permet d'effacer "l'historique" de préparation de la membrane afin d'avoir en deuxième cycle de chauffe un thermogramme exempt de tous pics parasites.

### 2.1.5.2 Angle de contact et tension de surface

L'angle de contact et la tension de surface sont mesurés à l'aide d'un tensiomètre à goutte pendante (DSA, Krüss). L'intérêt de cette mesure réside dans la connaissance du degré d'hydrophobicité des membranes sélectionnées avant et après utilisation.

Avant la mesure, un séchage de la membrane est nécessaire, en la plaçant dans un dessiccateur pendant au minimum une journée. Si de l'eau reste en profondeur, celle-ci va interagir avec la goutte d'eau déposée, ce qui aura pour effet de l'étaler. Une fois la goutte posée sur le matériau, la mesure de l'angle de contact est effectuée le plus rapidement possible afin de limiter le phénomène de pénétration du liquide dans le matériau.

La technique employée (goutte posée) fait intervenir la loi de Young dans la détermination de la tension de surface du matériau  $\gamma_{SG}$  :

$$\gamma_{LG} \cos \alpha = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (2.4)$$

$\gamma_{SG}$	Énergie interfaciale entre le solide et le gaz	$[\text{N.m}^{-1}]$
$\gamma_{LG}$	Énergie interfaciale entre le liquide et le gaz	$[\text{N.m}^{-1}]$
$\gamma_{SL}$	Énergie interfaciale entre le liquide et le solide	$[\text{N.m}^{-1}]$
$\alpha$	Angle de contact à l'interface liquide solide	$[\text{rad}]$

L'équation 2.4 nécessite la détermination d'une inconnue :  $\gamma_{SL}$ . La méthode FORKES, permet de lever cette indétermination en utilisant deux liquides de mesure. Le choix des liquides de mesure s'est porté sur le couple le plus couramment employé : l'eau (liquide polaire) et le diiodométhane (liquide apolaire). Afin de limiter l'influence de la rugosité spécifique de la membrane [141], les mesures sont répétées au minimum avec trois gouttes par liquide de mesure à divers endroits de la surface.

### 2.1.5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage (MEB) est utilisée pour avoir à la fois un aperçu de la surface des membranes et un aperçu du faciès des cristaux produits à la surface de la membrane et/ou dans la cellule de diffusion. Les images sont prises avec un microscope FEI Quanta 250 FEG au Centre Technologique des Microstructure (CTμ) de Lyon. Cette technologie d'imagerie peut être couplée à la spectroscopie à rayons X et à dispersion d'énergie (EDS). La nature des éléments présents à la surface de la membrane et donc la composition chimique de la surface peuvent être déterminés.

### 2.1.5.4 Résistance mécanique

Compte tenu de la faible épaisseur des membranes, l'appareil INSTRON® ElectroPuls™ E10000 est utilisé en mode traction. La résistance de l'échantillon à son allongement est mesurée. L'analyse s'arrête à la rupture de la membrane.

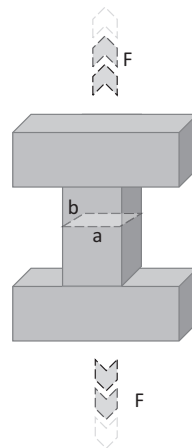


FIGURE 2.4 – Forme éprouvette de l'échantillon pour les essais mécaniques

Les échantillons sont découpés en forme d'éprouvette (cf. Figure 2.4) pour limiter le risque de rupture du matériau, au niveau des pinces de traction, et permettre l'apparition d'une rupture centrée. Sur l'ensemble des analyses menées, les échantillons ont des longueurs comprises entre 3 et 20 mm et des diamètres compris entre 2 et 10 mm. Les comparaisons entre matériaux de même nature, utilisés avant et après cristallisation membranaire, sont réalisées sur des échantillons de géométrie la plus similaire possible. La géométrie de l'échantillon peut en effet avoir un impact sur les données mécaniques calculées du matériau [142] (cf. Annexe B.3). Une fois l'échantillon découpé à la forme souhaitée, ce dernier est positionné dans l'appareil, entre les deux pinces de maintien.

La vitesse de traction est unique pour un même matériau du fait de son influence sur les analyses (cf. Annexe B.3). Pour les matériaux peu étirables (AC et Teflon AF2400) cette vitesse est fixée à  $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  alors que pour les matériaux très extensibles (PDMS, Nafion, PEBA), la vitesse est réglée à  $40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'essai se déroule jusqu'à la rupture complète (dès que possible) de l'échantillon.

Les données brutes sont utilisées pour tracer des courbes représentant la contrainte imposée,  $\sigma$  (MPa), en fonction de l'allongement relatif,  $\epsilon_{\%}$  (%). La contrainte est calculée à partir du rapport de la force mesurée (N) sur la section initiale,  $\Omega_{\text{in}}$  ( $\text{m}^2$ ), où s'applique cette force :

$$\sigma = \frac{\text{Force}}{\Omega_{\text{in}}} \quad (2.5)$$

Pour un échantillon mis sous forme d'éprouvette, la section initiale sollicitée par la force exercée est située au milieu de l'échantillon, là où la surface est minimale (cf. Figure 2.4). Ainsi, avec les références données à la Figure 2.4, on a :

$$\Omega_{\text{in}} = a \times b \quad (2.6)$$

Le calcul de l'allongement relatif se fait par l'équation 2.7, connaissant la longueur finale  $L$  et la longueur initiale  $L_{\text{in}}$  de l'échantillon :

$$\epsilon_{\%} = 100 * \frac{L - L_{\text{in}}}{L} \quad (2.7)$$

### 2.1.5.5 Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudres

Les cristaux produits sont analysés par Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudres au moyen d'un diffractomètre D8 Advanced. Les mesures sont effectuées à L'Institut des Sciences Analytiques (ISA) de l'Université Lyon 1 (UCBL). Cette technique analytique consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon de poudre tout en faisant tourner ce dernier dans la chambre de diffraction. L'orientation (angle) et l'intensité des rayons diffractés sont mesurées par le détecteur de l'appareil. Le diffractogramme obtenu est caractéristique de l'espèce cristalline analysée.

### 2.1.5.6 Potentiel Zêta

Les charges présentes sur une surface conductrice créent une distribution spatiale des ions situés à son voisinage. Cette répartition ionique peut être décrite par [143] :

- Le modèle de la double couche. La couche à même la surface, aussi appelée couche dense ou couche de Stern, est considérée comme fixe. Les ions à proximité y sont liés et non mobiles. La deuxième couche est constituée d'ions mobiles plus ou moins retenus par la première, aussi appelée couche diffuse. La délimitation des deux couches est définie par le plan de cisaillement.
- Le modèle de la triple couche. La couche de Stern est divisée en deux sous-couches : la sous-couche Helmholtz interne, ne contenant aucune charge, et celle externe (cf. Figure 2.5). Cette division supplémentaire est utilisée lorsque certains ions viennent s'adsorber en surface, dans la couche interne d'Helmholtz [143].

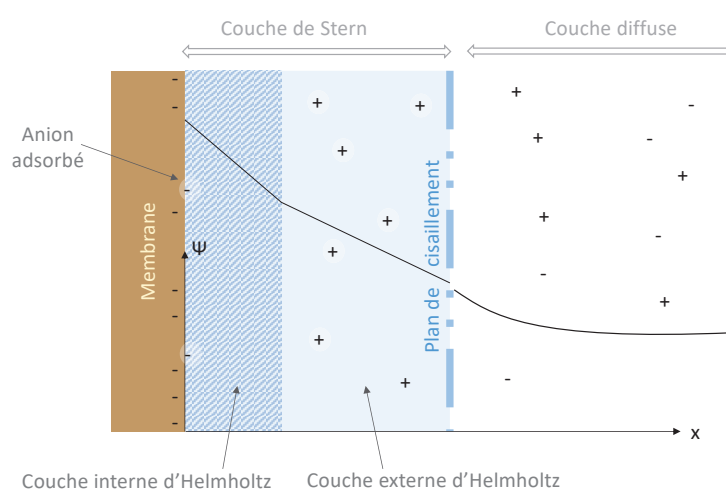


FIGURE 2.5 – Répartition électrique, modèle de la triple couche

Le potentiel zêta correspond à la différence de potentiel électrique créée entre le plan de cisaillement et le cœur de la couche diffuse. Une solution chargée circule tangentielle-ment à la surface active au moyen d'une force mécanique. Un gradient de pression hydrostatique est appliqué au travers d'un capillaire d'écoulement (espace alloué dans la cellule de mesure) formé par deux surfaces du matériau à étudier mises en regard. Dans la couche stagnante de Stern, aucun profil hydrodynamique n'est supposé être créé. La couche diffuse est entraînée par le mouvement du liquide et est donc cisailée lors de son passage créant ainsi une différence de potentiel entre l'entrée et la sortie du capillaire : c'est le potentiel zêta.

Un appareil d'Anton-Parr, SurPASS Electro-kinetic Analyzer, équipé d'une cellule dite "adjustable Gap Cell" (longueur de 20 mm, largeur de 10 mm) est employée pour mesurer le potentiel zêta des membranes planes. Les mesures sont réalisées à température ambiante et en utilisant une solution de KCl à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (pH = 8,64). L'écart entre les deux surfaces d'analyse est ajusté autour de 100  $\mu\text{m}$ , qui est la valeur préconisée par le fabricant pour un écoulement de type laminaire dans le capillaire. La pression fixée est de 500 mbar. La détermination du potentiel selon la méthode développée par Fairbrother-Mastin (FM) est utilisée pour l'ensemble des membranes à l'exception de la membrane Nafion pour laquelle la méthode de Helmholt-Smoluchowski (HS) est plus adaptée [143].

## 2.1.6 Exploitation des résultats

### 2.1.6.1 Calculs théoriques

La masse théorique de cristaux pouvant être récupérés en fin d'expérience, après 2 h, est calculée de deux manières différentes, selon le type de limitation rencontré :

- Si le transfert est l'étape limitante, cas des matériaux faiblement perméables (AC, FEP, Nafion), peu de cristaux sont produits et une très grande quantité de baryum est encore disponible après 2 h. Dans ce cas, la perméabilité de la membrane au CO<sub>2</sub> est considérée dans le calcul du bilan de matière ;
- Si la cinétique est l'étape limitante, cas des matériaux fortement perméables (Teflon AF2400 et PDMS), beaucoup de cristaux sont formés et il reste très peu de baryum disponible en solution. Dans ce cas, c'est la concentration en baryum qui est considérée dans le bilan de matière.

#### a) Masse théorique - limitation du transfert de matière

Selon la première loi de Fick, équation 1.14, en considérant les hypothèses associées, le flux de CO<sub>2</sub> traversant la membrane est défini par :

$$J_{\text{CO}_2} = -S_m \frac{P_{\text{perm,CO}_2}}{e} (P_{\text{CO}_2,\text{L}} - P_{\text{CO}_2,\text{G}}) \quad (2.8)$$

$J_{\text{CO}_2}$	Flux de CO <sub>2</sub> traversant la membrane	[mol.s <sup>-1</sup> ]
$S_m$	Surface active de la membrane	[3,14 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> ]
$P_{\text{perm,CO}_2}$	Perméabilité au CO <sub>2</sub> (cf. Tableau 2.1)	[m <sup>3</sup> .m.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> ]
$P_{\text{CO}_2,\text{L}}$	Pression partielle en CO <sub>2</sub> côté liquide	[Pa]
$P_{\text{CO}_2,\text{G}}$	Pression partielle en CO <sub>2</sub> côté gaz	[Pa]

La pression partielle en CO<sub>2</sub> côté gaz correspond à la pression absolue appliquée dans ce même compartiment (1,03 bar). La pression partielle côté liquide est calculée et supposée à l'équilibre thermodynamique de solubilité du BaCO<sub>3</sub>.

La quantité théorique d'ions carbonate,  $C_{\text{CO}_3^{2-},\text{eq}}$ , pouvant être présente en solution est à l'équilibre avec la concentration de baryum,  $C_{\text{Ba}^{2+}}$ . En toute rigueur, la concentration du baryum dans la phase liquide,  $C_{\text{Ba}^{2+}}$ , diminue avec la formation du BaCO<sub>3</sub>. La quantité  $C_{\text{CO}_3^{2-},\text{eq}}$  est donc fonction du temps. Lorsque la limitation est liée à la diffusion, la concentration résiduelle de baryum à la fin de l'expérience est relativement élevée par rapport à celle initialement présente : la variation de  $C_{\text{Ba}^{2+}}$  entre le début et la fin de l'expérience est supposée négligeable. Ainsi,  $C_{\text{CO}_3^{2-},\text{eq}}$  est estimé à partir de la concentration initiale de la solution en baryum préparée  $C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}$  :

$$C_{\text{CO}_3^{2-},\text{eq}} = \frac{K_{\text{SBaCO}_3}}{C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}} \quad (2.9)$$

$C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}$	Concentration initiale de baryum (cf. Tableau 2.5)	[mol.m <sup>-3</sup> ]
$K_{\text{SBaCO}_3}$	Constante de solubilité du BaCO <sub>3</sub> (20°C) [133]	[2,58 10 <sup>-3</sup> ]
$C_{\text{CO}_3^{2-},\text{eq}}$	Concentration de l'ion carbonate à l'équilibre de solubilité	[mol.m <sup>-3</sup> ]

Le pH initial d'une solution d'hydroxyde de baryum à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  est de 12,6. Le pH étant supérieur à 12,3, le  $\text{CO}_2$  transféré en solution est donc majoritairement sous sa forme carbonate,  $\text{CO}_3^{2-}$ . De plus, la réaction de précipitation du  $\text{BaCO}_3$  est supposée très rapide : les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont directement consommés par le baryum. Ainsi, sans accumulation du  $\text{CO}_2$  dissous le pH est supposé invariant. La forme  $\text{CO}_3^{2-}$  est donc prédominante. Finalement, la pression partielle côté liquide est :

$$P_{\text{CO}_2,\text{L}} = C_{\text{CO}_3^{2-},\text{eq}} \times H_{\text{CO}_2,\text{cp}} \quad (2.10)$$

$$H_{\text{CO}_2,\text{cp}} \quad \text{Constante de Henry (cf. Annexe A.2)} \quad [\text{Pa.mol}^{-1}_{\text{CO}_2} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{H}_2\text{O}}]$$

À  $20^\circ\text{C}$ , la constante de Henry est de  $2\,484,51 \text{ Pa.mol}^{-1}_{\text{CO}_2} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{H}_2\text{O}}$ . En réalité, les valeurs de  $P_{\text{CO}_2,\text{L}}$  sont très faibles par rapport à  $P_{\text{CO}_2,\text{G}}$ . Par exemple, pour une concentration initiale théorique de baryum de  $31,7 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $P_{\text{CO}_2,\text{L}}$  est de  $2,02 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$ . Ainsi, l'équation 2.8 peut être simplifiée :

$$J_{\text{CO}_2} = S_m \frac{P_{\text{erm,CO}_2}}{e} P_{\text{CO}_2,\text{G}} \quad (2.11)$$

Finalement, la masse théorique de cristaux attendue après 2 h d'expérience ( $t_{\text{exp}}$ ), en cas d'une limitation liée au transfert de matière au travers de la membrane, est :

$$\begin{aligned} m_{\text{BaCO}_3,\text{théo1}} &= J_{\text{CO}_2} \times t_{\text{exp}} \times M_{\text{BaCO}_3} \\ m_{\text{BaCO}_3,\text{théo1}} &= S_m \frac{P_{\text{erm,CO}_2}}{e} P_{\text{CO}_2,\text{G}} \times t_{\text{exp}} \times M_{\text{BaCO}_3} \end{aligned} \quad (2.12)$$

### b) Masse théorique - limitation chimique

Dans le cas où la perméabilité au  $\text{CO}_2$  de la membrane est très grande, la masse théorique calculée selon l'équation 2.12 est largement surestimée par rapport à la quantité maximale  $m_{\text{BaCO}_3,\text{théo2}}$  qu'il est possible d'obtenir. La quantité  $m_{\text{BaCO}_3,\text{théo2}}$  est alors calculée en supposant l'absence de la membrane et en considérant que l'équilibre de solubilité est atteint entre le gaz et la solution à la fin d'essai :

$$\begin{aligned} m_{\text{BaCO}_3,\text{théo2}} &= (C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}} - C_{\text{Ba}^{2+},\text{eq}}) \times V_L \times M_{\text{BaCO}_3} \\ m_{\text{BaCO}_3,\text{théo2}} &= \left( C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}} - \frac{K_{\text{SBaCO}_3}}{C_{\text{CO}_3^{2-},\text{max}}} \right) \times V_L \times M_{\text{BaCO}_3} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Avec une constante de Henry égale à  $2\,484,51 \text{ Pa.mol}^{-1}_{\text{CO}_2} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{H}_2\text{O}}$  et une pression absolue de 1,03 bar côté gaz, la concentration maximale des ions carbonate est de  $41,46 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Du fait de l'effet base forte des ions hydroxydes, le pH est supposé constant. Ainsi,  $\text{CO}_3^{2-}$  est toujours l'espèce prédominante. Si le pH est inférieur à 12,3, alors la concentration des



ions carbonate est surestimée. Dans ce cas, il faudrait prendre en compte les différentes formes ioniques du CO<sub>2</sub> dissous (cf. Figure B.1 en Annexe B.1). En réalité, le BaCO<sub>3</sub> étant extrêmement peu soluble ( $K_{S_{BaCO_3}}$  de l'ordre de 10<sup>-3</sup>), le terme  $\frac{K_{S_{BaCO_3}}}{C_{CO_3^{2-},max}}$  est de l'ordre de 10<sup>-5</sup> et a donc peu d'influence sur le calcul de  $m_{BaCO_3,theo2}$ . L'équation 2.13 peut donc être simplifiée :

$$m_{BaCO_3,theo2} = C_{Ba^{2+},in} \times V_L \times M_{BaCO_3} \quad (2.14)$$

### 2.1.6.2 Estimation des erreurs expérimentales

#### a) Calcul de $C_{Ba^{2+},in}$

La concentration initiale de baryum dans la solution est calculée à partir des masses mesurées lors de la préparation de la solution. Cette concentration étant reprise dans le calcul des quantités théoriques de cristaux pouvant être produites,  $m_{BaCO_3,theo2}$ , nous avons donc cherché à estimer l'erreur relative. Le détail et les données utilisées pour ce calcul sont fournis en Annexe B.4. L'incertitude relative sur la concentration estimée de baryum est de :

$$\frac{\Delta C_{Ba^{2+},in}}{C_{Ba^{2+},in}} = 3,55 \cdot 10^{-3} \quad (2.15)$$

Avec une concentration moyenne de baryum estimée à 29,9 mol.m<sup>-3</sup> sur les 54 expériences réalisées, l'erreur relative est de l'ordre de 0,1 mol.m<sup>-3</sup>.

#### b) Masses de BaCO<sub>3</sub> récupérées

L'analyse de l'erreur relative expérimentale est faite en considérant trois matériaux conduisant à des répartitions de masses de cristaux formés très différentes : l'AC 50 µm, le Nafion et le Teflon AF2400. Le Tableau 2.6 présente les résultats obtenus sur ces séries d'expériences (cf. Annexe B.4 pour l'exploitation détaillée).

TABLEAU 2.6 – Répétabilité des essais en statiques sur les masses de cristaux récupérées

		AC	Nafion	Teflon AF2400
Membrane	Masse (mg)	2,52 +/- 0,18	6,36 +/- 0,85	0,11 +/- 0,05
	% <sub>err</sub> (%)	7	13	47
Cellule liq.	Masse (mg)	1,75 +/- 0,38	5,08 +/- 1,26	45,49 +/- 1,82
	% <sub>err</sub> (%)	11	25	4

Les manipulations sont répétables : les écarts de masses entre chaque série de manipulation sont relativement faibles (<2 mg). Cependant, l'écart relatif peut être plus au moins important en fonction de la quantité de cristaux formés. Ainsi, les écarts relatifs sont à prendre au cas par cas et sont utiles pour comparer les différentes séries de manipulations entre elles et pour appréhender si la variation de masse observée est significative.

## 2.2 Résultats expérimentaux

### 2.2.1 Propriétés des membranes natives

#### 2.2.1.1 État du polymère

Les mesures de température de transition vitreuse  $T_g$  effectuées sur les membranes natives sont reportées dans le Tableau 2.7.

Le thermogramme du deuxième cycle de chauffe du PDMS présente un seul pic endothermique à  $-50^\circ\text{C}$  correspondant à la fusion des régions cristallines créés dans la matrice du polymère durant le cycle de refroidissement. Ce phénomène serait notamment à l'origine de la température de fragilité du matériau, c'est-à-dire la température à partir de laquelle un impact sur le matériau induit une fissure ( $-75^\circ\text{C}$  [144]). Le thermogramme du cycle de refroidissement présente effectivement un pic exothermique vers  $-65^\circ\text{C}$  confirmant l'apparition du phénomène de cristallisation. En théorie, cette cristallisation peut être évitée si la vitesse de refroidissement est supérieure à la vitesse de cristallisation [145]. Ces résultats sont cohérents avec les données du fournisseur qui spécifient que le matériau ne peut être utilisé à une température inférieure à  $-70^\circ\text{C}/-50^\circ\text{C}$ . La limite de température de l'appareil de DSC étant de  $-80^\circ\text{C}$ , il n'a pas été possible de mesurer la température de  $T_g$  du PDMS. La littérature rapporte que la  $T_g$  du PDMS **linéaire** est de  $-125^\circ\text{C}$  [120]. Il est donc possible de délimiter la  $T_g$  du PDMS utilisé dans notre étude, entre  $-80^\circ\text{C}$  et  $-125^\circ\text{C}$ . Ainsi, malgré le processus de réticulation permettant l'élaboration de la membrane de PDMS, les pontages entre chaînes macromoléculaires restent limitées. Les chaînes conservent une grande mobilité, bien plus importante que dans le cas des polymères thermodurcissables [146].

TABLEAU 2.7 – Températures de transition vitreuses des membranes natives

Matériau	$T_g$ théorique ( $^\circ\text{C}$ )	$T_g$ expérimentale ( $^\circ\text{C}$ )	État du polymère à $20^\circ\text{C}$
AC	190 [114]	133	Vitreux
FEP	80 [140]	68	Vitreux
Nafion	100 - 120 [134]	115	Vitreux
PDMS	$-125[120] < T_g < -80$	(-)*	Caoutchouteux
PEBAX	- 50 [138]	- $55^\circ\text{C}$	Caoutchouteux
Teflon AF2400	240 [139]	(-)*	Vitreux

(\*) Non mesurable car hors limite de l'appareil

La limite haute de température de fonctionnement de l'appareil de mesure, égale à  $220^\circ\text{C}$ , n'a pas permis d'effectuer les mesures sur le Teflon AF2400.

Le cycle de refroidissement du PEBAX présente deux pics exothermiques démontrant les cristallisations successives des deux blocs le constituant : une première à  $161^\circ\text{C}$  correspondant à celle du bloc rigide en polyamide et la seconde à  $-8^\circ\text{C}$  correspondant à celle

du bloc mou en polyéther. Lors du cycle de chauffe, les fusions des deux phases cristallines se sont produites respectivement à 19°C (polyéther) puis à 203°C (polyamide). Ainsi, à température ambiante (20°C), la phase rigide polyamide est sous sa température de fusion alors que la phase ductile, polyéther, existe au-dessus de sa température de fusion [125]. De plus lors du deuxième cycle de chauffe, une relaxation est observée vers -55°C. Ce phénomène est attribué à la relaxation du bloc ductile polyéther [138]. Sa température est définie comme étant la température de transition vitreuse du matériau [138].

Le FEP présente une  $T_g$  de 68°C. Ce résultat est cohérent avec la littérature [140]. Ainsi, à 20°C (i.e. température opératoire des expériences en conditions statiques), le matériau est rigide.

Le deuxième cycle de chauffe du Nafion présente un pic endothermique autour de 115°C dû aux réarrangements des clusters ioniques, aussi appelé transition « ordre-désordre » des domaines ioniques [134]. Cette température est désignée comme étant la  $T_g$  du matériau. Les clusters ioniques étant à la base de la rigidité de la membrane, la relaxation induit alors une mobilité de la chaîne. La température d'apparition du pic endothermique est fonction de la nature de l'ion interchangeable et du degré d'hydratation de la membrane. En effet, plus le degré d'hydratation est important et plus la  $T_g$  diminue car l'eau peut avoir un effet de plastification sur le degré de mobilité de la chaîne [147]. Ici, la  $T_g$  du matériau se situe dans la gamme rapportée dans la littérature [134].

Enfin, la  $T_g$  de l'AC est mesurée à 133°C. Cette valeur est bien plus faible que celle reportée dans la littérature : 190°C [114] pour une membrane d'AC présentant un degré de substitution de 3. L'explication de cette différence notable vient de la grande dépendance de la  $T_g$ , à la formulation employée lors de la préparation de la membrane. En effet, l'utilisation d'additifs a un fort impact sur la  $T_g$ . Cela peut expliquer la valeur plus faible obtenue dans notre étude que celle de l'AC pure [114].

### 2.2.1.2 Tension de surface et angle de contact

Les mesures de tension de surface sont reportées dans le Tableau 2.8.

Les mesures effectuées montrent une distinction nette, conformément à ce qui était attendu, entre les matériaux hydrophobes et les matériaux hydrophiles tant au niveau de la mesure de l'angle de contact que de la mesure de la tension de surface. Les matériaux hydrophobes (FEB, PDMS et Teflon AF2400) présentent des angles de contact supérieurs à 90° et des tensions de surface de l'ordre de 10-20 mN.m<sup>-1</sup>, tandis que les matériaux hydrophiles (AC, PEBAX) ont des angles de contact inférieurs à 90° et des tensions de surface supérieures à 50 mN.m<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature : 112-117,5° [120] et 14,1 mN.m<sup>-1</sup> [148] pour le PDMS, 45,9 mN.m<sup>-1</sup> [120] pour l'AC ou encore 105° et 15,6 mN.m<sup>-1</sup> pour le Teflon AF2400 (données constructeur).

Le Nafion est à distinguer des autres matériaux compte tenu de sa composition (cf. Paragraphe 1.3.5). Référencé dans la littérature comme un matériau hydrophile, les mesures de tension de surface effectuées correspondent ici à celles d'un matériau hydrophobe. Néanmoins, il s'agit d'une mesure de surface qui n'est représentative que d'une partie du matériau à un instant particulier (matériau à l'air libre, sec). Le Nafion possède deux

TABLEAU 2.8 – Angle de contact et tension de surface des membranes natives

Matériau polymère	Angle de contact avec l'eau (°)	Tension de surface (mN.m <sup>-1</sup> )	Hydrophobicité
PEBAX	70,99 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 7,04	50,04 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 4,29	Hydrophile
AC 50 µm	60,51 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,86	50,55 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,33	Hydrophile
AC 35 µm	67,64 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 3,44	46,65 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 3,84	Hydrophile
AC 100 µm	77,63 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 3,97	45,97 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 3,44	Hydrophile
Nafion	94,81 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,33	22,68 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 2,27	(-)
FEP	107,71 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,90	16,61 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,41	Hydrophobe
PDMS	116,29 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,29	15,82 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,78	Hydrophobe
Teflon AF2400	113,40 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 3,01	10,90 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 2,81	Hydrophobe

types de chaînes polymères aux comportements antagonistes : un squelette principal de polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec des groupes d'éthers perfluorovinyles présentant un caractère hydrophobe et des groupes fonctionnel sulfonates (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ayant un caractère hydrophile [127]. Dans leur agencement initial, les clusters sont distribués aléatoirement à l'intérieur de la matrice polymère et la surface de la membrane est recouverte des groupements hydrophobes, d'où le fort angle de contact initial [128, 149]. Les clusters vont permettre au polymère d'adsorber de l'humidité et de gonfler. Au fur et à mesure de l'adsorption de l'eau, certains groupements ioniques vont venir à la surface de la membrane modifiant alors la tension de surface du matériau, qui aura tendance à évoluer vers celle d'un matériau hydrophile [149]. C'est la raison pour laquelle le Nafion est considéré comme un matériau hydrophile dans la littérature.

### 2.2.1.3 Résistance mécanique

Les résultats obtenus sur les matériaux natifs sont reportés dans le Tableau 2.9 et sont comparés aux données transmises par le fabricant.

Les résistances à la rupture et l'allongement sur les matériaux natifs sont du même ordre de grandeur que les données fournies par les fabricants. Un écart significatif est néanmoins à noter concernant la valeur de la résistance à la rupture du Teflon AF2400 et du Nafion. La différence observée avec le Teflon AF2400 pourrait s'expliquer par la forte dépendance des mesures à la géométrie de l'échantillon : longueur et diamètre (voir Annexe B.3). Les résultats peuvent radicalement différer suite à une faible variation de ce paramètre. L'écart observé entre les résultats expérimentaux et ceux du fabricant, pour le Nafion, pourrait être lié à l'humidité relative du matériau.

TABLEAU 2.9 – Allongement et résistance à la rupture des matériaux polymère natifs

Matériau	Résistance à la rupture (MPa)		Allongement à la rupture (%)	
	Expérience	Littérature	Expérience	Littérature
AC	52 <sup>+/-</sup> 6	12 - 110 <sup>(a)</sup>	17 ± 2	15 - 50 <sup>(a)</sup>
FEP	10 <sup>+/-</sup> 1	14 - 30 <sup>(a)</sup>	110 ± 19	150 - 300 <sup>(a)</sup>
Nafion	13 <sup>+/-</sup> 2	32 (50 % HR) <sup>(c)</sup>	85 ± 6	225 - 310 <sup>(c)</sup>
PDMS	4 <sup>+/-</sup> 0	6,5 <sup>(a)</sup>	405	200 - 800 <sup>(a)</sup>
PEBAX	2	N.R.	174	N.R.
Teflon AF2400	48 <sup>+/-</sup> 3	26,4 <sup>+/-</sup> 1,9 <sup>(b)</sup>	10 <sup>+/-</sup> 1	7,9 <sup>+/-</sup> 2,3 <sup>(b)</sup>

(a) Données fournisseur (GoodFellow)

(b) Données fournisseur (Biogeneral)

(c) Données fournisseur (Ion Power Inc.)

Au regard des valeurs mesurées et de l'allure des courbes obtenues (cf. Figure 2.6) lors des essais, les matériaux polymères peuvent être classés en trois catégories :

- Les matériaux dits cassants, tel que l'AC et le Teflon AF2400. Ces matériaux présentent un faible allongement et une forte résistance à la rupture. À noter que les mesures effectuées sur ces matériaux montrent l'établissement d'un plateau, appelé aussi décrochement, aux alentours de la transition élastique/plastique.
- Les matériaux élastiques, ou matériaux caoutchouteux (PDMS, PEBAX), présentent une très faible résistance à la rupture et un fort allongement.
- Les matériaux intermédiaires sont des matériaux rigides mais non cassants avec un allongement raisonnable et une résistance à la rupture moyenne (Nafion et FEP).

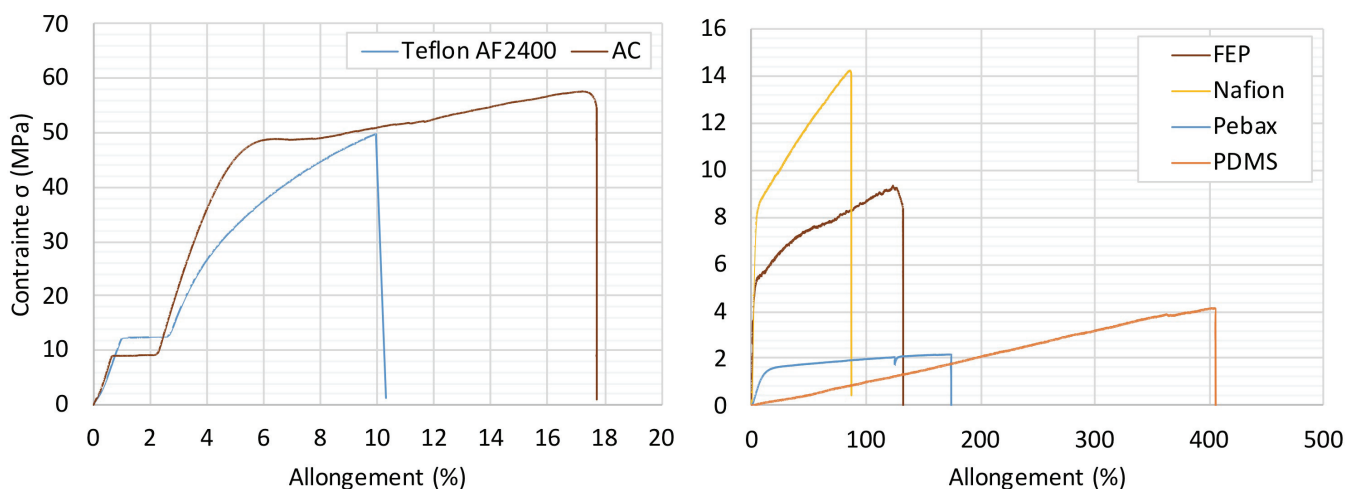


FIGURE 2.6 – Cas des matériaux cassants (gauche) et cas des matériaux intermédiaires/élastiques (droite)

## 2.2.2 Expériences de cristallisation membranaire

Les essais sont conduits avec la cellule de diffusion configurée pour fonctionner en système G-L ou en système L-L et suivant les modes opératoires décrits au paragraphe 2.1.4. L'influence de divers paramètres opératoires et propriétés de membranes sont étudiés.

### 2.2.2.1 Influence du débit en CO<sub>2</sub>

L'objectif est de vérifier que toutes les expériences sont réalisées dans des conditions où l'étape limitante est uniquement le transfert de matière à travers la membrane. Cette étude est réalisée sur un système G-L.

Pour cela différents débits de CO<sub>2</sub> sont comparés : 10, 30, 60 et 120 mL.min<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus avec les membranes en AC, Nafion, PDMS et Teflon AF2400 sont reportés dans le Tableau 2.10. Les masses indiquées correspondent à la quantité totale de cristaux produits au cours de l'expérience, soit la somme de la masse formée sur la membrane et de celle produite dans le compartiment (2) de la cellule de diffusion. Toutes les expériences sont menées avec des membranes ayant une même épaisseur de 50 µm.

La membrane PEBAX a dû être éliminée de la liste car elle s'est délitée très rapidement au contact de la phase liquide. Ainsi, son utilité est restreinte à des systèmes de type G-G, avec notamment des applications aux séparations gazeuses [124, 125].

TABLEAU 2.10 – Comparaison de la quantité de cristaux formés en fonction du débit de CO<sub>2</sub> pour un temps d'expérience de 2h

Matériau	Débit de gaz		
	30 mL.min <sup>-1</sup>	60 mL.min <sup>-1</sup>	120 mL.min <sup>-1</sup>
AC	5,1 mg <sup>+</sup> /– 1,8	2,7 mg <sup>+</sup> /– 0,4	3,8 mg <sup>+</sup> /– 0,9
Nafion	11,7 mg <sup>+</sup> /– 1,0	-	12,2 mg <sup>+</sup> /– 1,3
PDMS	45,9 mg <sup>+</sup> /– 3,4	51,9 mg <sup>+</sup> /– 5,0	49,1 mg <sup>+</sup> /– 1,9
Teflon AF2400	45,6 mg <sup>+</sup> /– 1,9	-	48,9 mg <sup>+</sup> /– 1,2

Pour une membrane donnée, les quantités de cristaux formés sont quasiment identiques quel que soit le débit de CO<sub>2</sub> utilisé. Sur la gamme de débit de CO<sub>2</sub> testée, ce dernier n'a aucune influence.

Le CO<sub>2</sub> a donc bien le temps nécessaire pour venir s'absorber dans la membrane, sans limitation cinétique liée à la vitesse de balayage du gaz. Cette observation n'est pas totalement vérifiée pour la membrane en AC : les variations de masses sont à la limite des erreurs expérimentales. Les variations de masses observées d'un débit à l'autre sont fonction de la rapidité du colmatage. Les résultats sur ce matériau ne sont pas significatifs.

### 2.2.2.2 Influence de la nature du polymère

#### a) État du polymère

Cette étude est uniquement menée sur le PDMS et le Teflon AF2400. Ces matériaux sont tous deux hydrophobes et diffèrent seulement par leur état à la température opératoire : caoutchouteux pour le PDMS, vitreux pour le Teflon AF2400. Le FEP est également à son état vitreux à la température opératoire mais a une perméabilité trop éloignée du PDMS pour être retenu dans cette étude. Les résultats sur la répartition des cristaux produits au cours de l'expérience sont reportés dans le Tableau 2.11.

TABLEAU 2.11 – Comparaison de la quantité de cristaux formés en fonction de l'état du polymère

Quantité de cristaux (mg)	PDMS (Caoutchouteux)	Teflon AF2400 (Vitreux)
Sur la membrane	0,28 <sup>+</sup> / - 0,21	0,11 <sup>+</sup> / - 0,05
Dans la cellule de diffusion	45,66 <sup>+</sup> / - 3,56	45,49 <sup>+</sup> / - 1,82

Il ressort que les quantités de cristaux formés à la surface de la membrane ainsi que dans la cellule de diffusion sont similaires pour les deux polymères étudiés. Dans les deux cas, l'augmentation de masse de la membrane est faible : 0,7 % pour le PDMS et 0,1 % pour le Teflon AF2400. Le phénomène d'encrassement ne semble donc pas lié à la structure du polymère. Ces observations sont contraires aux résultats rapportés par Makhloufi et al. [6]. Dans son étude, il a observé la précipitation du carbonate d'ammonium à l'intérieur d'une membrane plane en PDMS (avec un gain de masse de + 400 %) et n'a rien détecté avec une membrane plane en ETFE (polymère vitreux fluoré appartenant à la même catégorie que le Teflon). Les auteurs ont alors émis deux hypothèses :

- La nature du polymère : les chaînes polymères des matériaux caoutchouteux possèdent une grande mobilité, ce qui permettrait au réseau de volume libre de se réarranger sous l'effet du transfert de matière.
- La perméabilité du polymère au CO<sub>2</sub> et à NH<sub>3</sub>, plus élevée dans le cas du PDMS que du ETFE, serait responsable de l'emplacement de la précipitation.

Au vu des résultats obtenus dans cette étude, l'état du polymère ne semble pas avoir d'influence sur l'emplacement de la cristallisation. L'influence de ce paramètre ne peut cependant pas être généralisée, et son impact sur la localisation de la cristallisation semble dépendre des réactifs considérés. L'étude de la perméabilité fera l'objet d'une analyse détaillée dans les prochains paragraphes.

#### b) Hydrophobicité de surface du matériau

L'adhésion des cristaux à la surface de la membrane peut être mise en relation avec les caractéristiques à la fois structurale et chimique de surface du matériau [60]. L'hydrophobicité de la membrane fait partie des caractéristiques primordiales à considérer lors de l'utilisation d'une membrane poreuse pour limiter le phénomène de mouillage et de

colmatage des pores [76, 77, 78, 79, 72]. La question est de savoir si dans le cas de l'utilisation de membrane dense, cette propriété peut avoir un impact sur la localisation de la cristallisation et donc sur le colmatage de la membrane.

Pour les membranes hydrophiles (AC et Nafion), les images MEB des surfaces en contact avec la solution ont révélées la présence d'une couche de cristaux. Au contraire, pour les matériaux hydrophobes (PDMS et Teflon AF2400), le dépôt de cristaux est quasi inexistant (cf. Figure 2.7). Ces analyses qualitatives ont pu être appuyées par des mesures de tension de surface des membranes réalisées avant et après utilisation. Les membranes n'ont pas été lavées pour ces analyses. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2.12.

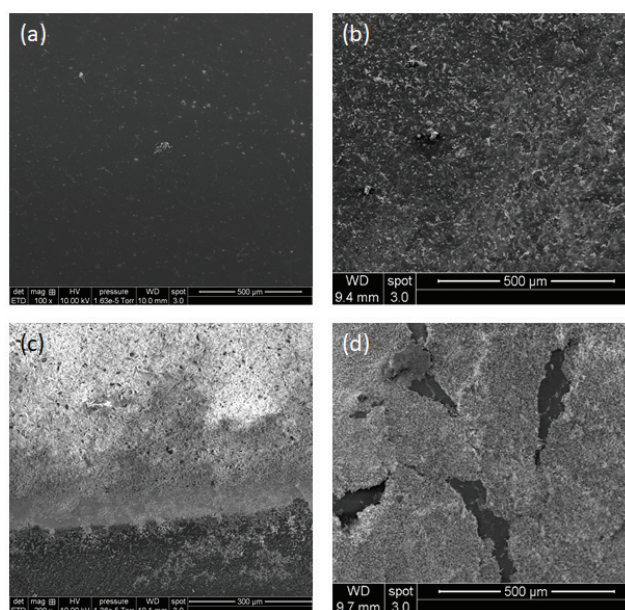


FIGURE 2.7 – Images MEB des surfaces en contact avec la phase liquide, après 2h de cristallisation membranaire statique : Teflon AF2400 (a), PDMS (b), AC (c), Nafion (d)

TABLEAU 2.12 – Angles de contact avec l'eau et tensions de surface des membranes avant et après cristallisation membranaire

	Membrane Native		Après 2h de cristallisation	
	Angle de contact avec l'eau (°)	Tension de surface (mN.m <sup>-1</sup> )	Angle de contact avec l'eau (°)	Tension de surface (mN.m <sup>-1</sup> )
AC	77,63 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 3,97	45,97 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 3,44	127,3 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 15,9	56,9 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 4,32
Nafion	94,81 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,33	22,68 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 2,27	100,9 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 14,5	51,8 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 1,32
PDMS	116,29 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,29	15,82 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,78	118,0 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 4,9	22,0 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 2,69
Teflon AF2400	113,40 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 3,01	10,90 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 2,81	114,3 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 2,2	10,80 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,41
FEP	107,71 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,90	16,61 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,41	-	-



Les mesures effectuées montrent que l'angle de contact avec l'eau n'a pas évolué dans le cas de la membrane en PDMS et pour la membrane en Teflon AF2400. Cependant, la tension de surface de la membrane en PDMS a légèrement augmenté entre le début et la fin de l'expérience; celle de la membrane en Teflon AF2400 en fin d'expérience est strictement identique à celle de la membrane native. Ce petit écart de comportement peut potentiellement s'expliquer par une différence de rugosité de surface de ces deux membranes. Cette caractéristique membranaire peut en effet jouer sur l'adhérence des cristaux à la surface d'un matériau [150]. La surface du PDMS semble plus rugueuse au toucher. Ce matériau retient plus facilement les cristaux de petite taille (cf. Figure 2.7 (b)). En revanche, la membrane en Teflon AF2400 qui présente une surface rigide et lisse, est complètement exempte de cristaux après l'expérience (cf. Figure 2.7 (a)). Une analyse de rugosité de surface des membranes aurait pu être envisagée pour venir appuyer cette hypothèse. Toutefois, la mise au point de l'analyse AFM étant assez délicate, il a été décidé de ne pas mettre en œuvre cette technique analytique pour une question de temps.

Pour la membrane Nafion et l'AC, l'angle de contact et la tension de surface ont tous deux significativement augmenté entre le début et la fin de l'expérience. En fin d'essai, les valeurs de ces deux mesures sont représentatives de la couche de cristaux en surface et non plus de la nature du matériau membranaire. Les couches de cristaux formés à la surface des membranes ne présentent pas le même aspect : celle du Nafion est légèrement craquelée alors que celle de l'AC est dense (cf. Figure 2.7 (c) et (d)). Au fur et à mesure du gonflement du Nafion avec l'eau, les chaînes polymères se réarrangent [151]. Cela a pour conséquence une modification de l'état de surface : les groupements hydrophiles viennent à la surface du matériau [151]. La tension de surface, initialement hydrophobe, adopte progressivement un caractère hydrophile. Cette modification de surface avec le temps est probablement responsable de cet aspect craquelé. Les cristaux ne sont pas aussi bien accrochés à la surface du Nafion qu'à la surface de l'AC.

Par manque d'échantillon, les mesures sur le FEP n'ont pas pu être réalisées. Ce matériau présente une couche de cristaux à sa surface, comme les membranes Nafion et en AC. Bien que ce matériau soit hydrophobe, il semble à première vue que son comportement soit similaire à celui des deux matériaux hydrophiles. Un test de lavage rapide à l'eau montre une nette différence de comportement entre les différentes membranes. La couche peut être très facilement éliminée dans le cas du FEP tandis que, pour l'AC, il est quasiment impossible de la retirer, même par un grattage intensif (voir Figure 2.8).

Ainsi, la tension de surface initiale d'une membrane dense apparaît comme un critère primordial à considérer pour limiter l'adhérence des cristaux à la surface et favoriser ainsi une croissance cristalline dans la cellule de diffusion. Plus la tension de surface initiale est basse et moins les cristaux sont retenus à la surface. Les résultats obtenus sur le matériau hydrophobe, FEP, soulignent cependant que cette conclusion est à nuancer. La prise en compte de cette propriété est nécessaire mais ne suffit pas à limiter le colmatage de surface. D'autres caractéristiques sont probablement à prendre en considération, que ce soient les propriétés du matériau ou les conditions opératoires (statiques/dynamiques).

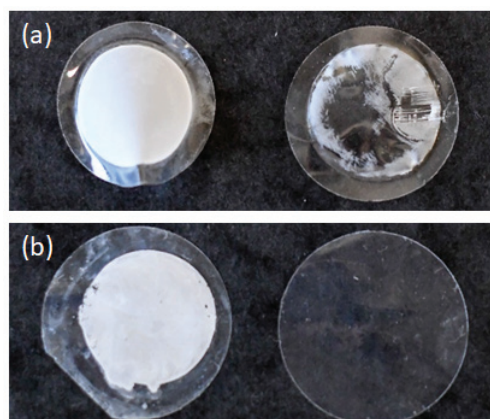


FIGURE 2.8 – Photos des membranes d'AC (a) et de FEP (b) après 2 h d'expérience (gauche) puis après lavage à l'eau (droite)

### c) Charges à la surface du matériau

Dans certain cas, le caractère hydrophobe d'une membrane ne suffit pas à limiter le colmatage. Les membranes hydrophobes peuvent se colmater du fait d'interactions électrostatiques spécifiques entre la membrane et les particules solides [152]. En ce sens la mesure du potentiel zêta est intéressante car elle permet de rendre compte de l'intensité des forces de répulsion et d'attraction d'espèces chargées avec la surface considérée. Pour les membranes, ce type d'étude est souvent utilisé pour comprendre et prédire les risques de colmatage des modules [153, 154]. Ici, la répartition des charges ioniques à proximité de la membrane pourrait influencer l'adhésion ou non des cristaux et donc le colmatage plus ou moins rapide en surface. Le Tableau 2.13 présente les mesures de potentiel zêta faites sur les membranes natives.

TABLEAU 2.13 – Potentiel zêta des membranes natives et résultats obtenus sur les colmatages de surface sur les expériences de cristallisation G-L

Membrane	Potentiel zêta (mV)	Colmatage de surface
AC	-28	Oui
PDMS	-40	Non
Teflon AF400	-43	Non
FEP	-44	Oui
Nafion	-57	Oui

Aucune tendance particulière concernant l'influence du potentiel zêta ne peut être distinguée. Il n'y pas de relation logique entre les colmatages de surface observés et le potentiel zêta initial de la membrane. Les membranes en PDMS, en Teflon AF2400 et en FEP ont des potentiels zêta sensiblement similaires et pourtant un colmatage de surface est apparu uniquement dans le cas de la membrane FEP. La membrane en AC et en Nafion ont aussi présenté un colmatage de surface significatif et pourtant les potentiels zêta des matériaux natif ne sont pas du même ordre de grandeur.

### 2.2.2.3 Influence de l'humidification initiale de la membrane

L'influence de l'humidification du matériau polymère avant l'expérience est étudiée. En effet, une membrane sèche installée dans la cellule de diffusion commence par s'humidifier lorsqu'elle entre en contact avec la solution : l'eau est le composé passant le plus vite à travers un matériau dense car c'est une petite molécule polaire (cf. Tableau 2.1). Il peut donc être intéressant d'humidifier au-préalable les membranes afin d'accélérer cette première étape de mise à l'équilibre de la membrane avec la solution (solubilisation de l'eau dans la membrane). Les essais sont réalisés avec des membranes séchées dans un dessiccateur, pendant au moins 24 h, avant l'essai et avec des membranes trempées durant 1 h dans l'eau déminéralisée juste avant le début de l'expérience. Les résultats sur la répartition des cristaux produits sont présentés sur la Figure 2.9.

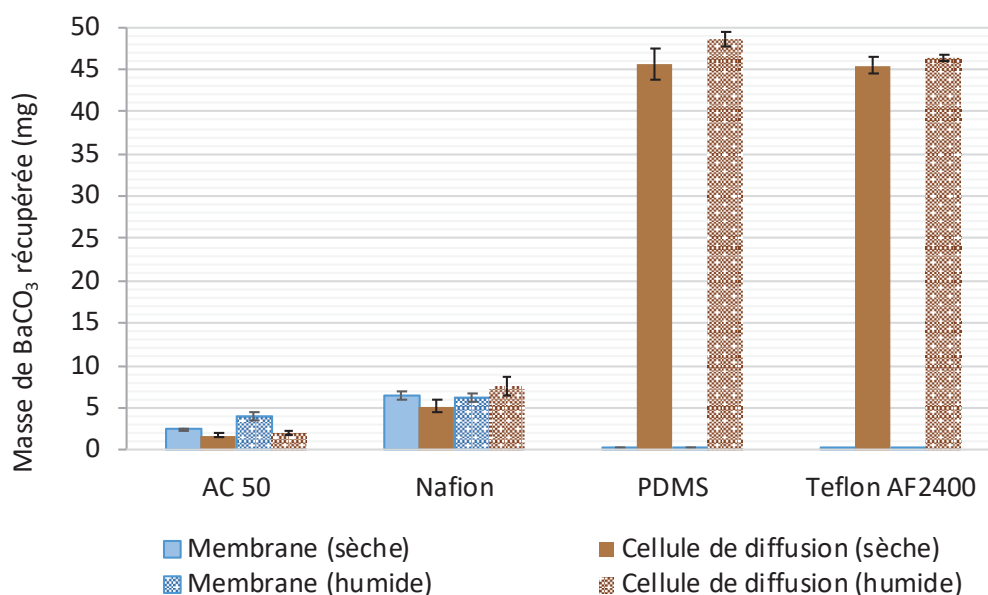


FIGURE 2.9 – Effet de l'humidification de la membrane sur la quantité de cristaux formés

Pour les membranes hydrophobes et fortement perméables (PDMS et Teflon AF2400, aucune influence significative de l'humidification de la membrane n'est observée, que ce soit dans la cellule de diffusion ou sur la membrane. Dans les deux cas, matériau humidifié ou sec, la quasi-totalité des cristaux est récupérée dans la cellule de diffusion.

Aucune influence n'est également observée avec la membrane Nafion. La légère augmentation obtenue pour la membrane humide est dans la marge d'erreur expérimentale. En effet, il semblerait que cette membrane atteigne assez vite l'équilibre avec l'humidité de l'air ambiant, une fois que les films protecteurs la recouvrant sont retirés.

Concernant la membrane en AC, qui est un matériau hydrophile, le comportement est différent du Nafion : la quantité de cristaux formés dans la cellule de diffusion est identique tandis qu'une plus grande quantité est formée sur la membrane, lorsque celle-ci est préalablement humidifiée. Le fait d'avoir éliminer le temps de mise à l'équilibre avec la phase liquide peut expliquer ces résultats. En effet, la compétition entre le  $\text{CO}_2$  et l' $\text{H}_2\text{O}$ , supprimée avec l'humidification, peut expliquer que le transfert du  $\text{CO}_2$  soit plus important dès le début de l'expérience, l'eau étant déjà à l'équilibre. En réalité, il semble qu'un autre phénomène intervienne également : la dégradation de l'AC.

En effet, la membrane d'AC est référencée par le fournisseur comme étant biodégradable. Pour vérifier l'hydrolyse de la membrane au contact de l'eau, le test suivant est mis en place : la membrane initialement pesée sèche est ensuite trempée durant 1 h ou 3 jours dans de l'eau déminéralisée, puis à nouveau séchée dans un dessiccateur (24 h) avant d'être à nouveau pesée. Les différences de poids obtenues avant et après trempage, pour différentes épaisseurs de membranes, sont présentées sur la Figure 2.10.

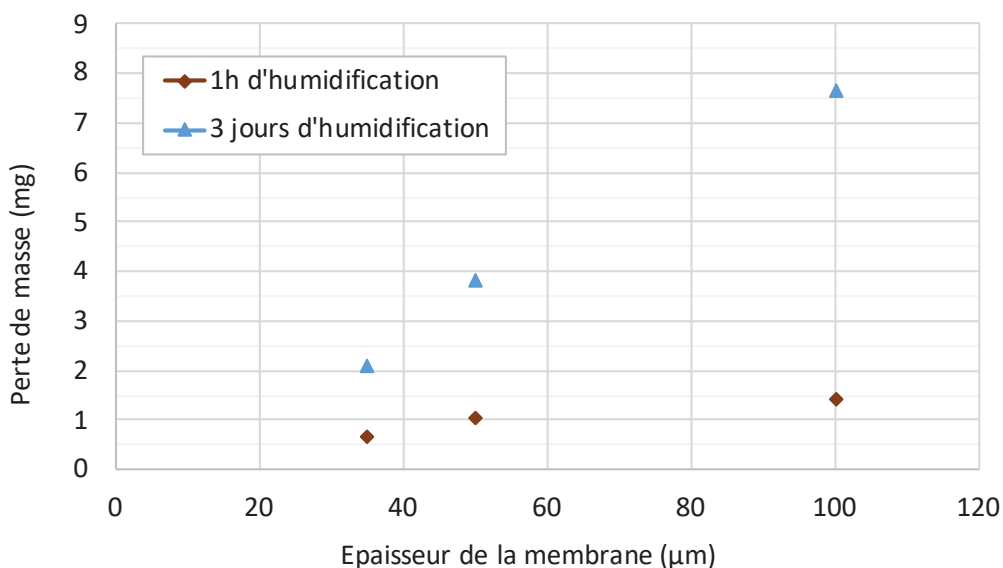


FIGURE 2.10 – Perte de masses des membranes d'AC en fonction du temps d'humidification et de l'épaisseur initiale

Ainsi, le matériau a effectivement tendance à se dégrader au contact de l'eau. Cette perte de masse augmente à mesure que le trempage est prolongé et que l'épaisseur initiale de la membrane est plus importante. La conséquence de ce phénomène sur les résultats obtenus lors des expériences menées avec l'AC humidifiée est double :

- Les volumes libres présents dans la membrane sont potentiellement plus nombreux après humidification du fait de cette perte de masse. La perméabilité du CO<sub>2</sub> est probablement augmentée.
- La masse sèche "vraie" de la membrane après l'étape d'humidification est moindre que celle mesurée avant humidification. L'accumulation de cristaux est donc sous-estimée.

La perte de masse de la membrane d'AC de 50 µm est estimée à 1 mg après 1 h de trempage (cf. Figure 2.10). Cette perte est à ajouter à l'accumulation de cristaux récupérée sur la membrane humide en fin d'expérience (4 mg de cristaux, cf. Figure 2.9. Une quantité de 2,5 mg de cristaux supplémentaires est obtenue entre l'expérience sur membrane sèche (2,5 mg) et l'expérience sur membrane humide (5 mg) avec la membrane d'AC. La marge d'erreur expérimentale, de 1mg pour ce matériau, est alors dépassée. Cependant, ce phénomène d'hydrolyse se couplant à l'humidification de la membrane, il n'est donc pas possible de mesurer l'importance de l'influence de l'humidification sur les résultats obtenus. Seul ce matériau présente cette propriété, les autres membranes sont stables.

### 2.2.2.4 Influence de l'épaisseur

L'influence de l'épaisseur est uniquement analysée sur des membranes d'AC. Trois épaisseurs de membrane sont étudiées : 35, 50 et 100  $\mu\text{m}$ . Les résultats obtenus, sur des membranes sèches et des membranes humidifiées, sont présentés sur la Figure 2.11. Seules les masses de cristaux accumulés sur les membranes sont reportées, les masses de cristaux formés en solution étant peu différentes les unes des autres.

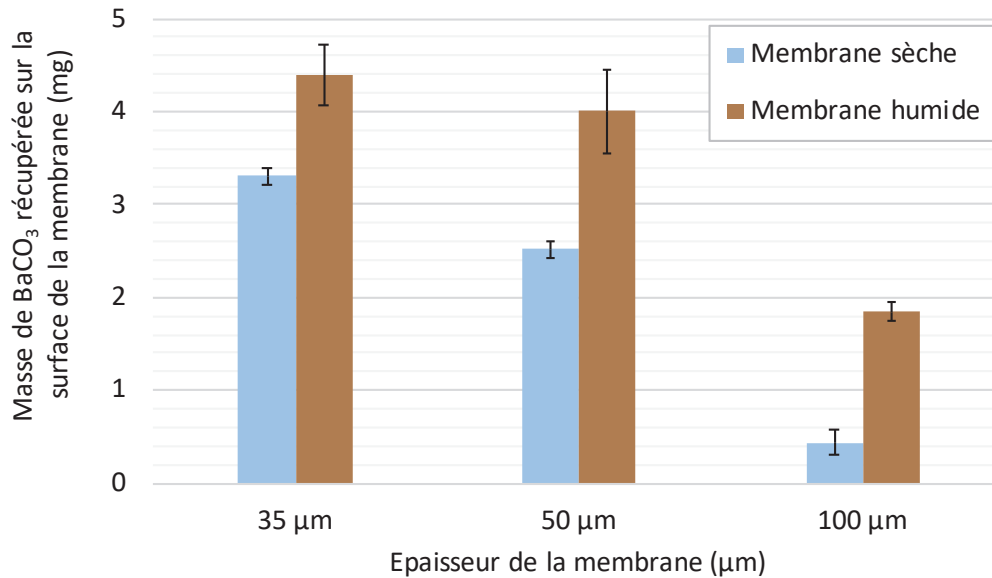


FIGURE 2.11 – Influence de l'épaisseur et de l'humidification de la membrane d'AC sur la quantité de cristaux formés à la surface

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de l'épaisseur induit une diminution de la quantité de cristaux formés sur la membrane, que celle-ci soit sèche ou préalablement humidifiée. Ces résultats sont en accord avec la théorie, puisque l'augmentation de l'épaisseur entraîne une diminution du flux de  $\text{CO}_2$  traversant la membrane.

Par ailleurs, la quantité de cristaux formés sur la membrane préalablement humidifiée est toujours supérieure à la quantité de cristaux formés sur la membrane sèche. Comme mentionné précédemment, plusieurs phénomènes pourraient expliquer cela :

- la mise à l'équilibre est plus lente si l'épaisseur est plus grande. Le temps d'humidification devient plus long et la compétition entre les deux transferts ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ ) dure plus longtemps. Moins de cristaux peuvent alors être produits durant les 2 h de l'essai lorsque la membrane est initialement sèche ;
- la dégradation de la membrane lors du trempage dans de l'eau, induit une augmentation des volumes libres disponibles dans la membrane et donc un meilleur transfert de  $\text{CO}_2$  au travers de la membrane.

Ainsi, l'épaisseur a un impact sur la quantité de cristaux s'accumulant à la surface. Cependant, une seconde hypothèse ne peut pour l'instant être exclue : la précipitation du  $\text{BaCO}_3$  à l'intérieur de la membrane. Cette hypothèse n'est pas étayée par des observations visuelles : la membrane n'est pas particulièrement gonflée à la fin de l'expérience. Toutefois, cette hypothèse ne peut être écartée avant les analyses faites sur l'ensemble des résultats obtenus.

## 2.2.2.5 Influence de la perméabilité

## a) En système G-L

Les résultats obtenus avec les membranes en PDMS et en Teflon AF2400 montrent que la quasi-totalité des cristaux est formée dans la cellule de diffusion et très peu sur la membrane (cf. Figure 2.12). Compte tenu de leur très grande perméabilité au  $\text{CO}_2$ , la masse de cristaux pouvant être produite est limitée par la composition chimique en baryum de la phase liquide. Cependant, la quantité totale de cristaux récupérés à la fin de l'expérience est systématiquement inférieure à celle théoriquement attendue. Cela peut être expliqué par la polarisation de concentration à la surface de la membrane induisant une accumulation des cristaux produits à proximité de la membrane, durant l'expérience. Cette couche de cristaux génère in fine une résistance supplémentaire au transfert de matière au sein de la cellule de diffusion, ce qui induit une quantité de cristaux formés inférieure à la quantité théoriquement attendue. L'importance du phénomène de polarisation dépend de l'épaisseur de cette « couche » de cristaux. Or, durant les expériences sur ces matériaux hydrophobes, un décrochement aléatoire de blocs de cristaux est observé.

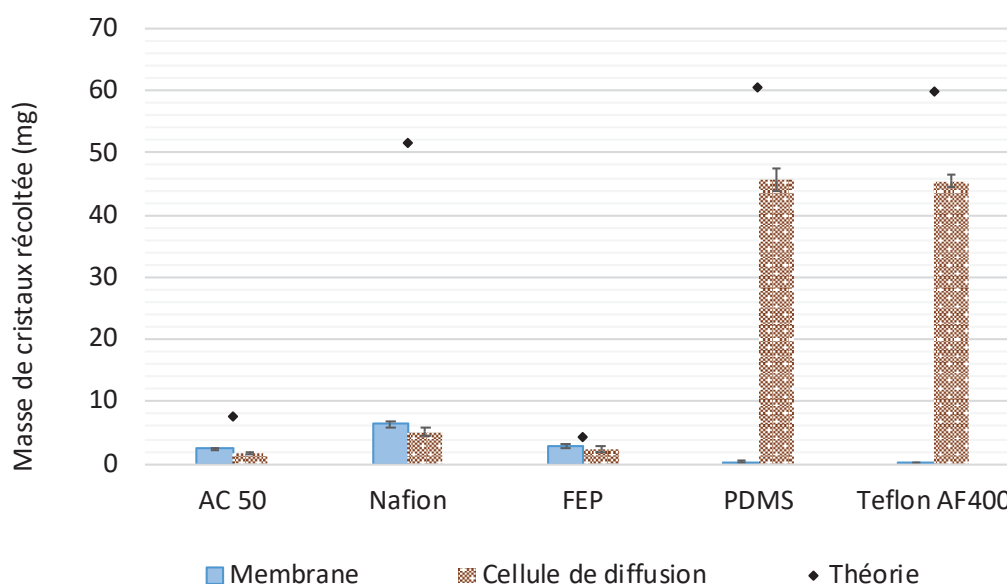


FIGURE 2.12 – Répartition massique des cristaux produits en système G-L

Les résultats sur le FEP, matériau hydrophobe faiblement perméable, montrent qu'une plus grande quantité de cristaux se forme à la surface de la membrane. La quantité de cristaux formés dans la cellule de diffusion est largement plus faible que dans les expériences menées sur le PDMS et le Teflon AF2400. En effet, dans le cas du FEP, la quantité maximale de cristaux pouvant être produite est limitée par le transfert de matière, donc par la perméabilité initiale du matériau au  $\text{CO}_2$ . On remarque d'ailleurs que la quantité de cristaux produite est relativement proche de la masse théorique estimée. Ainsi, la couche de cristaux se déposant à la surface de la membrane ne gêne pas particulièrement le transfert de  $\text{CO}_2$ , grâce à leur faible adhérence à la surface. Le fait que la majorité des cristaux soit restée sur la membrane FEP est à mettre en relation avec la faible perméabilité du matériau. La quantité produite sur 2 h de manipulation n'est pas suffisante pour venir décrocher les blocs de cristaux accumulés comme cela a pu être observé pour le PDMS et le Teflon AF2400. Dans le cas où les conditions hydrodynamiques sont idéales, ces ma-

tériaux présenteraient le même comportement : une nucléation de surface avec adhérence des particules formées puis détachement et croissance en solution. Ce mécanisme d'adhérence temporaire à la surface de la membrane suivi d'un détachement des cristaux au delà d'une certaine taille de particule est mentionné et décrit plus en détail dans les travaux de Xiaobin [150].

Pour la membrane d'AC, les masses récupérées sur la membrane et dans la cellule de diffusion sont du même ordre de grandeur. Toutefois, l'observation visuelle en fin de manipulation montre que la membrane est blanchie alors que la solution présente dans le compartiment (2) est totalement limpide. Il ne se serait donc pas formé de cristaux dans la cellule durant l'essai. La faible masse recueillie, et indiquée sur la Figure 2.12, correspond à la masse cristallisée par évaporation de la solution mère lors du séchage de la cellule. Ainsi, tous les cristaux formés se trouvent sur la membrane d'AC. Néanmoins, la masse récupérée sur la membrane est inférieure à la masse théorique attendue. L'accumulation de cristaux adhérant fortement à la surface a certainement induit une résistance au transfert de matière supplémentaire qui s'intensifie à mesure que cette couche s'épaissit avec le temps. La perméabilité au CO<sub>2</sub>, initialement faible pour ce matériau, est encore réduite. Théoriquement, le FEP possède une perméabilité plus faible que celle de l'AC (13 Barrer contre 23 Barrer). En réalité, la masse de cristaux formés avec le FEP est à peine plus élevée que celle obtenue avec l'AC (2,82 contre 2,52 mg). Le phénomène de colmatage semble donc bien plus marqué pour l'AC.

Les résultats obtenus pour la membrane Nafion sont équivalents à ceux obtenus pour les membranes d'AC et de FEP : les masses récupérées sont du même ordre de grandeur sur la membrane et dans la cellule de diffusion. Cependant les masses récupérées sont plus grandes, que celles produites avec les membranes d'AC et de FEP. De plus, la production de cristaux dans le compartiment (2) de la cellule de diffusion est visible à l'œil nu. L'accroissement de productivité est liée à l'augmentation de la perméabilité au CO<sub>2</sub> du matériau lors de l'adsorption d'eau [155, 156, 149]. Initialement estimée à 5 Barrer [135] pour une membrane sèche, la perméabilité peut atteindre environ 319 Barrer à 100 % d'humidité [136].

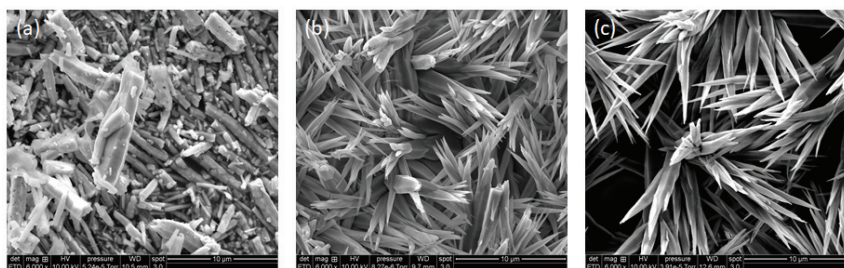


FIGURE 2.13 – Images MEB des cristaux récupérés dans le cas du PDMS (a) ; du Nafion (b), et du FEP (c)

Enfin, la perméabilité au CO<sub>2</sub> gazeux a une influence significative sur l'aspect des cristaux produits (cf. Figure 2.13). Dans le cas des membranes en Teflon AF2400 et en PDMS, matériaux fortement perméables, les cristaux sont plus hétérogènes et plus petits que les cristaux produits avec les matériaux faiblement perméables (Nafion, AC, FEP). Avec une faible perméabilité du CO<sub>2</sub>, l'augmentation de la sursaturation se fait de façon progressive ; le contrôle de la taille moyenne des cristaux et de la DTC est alors amélioré.

**b) En système L-L**

Les membranes en AC, en Nafion, en FEP, en PDMS et en Teflon AF2400 sont testées en système L-L suivant le protocole décrit au paragraphe 2.1.4. Pour rappel, en début d'essai, le compartiment (1) est rempli d'une solution de carbonate et le compartiment (2) est rempli d'une solution d'hydroxyde de baryum. Les trois épaisseurs membranaires des membranes en AC sont testées. Les résultats de la répartition massique des cristaux produits après 2 h d'expérience sont présentés sur la Figure 2.14.

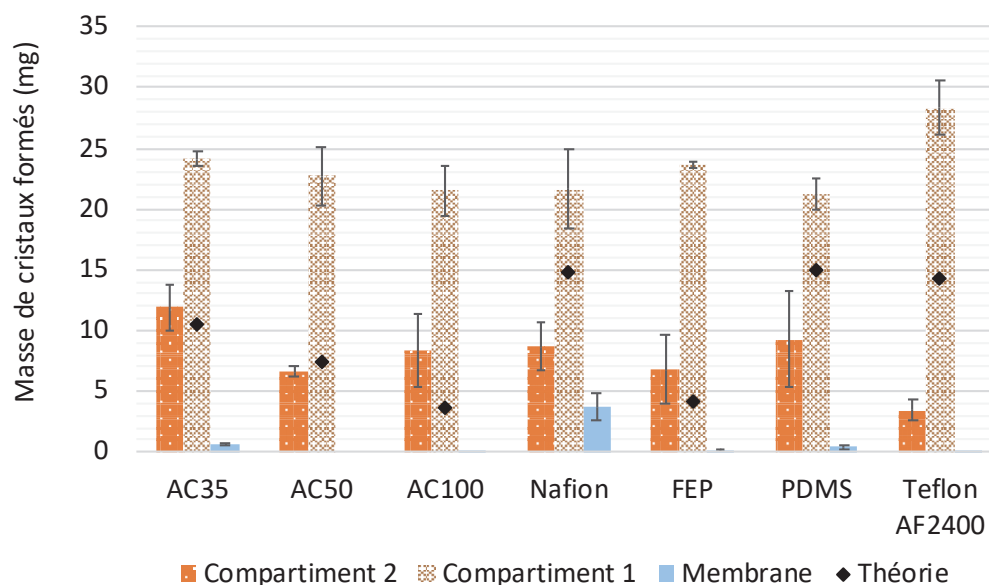


FIGURE 2.14 – Répartition massique des cristaux produits en système L-L

La Figure 2.14 montre que pour chacune des membranes étudiées, la somme de la masse de cristaux récupérés, dans chacun des compartiments et à la surface de la membrane, est largement supérieure à la masse de cristaux de  $\text{BaCO}_3$  théoriquement attendue. Cela est dû à la précipitation "parasite" de sels de sodium par évaporation des solutions mères lors du séchage des deux compartiments. La solution en carbonate est plus concentrée ( $150 \text{ g.L}^{-1}$ ) que celle en baryum ( $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ). Ainsi, l'effet est d'autant plus marqué dans le compartiment (1) (cf. Figure 2.3), côté solution en carbonate, où la masse récupérée est plus importante que dans le compartiment (2), côté solution en baryum (voir Figure 2.13). Les erreurs expérimentales sont plus élevées que celles obtenues en système G-L. En effet, les sels de sodium peuvent précipiter sous plusieurs formes et avec différents taux d'hydratation :

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaHCO}_3$

Une analyse par bilan de matière ne suffit donc pas à rendre compte de la production de cristaux de  $\text{BaCO}_3$  et des transferts des espèces au travers de la membrane. L'observation visuelle de la membrane en fin d'expérience, et des solutions durant l'expérience, ainsi que les mesures DRX et les analyses MEB-EDS sont combinés pour établir le Tableau 2.14.



TABLEAU 2.14 – Espèces ioniques transférées entre les deux compartiments en système L-L

Membrane	Espèces			BaCO <sub>3</sub> précipité
	Ba <sup>2+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	
FEP	×	✓	✓	Compartiment 2
PDMS	×	✓	✓	Compartiment 2
AC	×	✓	✓	Compartiment 2
Teflon AF2400	×	×	×	Non
Nafion	✓	✓	✓	Membrane + Compartiment 1 + Compartiment 2

Légende : ✓ = transfert effectif; × = pas de transfert

Pour le Teflon AF2400, les espèces ioniques n'ont pas réussi à migrer d'un compartiment à l'autre. Les solutions sont restées limpides durant l'intégralité de la manipulation, et les diffractogrammes des cristaux issus de l'évaporation de ces solutions montrent que le baryum est uniquement présent dans le compartiment (2) et le sodium est également seul dans le compartiment (1). La membrane observée au MEB-EDS est exempte de tout cristaux. L'ion carbonate est trop gros pour passer au travers de la membrane. La précipitation du BaCO<sub>3</sub> n'a pas eu lieu avec cette membrane.

Pour le PDMS, la membrane est claire en fin d'expérience, par conséquent le BaCO<sub>3</sub> ne s'est visiblement pas déposé sur la membrane. En revanche, côté compartiment (2), la solution se trouble légèrement, laissant supposer que les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> réussissent à traverser la membrane. Par comparaison avec les expériences en système G-L, ce phénomène est très léger, et beaucoup moins visible. L'espèce CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> diffuse donc bien plus lentement que le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse (cf. Figure 2.15). Les analyses DRX ont révélé la présence de sodium dans chacun des compartiments alors que le baryum est resté dans le compartiment (2). La précipitation du BaCO<sub>3</sub>, bien que très légère, s'est déroulée uniquement dans la solution riche en baryum. Le même résultat est observé pour les membranes d'AC et de FEP.

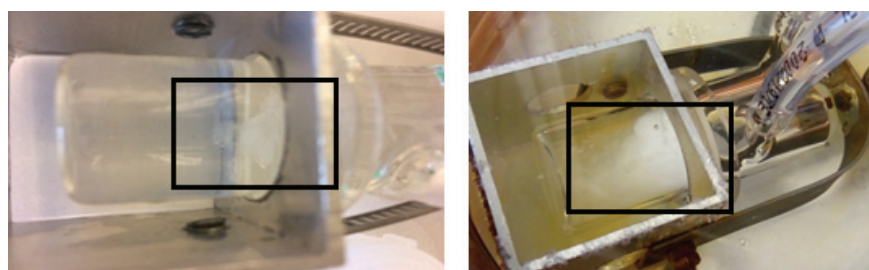


FIGURE 2.15 – Solution liquide se troublant lors de la précipitation du BaCO<sub>3</sub> en système L-L (gauche) et en système G-L (droite)

Lors de l'utilisation de la membrane Nafion, toutes les espèces sont transférées : les cristaux de  $\text{BaCO}_3$  et les sels de sodium ont été distribués dans les deux compartiments. En effet, cette membrane a la particularité d'être échangeuse d'ions. Ainsi, le transfert s'effectue selon deux mécanismes, et non plus un seul comme c'est le cas des autres matériaux polymères [155] :

- via les volumes libres présents entre les chaînes polymères,
- via les interactions spécifiques entre espèces chargées en solutions et espèces chargées interchangeables dans la membrane.

À la fin de l'expérience, c'est aussi la seule membrane présentant une masse de cristaux significative (voir Figure 2.12). Sur les images MEB-EDS, des cristaux sont repérés de part et d'autre de la membrane. La quantité est moindre sur la surface en contact avec la solution de carbonate dans le compartiment 2 (cf. Figure 2.16). Le baryum diffuse probablement moins vite à travers la membrane que l'espèce carbonate. Un résultat similaire est vérifié en système G-L : des cristaux sont aussi repérés à la surface en contact avec la phase gaz, mais de plus petite taille, alors que pour tous les autres matériaux, les surfaces en sont exemptes. Le fait de retrouver des cristaux de part et d'autre de la membrane Nafion pose la question de savoir si une cristallisation intra-membranaire a eu lieu ou non.

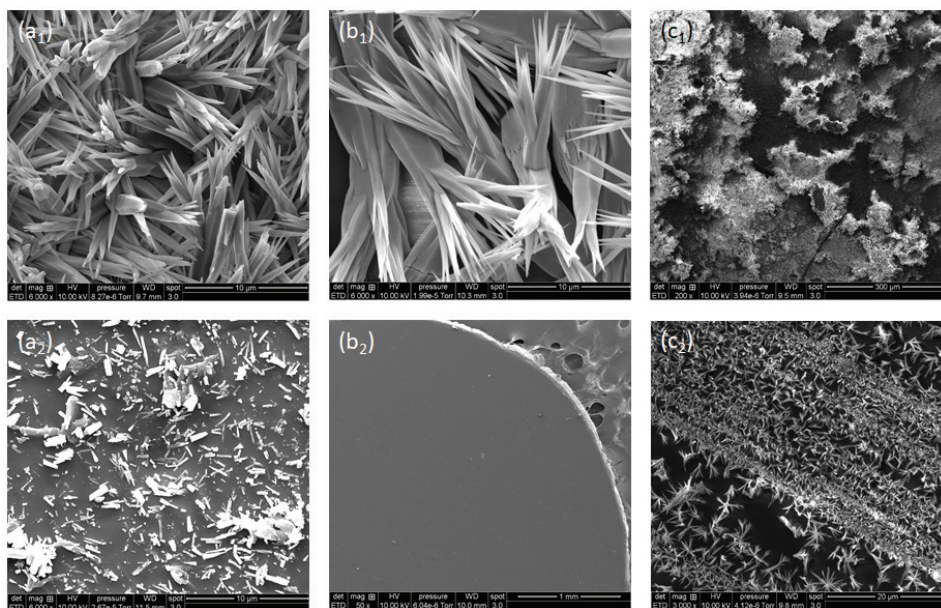


FIGURE 2.16 – Images MEB du Nafion en système G-L avec la surface côté liquide ( $a_1$ ) et la surface côté gaz ( $a_2$ ), l'AC en système G-L avec la surface côté liquide ( $b_1$ ) et la surface côté gaz ( $b_2$ ), du Nafion en système L-L avec la surface côté solution en baryum ( $c_1$ ) et la surface côté solution en carbonate ( $c_2$ )

### 2.2.2.6 Analyses complémentaires pour la compréhension de la localisation

Pour savoir si des cristaux se sont formés dans l'épaisseur de la membrane, deux autres types d'analyses complémentaires sont effectués :

- la résistance mécanique des membranes à des sollicitations de traction. La présence de cristaux dans la structure du polymère peut favoriser l'initialisation plus rapide de fractures internes ainsi que leur propagation [157] ;

- une analyse des charges à la surface des membranes avant/après utilisation. Les modifications internes par intégration de cristaux dans la matrice du polymère pourraient être responsables de modifications de surface.

Pour les essais mécaniques, seule la membrane Nafion a présenté un net changement avant/après utilisation, à la fois en système G-L et en système L-L. Sur les courbes obtenues (cf. Figure 2.17), une réduction significative de sa ductilité après utilisation est constatée. Deux phénomènes, bien référencés dans la littérature, peuvent être responsables de la rigidité accrue d'un matériau à savoir :

- l'augmentation du taux de cristallinité d'un polymère induisant une augmentation de l'effet cassant de ce dernier [158];
- la prolifération de défauts internes, si des impuretés se sont insérées dans la matrice du polymère. Il est rapporté qu'il existe une taille minimale de particules dites défauts, particules pouvant apparaître au cours de la fabrication d'un polymère, pour que celles-ci aient un impact sur sa rigidité [157].

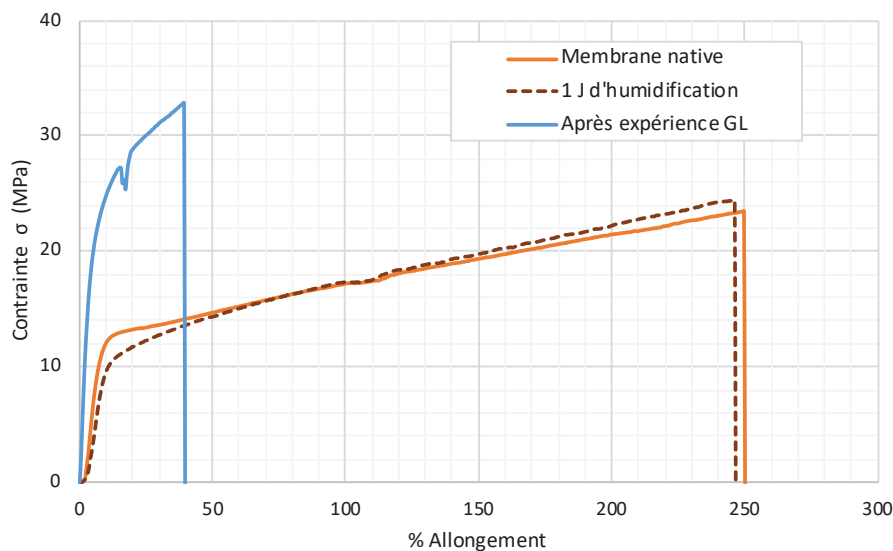


FIGURE 2.17 – Évolution des propriétés mécaniques du Nafion après humidification et après cristallisation membranaire

Par ailleurs, l'eau peut également avoir un effet plastifiant sur le matériau [134]. La conséquence de ce phénomène est similaire à celle de l'intégration de particules cristallines dans sa matrice : une réduction de la ductilité du matériau. Pour s'affranchir de cet effet et vérifier que ce phénomène de plastification n'est pas à l'origine des changements observés, des essais mécaniques sur des membranes en Nafion ayant été trempées dans de l'eau distillée pendant un jour sont également réalisés. Les courbes obtenues avec la membrane native, et la membrane trempée sont strictement identiques (voir Figure 2.17). Le brusque changement de propriété mécanique observé après cristallisation est donc a priori bien lié à l'insertion de cristaux entre les chaînes polymères.

La même conclusion peut être tirée des mesures de potentiel zêta où la membrane en Nafion est la seule membrane présentant un changement drastique entre son état initial et son état après utilisation (cf. Figure 2.18). Les changements internes ont eu des répercussions sur la structure de la surface du matériau.

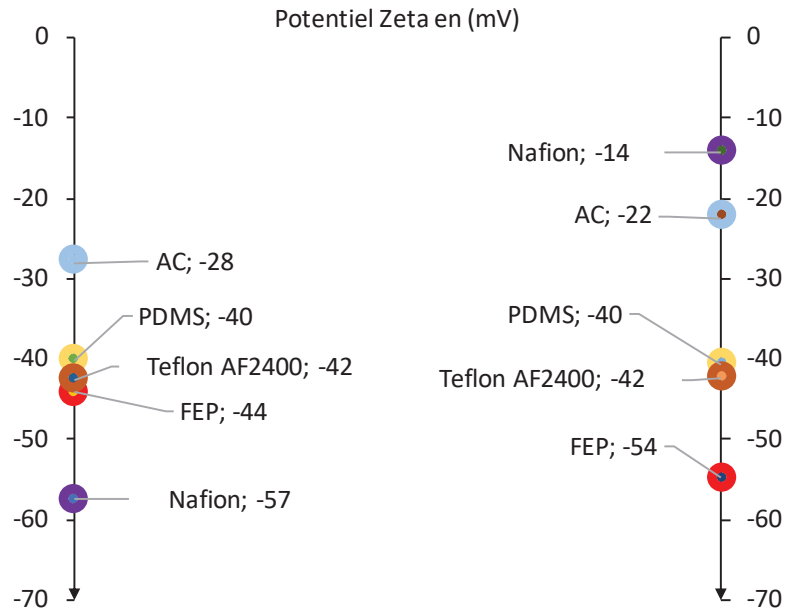


FIGURE 2.18 – Évolution du potentiel zêta des membranes avant (gauche) et après (droite) cristallisation membranaire -  $\text{KCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  - pH 8,64

Pour valider cette analyse, un lavage de la membrane Nafion à l'eau est réalisé. Les cristaux en surface peuvent être assez bien éliminés (en comparaison au cas de la membrane en AC). Cependant, la membrane reste trouble, que ce soit après une utilisation avec un système L-L ou un système G-L (cf. Figure 2.19). Les cristaux présents dans la membrane n'ont pas pu être évacués lors du lavage à l'eau.

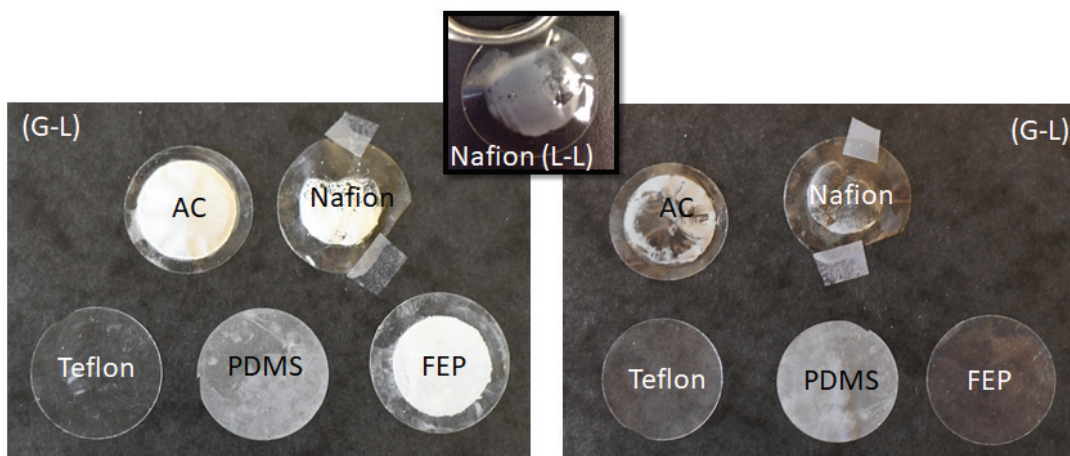


FIGURE 2.19 – Photos des membranes utilisées en système G-L juste après l'expérience (gauche) et après lavage à l'eau (droite). Au centre, la membrane Nafion utilisée en système L-L après lavage

Pour les autres matériaux membranaires, le fait de n'avoir pas observé de changement lors des essais mécanique et lors des analyses du potentiel zêta, laisse à supposer que les cristaux ne se sont pas formés dans la membrane.

## 2.3 Conclusion

Les expériences statiques ont pour but d'analyser les interactions mises en jeu entre les membranes denses et les cristaux produits, en s'affranchissant d'un éventuel effet de l'hydrodynamique. L'objectif final est de situer la localisation de la cristallisation afin de sélectionner le matériau, le plus approprié à la précipitation du  $\text{BaCO}_3$ , qui sera utilisé ensuite en système dynamique.

Les résultats montrent que l'état du polymère (vitreux ou caoutchouteux) ainsi que les charges en surface n'ont pas d'influence particulière. L'épaisseur de la membrane influence le flux de  $\text{CO}_2$  transféré par unité de temps mais n'intervient pas sur la localisation de la précipitation. En revanche, deux paramètres ayant un impact majeur sont identifiés :

- l'hydrophobicité de la membrane, qui influence l'adhérence des cristaux à la surface de celle-ci;
- la perméabilité des deux espèces réactives. Le  $\text{CO}_2$  sous forme gaz est l'espèce réactive hautement perméable. Tant que l'autre espèce réactive (le baryum) ne diffuse pas aussi à travers la membrane, la cristallisation se fait en solution ou à la surface de la membrane. Dans le cas contraire (membrane Nafion), une cristallisation *in situ* apparaît.

Cette première étude a permis d'identifier deux matériaux prometteurs pour la précipitation du  $\text{BaCO}_3$  : le PDMS et le Teflon AF2400. Pour ces deux matériaux, la productivité est plus élevée en système G-L, la cristallisation est favorisée dans le compartiment contenant la solution, et aucun colmatage de surface ou interne n'est mis en évidence au niveau de la membrane. Ces deux matériaux sont donc retenus pour la conception des modules membranaires utilisés en système dynamique. De plus, les résultats obtenus en statique seront confirmés par une étude des performances du procédé en dynamique.

## Chapitre 3

# Cristallisation membranaire en conditions dynamiqués

Ce chapitre rapporte les résultats expérimentaux obtenus sur l'étude des performances du procédé en conditions dynamiques. L'intérêt de cette partie est multiple :

- valider la faisabilité de production des cristaux par un procédé membranaire continu utilisant des matériaux denses ;
- identifier les mécanismes limitants : limitation par les transferts de matière de la phase gaz, à travers la membrane ou de la phase liquide, influence du colmatage, limitation par la cinétique de précipitation.

Plusieurs paramètres du procédé sont analysés : l'orientation du module membranaire, le débit de liquide, le débit de gaz, la concentration initiale de baryum, la compacité du module et la nature du matériau polymère. L'impact de ces paramètres sur les performances du procédé est évalué à l'aide du rendement de cristallisation et de la productivité.

## 3.1 Matériels et Méthodes

### 3.1.1 Les réactifs

Le composé modèle précipité reste le carbonate de baryum  $\text{BaCO}_3$ . Le système étudié est uniquement de type G-L. Les réactifs utilisés lors des expériences en mode statique sont repris pour les expériences en dynamique (cf. Paragraphe 2.1.1).

Les ions baryum sont dosés en solution selon la méthode de Vogel [159]. Le dosage nécessite la préparation d'une solution d'EDTA, de solutions basiques et acides pour l'ajustement du pH ainsi que d'un indicateur coloré :

- une solution d'éthylènediaminetetraacide acétique (EDTA) est obtenue par dissolution de l'EDTA anhydre (Sigma-Aldrich, pureté  $\geq 99.0\%$ , n° CAS : 60-00-4) dans de l'eau déminéralisée basifiée avec de la soude afin d'assurer la dissolution complète du solide (pH  $> 11,3$ ) ;
- la solution de soude est préparée par ajout de pastilles d'hydroxyde de sodium (Sigma-Aldrich, pureté  $\geq 98.0\%$ , n° CAS : 1310-73-2) dans de l'eau déminéralisée. Une solution pure d'acide acétique glacial (VWR Chemicals, pureté 98-100 %, n° CAS : 64-19-7) est également utilisée en tant que solution acide ;
- La solution contenant l'indicateur coloré est préparée à partir de la dissolution dans de l'eau déminéralisée du mélange de méthylthymol bleu (MTB) (CARL ROTH, n° CAS : 1945-77-3) et de nitrate de potassium (CARL ROTH,  $\geq 99.0\%$ , n° CAS : 7757-79-1), en proportion 5 :95 massique.

### 3.1.2 Modules membranaires

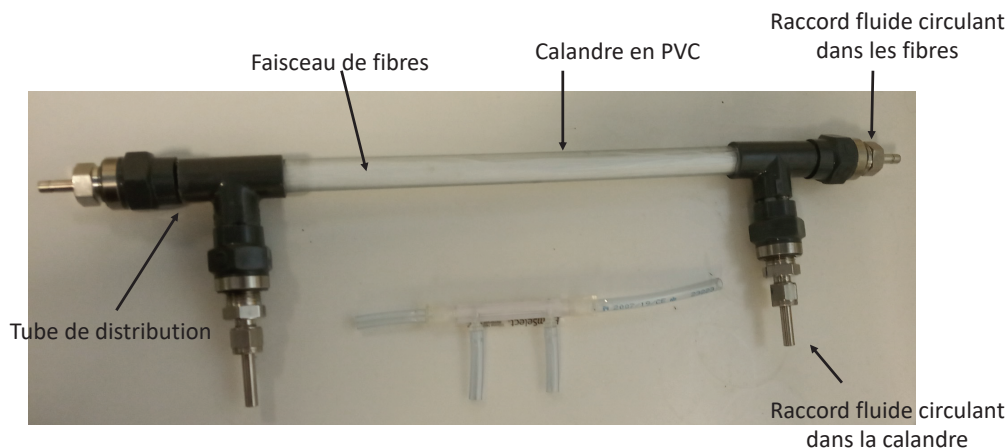


FIGURE 3.1 – Modules membranaires, PP-Teflon AF2400 (en haut) et PDMS (en bas)

Deux types de module membranaire à fibres creuses, sélectionnés à partir des deux matériaux présélectionnés lors des études en statique, sont utilisés (cf. Figure 3.1) :

- Un module composé de fibres denses autosupportées de PDMS (PDMS-XA10),
- Des modules composés de fibres composites de polypropylène (PP) et Teflon AF2400, de diverses compacités. Le matériau support est une fibre Oxyphan (PP), microporeuse, assurant la résistance mécanique de la fibre creuse. La membrane dense en Teflon AF2400 est déposée sur la surface extérieure de la fibre support. Son épaisseur est de  $1\ \mu\text{m}$  afin de limiter la résistance au transfert de matière.

Le module membranaire PDMS est fabriqué par la société Permselect. Les modules membranaires en PP-Teflon AF2400 sont fabriqués au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse.

Les fibres sont empotées dans des cartouches transparentes, en polychlorure de vinyle (PVC) pour les modules PP-Teflon AF2400 et en polycarbonate pour le module PDMS. Ces matériaux inertes permettent d'observer ce qui se passe à l'intérieur du module, notamment la formation des cristaux lors des expériences. Aux extrémités, des tubes de distribution assurent l'alimentation en fluide à l'intérieur des fibres (côté lumen) et à l'extérieur des fibres creuses (côté calandre). La colle utilisée pour l'empotage permet d'assurer l'étanchéité entre les deux fluides. Les caractéristiques géométriques des divers modules membranaires utilisés sont présentées dans le Tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques géométriques des modules membranaires utilisés

Nature module	PP-Teflon AF2400			PDMS
Raccords filetés (in)	raccord mâle 3/8			"barbed fitting" 1/8
Rayon interne fibre (m)	$1,40 \cdot 10^{-4}$			$9,5 \cdot 10^{-5}$
Rayon externe fibre (m)	$1,90 \cdot 10^{-4}$			$1,5 \cdot 10^{-4}$
Épaisseur support (m)	$5,00 \cdot 10^{-5}$			-
Épaisseur membrane (m)	$1,00 \cdot 10^{-6}$			$5,50 \cdot 10^{-5}$
Nombre de fibres (m)	135	210	336	30
Longueur effective fibre (m)	0,3			$0,07^{(a)}$
Rayon interne calandre (m)	$7 \cdot 10^{-3}$			$\approx 1,5 \cdot 10^{-3(b)}$
Compacité $\phi$ (%)	10	16	25	26
Rayon de Happel (m)	$6,02 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	$3,82 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$
Section passage gaz (m <sup>2</sup> )	$8,31 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-5}$	$8,50 \cdot 10^{-7}$
Section passage liquide (m <sup>2</sup> )	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
Surface d'échange (m <sup>2</sup> )	$4,86 \cdot 10^{-2}$	$7,56 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

<sup>(a)</sup> Longueur du module 10,9 cm, longueur effective estimée car non fournie

<sup>(b)</sup> Diamètre externe 9,50 mm, diamètre interne estimé car non fourni

Parmi les données géométriques reportées dans le Tableau 3.1, la compacité, le rayon de Happel, la section de passage du liquide, la section de passage du gaz, et la surface d'échange sont calculés à partir des données fournies par les constructeurs.



◇ **Compacité**

La compacité  $\phi$  d'un module membranaire à fibres creuses est définie par le rapport entre le volume occupé par les fibres dans la calandre et le volume de la calandre vide [160] :

$$\phi = \frac{N_f \Omega_{f,ext} L_{eff}}{\Omega_{c,int} L_{eff}} = \frac{N_f \pi r_{f,ext}^2}{\pi r_{c,int}^2} = \boxed{\frac{N_f r_{f,ext}^2}{r_{c,int}^2}} \quad (3.1)$$

$N_f$	Nombre de fibres	[-]
$\Omega_{f,ext}$	Section externe d'une fibre	[m <sup>2</sup> ]
$\Omega_{c,int}$	Section interne de la calandre	[m <sup>2</sup> ]
$L_{eff}$	Longueur efficace de la fibre	[m]
$r_{f,ext}$	Rayon externe de la fibre	[m]
$r_{c,int}$	Rayon interne de la calandre	[m]

Dans le cas des modules PP-Teflon AF2400, le rayon externe de la fibre correspond à la somme du rayon externe de la fibre PP et de la peau dense de Teflon AF2400.

◇ **Rayon de Happel**

Les fibres creuses disposées au sein de la calandre sont supposées suivre un arrangement régulier [161]. Chaque sous unité de fibre possède alors une géométrie hexagonale (cf. Figure 3.2).

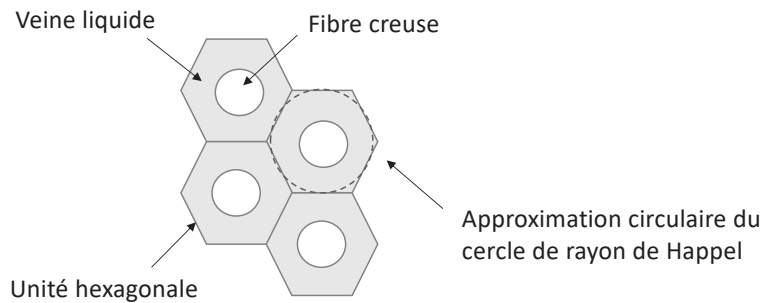


FIGURE 3.2 – Arrangement géométrique régulier des fibres creuses dans la calandre

Afin de pouvoir modéliser et établir des bilans plus aisément sur une unité de fibre, l'hexagone est simplifié (cf. Figure 3.2) et considéré comme circulaire. Le rayon extérieur, appelé le rayon de la surface libre d'Happel  $r_{c,h}$  est alors calculé comme le rayon d'un cercle ayant la même aire que l'hexagone de côté  $a$  [161, 162], ainsi :

$$A_{hexagone} = A_{cercle}$$

$$\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 = \pi r_{c,h}^2 \quad (3.2)$$

Alors :

$$r_{c,h} = a \sqrt{\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}} \quad (3.3)$$

En supposant que l'aire totale développée par l'ensemble des unités hexagonales des fibres creuses correspond à la section totale de la calandre :

$$\begin{aligned} \Omega_{c,int} &= N_f A_{\text{cercle}} \\ \frac{\pi N_f r_{f,ext}^2}{\phi} &= N_f \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Donc :

$$a = r_{f,ext} \sqrt{\frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{1}{\phi}} \quad (3.5)$$

En remplaçant l'expression de  $a$  (équation 3.5) dans l'expression de  $r_{c,h}$  (équation 3.3), on obtient alors la définition suivante du rayon de Happel :

$$\boxed{r_{c,h} = r_{f,ext} \sqrt{\frac{1}{\phi}}} \quad (3.6)$$

#### ◇ Sections de passage

Pour le gaz circulant côté lumen, la section de passage,  $\Omega_G$ , est calculée comme suit :

$$\Omega_G = \Omega_{f,int} N_f = \boxed{\pi r_{f,int}^2 N_f} \quad (3.7)$$

$\Omega_{f,int}$	Section interne d'une fibre	[m <sup>2</sup> ]
$r_{f,int}$	Rayon interne de la fibre	[m]

Pour la solution liquide circulant côté calandre, la section de passage,  $\Omega_L$ , est calculée selon l'équation suivante :

$$\Omega_L = \Omega_{c,int} - \Omega_{f,ext} N_f = \boxed{\pi r_{c,int}^2 - \pi r_{f,ext}^2 N_f} \quad (3.8)$$

Dans notre étude, la cristallisation s'effectue dans la phase liquide circulant côté calandre. Ainsi, la surface d'échange disponible dans le module,  $\Omega_{\text{éch}}$ , correspond à la surface extérieure des fibres creuses :

$$\boxed{\Omega_{\text{éch}} = 2\pi r_{f,ext} L_{\text{eff}} N_f} \quad (3.9)$$

### 3.1.3 Montage expérimental

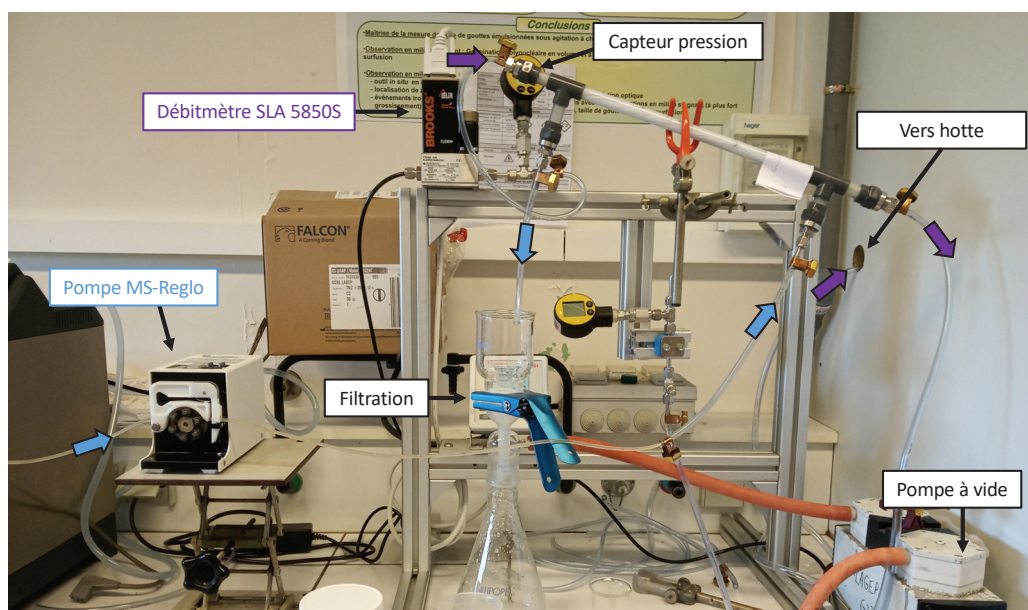


FIGURE 3.3 – Photo du montage expérimental utilisé pour les expériences dynamiques

Le  $\text{CO}_2$  gazeux est fourni par une bouteille munie d'un manodétendeur en sortie, son débit est régulé par un débitmètre massique thermique Brooks (SLA 5850S). Le gaz circule dans les fibres creuses. Le capteur de pression (LEO 2, 0-30 bar, Keller), situé à l'entrée du module, permet de mesurer la pression imposée en amont des fibres creuses, la sortie du module est à la pression atmosphérique.

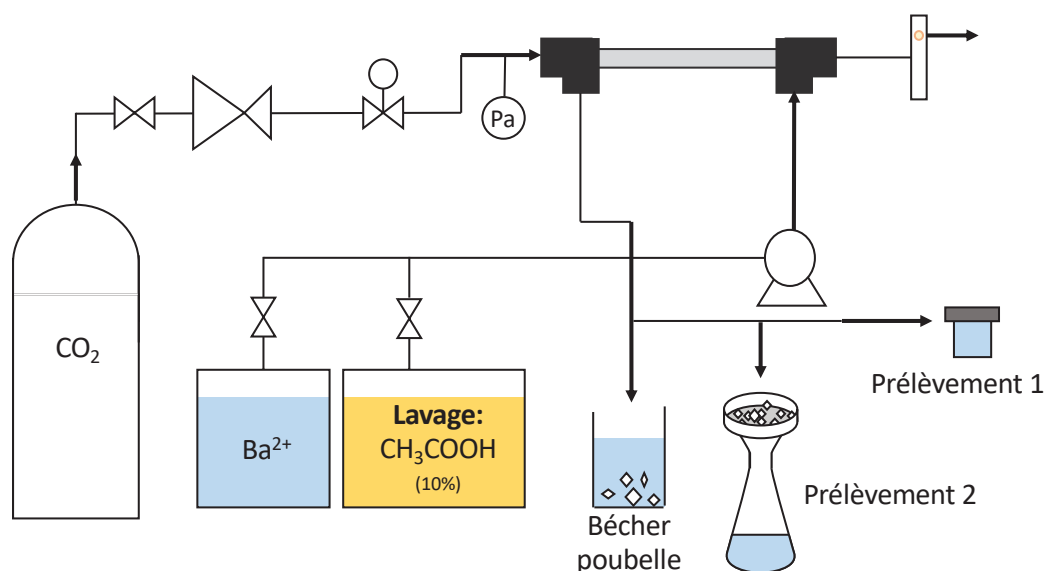


FIGURE 3.4 – Schéma du montage expérimental des expériences en mode dynamique

La solution de baryum est utilisée pour la précipitation du  $\text{BaCO}_3$  ; la solution d'acide acétique est utilisée pour le lavage de l'installation. La solution de baryum circule à contre-courant, côté calandre. Une pompe péristaltique (MS-Reglo Ismatec) est utilisée, permettant de travailler sur une gamme de débit de  $5$  à  $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (cf. Annexe C.1). La même

pompe est utilisée lors de l'étape de lavage par une solution d'acide acétique à 10 % massique. Le module membranaire est maintenu légèrement incliné afin d'assurer le remplissage intégral de la calandre par la solution. La solution sortant du module se déverse en continu dans un béccher poubelle. Des échantillons, notés prélèvements de type 1, sont réalisés afin d'analyser le filtrat récupéré par dosage à l'EDTA. Les prélèvements de type 2, réalisés par une filtration sous vide, permettent de récupérer les cristaux produits.

### 3.1.4 Mode opératoire

#### a) Préparation de l'expérience

Les flacons et les filtres utilisés lors des prélèvements effectués à intervalles réguliers au cours de l'expérience sont pesés secs (Balance Mettler AM100, précision de 0,1 mg).

La solution de baryum est préparée par dissolution d'une masse de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Balance Mettler PM6100, précision de 0,01 g) dans un volume d'eau déminéralisée (fiolle jaugée). Les masses et volumes utilisés au cours de cette étape dépendent de la concentration de baryum souhaitée ( $C_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$  de  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour la majorité des expériences) et du débit de liquide imposé (cf. Tableaux 3.2 et 3.3). En effet, le volume de solution préparée est ajusté pour avoir une durée minimale d'expérience de 45 min.

TABLEAU 3.2 – Masses et volumes de solutions de baryum préparées en fonction du débit de liquide imposé lors des expériences en mode dynamique

Débit liquide $Q_{L(e)}$ ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	10	15	20	30	35	40
Volume de solution (L)		1			3	
Temps d'expérience (min)	85-90	57-60	43-45	84-90	72-78	63-68
$C_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )				10		
$m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$ (g)		10			30	

TABLEAU 3.3 – Masses et volumes de solutions de baryum préparées en fonction de la concentration souhaitée lors des expériences en mode dynamique

$C_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10	25	40	60
$C_{\text{Ba}^{2+}, \text{in}}$ ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )	31,71	79,48	126,79	190,26
Débit liquide $Q_{L(e)}$ ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )			20	
Volume de solution (L)			1	
$m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$ (g)	10	25	40	60

Lors de la dissolution, la fiole jaugée est bouchée pour limiter l'entrée du CO<sub>2</sub> de l'air ambiant. Après dissolution complète du solide (environ 30 min), la solution est filtrée sous vide pour récupérer les cristaux de BaCO<sub>3</sub> formés par la présence de CO<sub>2</sub> initialement dissous dans l'eau déminéralisée. La solution ainsi filtrée est mise de côté dans une fiole bouchée, c'est la phase liquide utilisée durant l'expérience. Un échantillon est prélevé, puis transféré dans un flacon hermétiquement fermé et préalablement pesé. Cet échantillon sera analysé par dosage pour connaître la concentration réelle de baryum de la solution initiale.

Parallèlement, le débit de CO<sub>2</sub> est réglé à une valeur de consigne dépendant du module utilisé. Des tests préliminaires ont montré que lorsque le débit est d'environ 200 mL(NTP).min<sup>-1</sup>, un phénomène de bullage en solution est observé côté calandre pour le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 25 %. Pour l'éviter, le débit de gaz est fixé à 100 mL(NTP).min<sup>-1</sup> pour ce module, ce qui correspond à un temps de passage du gaz de 4 s. Pour les autres modules, le débit d'entrée de gaz est calculé de sorte à avoir un temps de passage du gaz identique. Les débits correspondant sont fournis au Tableau 3.4. Pour le module en PDMS, le débit calculé pour un temps de passage de 4 s est de 0,9 mL(NTP).min<sup>-1</sup>. Ce débit étant inférieur à la limite de fonctionnement du débitmètre massique (i.e 10 mL(NTP).min<sup>-1</sup>, cf. Annexe B.2), le choix du débit d'entrée s'est donc porté sur un débit d'entrée identique à celui utilisé avec le module PP-Teflon AF2400 φ 10 % : 40 mL(NTP).min<sup>-1</sup>.

TABLEAU 3.4 – Débits d'entrée du CO<sub>2</sub> en fonction du module utilisé

Module	PP-Teflon AF2400			PDMS
	φ 10%	φ 16%	φ 25%	φ 26%
Débit de gaz $Q_{G(e)}$ (mL(NTP).min <sup>-1</sup> )	40	63	100	40

Une fois le débit réglé à sa valeur de consigne, trois mesures de débit concordantes sont réalisées avec le débitmètre à bulle de savon pour vérifier la valeur imposée. Pour cela, la canalisation d'entrée est directement branchée sur le débitmètre à bulle de savon. Après cette vérification, la vanne sur le débitmètre massique thermique est fermée afin de couper l'alimentation en gaz. Les canalisations d'entrée et de sortie du gaz sont alors branchées au module membranaire. La sortie côté gaz du module membranaire est connectée au débitmètre à bulle de savon. Ceci permet un suivi du débit en sortie du module durant l'expérience.

Le débit de liquide souhaité est réglé à sa valeur de consigne, puis la pompe est mise en route. Lorsque le module est rempli et que la phase liquide s'écoule en sortie, la vanne du débitmètre massique thermique est ouverte pour permettre la circulation du gaz ; simultanément le chronomètre est démarré.

### b) Déroulement de l'expérience

Au cours de la cristallisation membranaire plusieurs opérations sont menées :

- des prélèvements d'environ 10 mL de la suspension sortante, (notés prélèvements 1) sont effectués à intervalles de temps réguliers : à 2 et 5 min, puis toutes les 5 min jusqu'à 30 min, puis toutes les 10 min jusqu'à la fin de l'expérience. Ces échantillons sont filtrés avec un filtre démontable (esters de cellulose, pores de 1,2  $\mu\text{m}$ , diamètre 25mm, RAWP02500, MerckMillipore). Les filtrats récupérés sont placés dans des flacons hermétiquement fermés et pesés;
- des prélèvements plus longs (notés prélèvements 2) avec filtration sous vide sont réalisés dès que possible, la plupart du temps après 30 min, entre chaque échantillon prélevé, afin de récupérer une plus grande quantité de cristaux. Les filtres (cellulose, pores de 2,5  $\mu\text{m}$ , diamètre 55 mm, cat N°1001-055, Whatman<sup>TM</sup>) sont utilisés et les cristaux formés sont conservés et pesés à l'issue de cette étape;
- dès que possible, entre chaque échantillon prélevé, des mesures du débit de  $\text{CO}_2$  sont réalisées avec le débitmètre à bulle de savon placé en sortie du module.

### c) Arrêt de l'expérience

Une fois le dernier échantillon prélevé, les débits de gaz et de liquide sont simultanément arrêtés et le chronomètre stoppé.

L'installation est vidangée sur le système de filtration sous vide afin de récupérer les cristaux restant dans le module membranaire.

L'intégralité du filtrat récupéré en sortie est pesée. Les échantillons de filtrat dans les flacons sont également pesés. Ensuite, 2 à 3 gouttes d'acide acétique glacial sont introduites dans chacun des flacons afin de dissoudre les cristaux de  $\text{BaCO}_3$  potentiellement formés par contact avec le  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant au moment de la fermeture du flacon. Les flacons acidifiés sont à nouveau pesés puis mis de côté pour un futur dosage. Les filtres, ayant servi de support de récupération des cristaux, sont séchés dans un dessiccateur contenant de la silice pendant au moins 24 h. Une fois sec, ils sont pesés afin de connaître la masse de cristaux récupérés à un instant  $t$  de l'expérience.

### d) Lavage du module

À la fin de chaque expérience, le module et l'ensemble du circuit liquide sont lavés. Un premier cycle de lavage est réalisé avec 1 L d'une solution d'acide acétique glacial à 10% massique. L'objectif est de dissoudre l'intégralité des cristaux restant bloqués dans le module après vidange. Cette solution circule dans le module au débit d'entrée maximal. L'intégralité de cette solution de lavage est récupérée en sortie du module. La quantité exacte ayant circulée est déduite par pesée. Deux échantillons d'environ 10 mL sont prélevés et stockés dans des flacons, préalablement pesés, pour dosage.

Un deuxième cycle de lavage est effectué avec 2 L d'eau déminéralisée afin d'éliminer les résidus de la solution d'acide acétique précédemment utilisée. Une fois ce deuxième cycle de lavage terminé, le module est débranché de l'installation, puis mis à sécher sous hotte.

### 3.1.5 Techniques analytiques

#### 3.1.5.1 Dosage du baryum

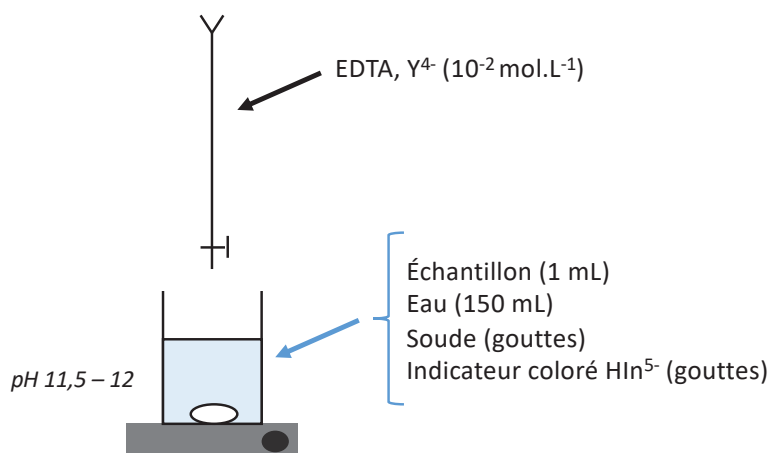
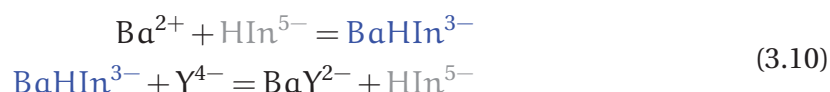


FIGURE 3.5 – Schéma du montage expérimental pour le dosage du baryum

En notant l'indicateur coloré "In" et l'EDTA "Y", l'équation de dosage est la suivante :



Afin de connaître la concentration de baryum de la solution initiale préparée et des échantillons prélevés durant l'expérience, un dosage par complexométrie est réalisé. Celui-ci s'appuie sur la méthode proposée par Vogel [159].

Une solution d'EDTA à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  est préparée dans une fiole jaugée, c'est la solution titrante. L'eau déminéralisée est ajoutée simultanément avec quelques gouttes de solution de soude afin d'assurer la dissolution complète de l'EDTA solide. La solution obtenue est ensuite transférée dans une burette graduée (Classe B, capacité 50 mL, précision 0,5 mL).

Pour repérer aisément le changement de couleur de l'indicateur coloré à l'équivalence, les échantillons sont dilués [159] : 2 mL d'échantillon est transféré dans un bécher contenant environ 100 mL d'eau distillée. Pour les échantillons issus de la solution de lavage à l'acide acétique, les concentrations sont généralement plus élevées (supérieures à  $50 \text{ mol.m}^{-3}$ ). Dans ce cas, 1 mL d'échantillon sont transférés dans environ 100 mL d'eau distillée. Les flacons contenant les échantillons sont ensuite pesés afin de déterminer la masse exacte d'échantillon introduit dans le bécher.

Quelques gouttes de soude sont ajoutées au bécher contenant l'échantillon dilué pour ajuster le pH à environ 11,5. Enfin, quelques gouttes de l'indicateur coloré, noté  $\text{HIn}^{5-}$  dans l'équation 3.10, sont ajoutées. Durant cette étape, il est important de ne pas introduire une quantité trop importante d'indicateur coloré pour éviter le problème de dichroïsme [159].

L'ajout d'EDTA se fait goutte à goutte, dans un bécher maintenu sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique. Le point d'équivalence est obtenu lorsque l'indicateur coloré passe du bleu au jaune (cf. Figure 3.6).

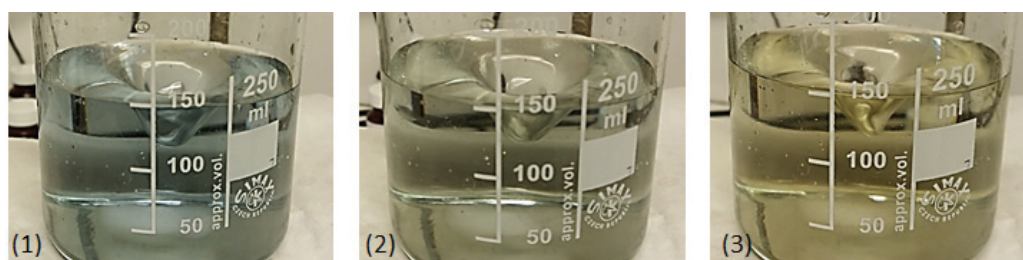


FIGURE 3.6 – Changements de couleur de l'indicateur coloré MTB au cours du dosage : (1) avant l'équivalence, (2) à la transition, (3) à l'équivalence

Lors d'un titrage à l'EDTA, la maîtrise du pH est indispensable au bon déroulement de la mesure. La variation ne doit pas dépasser +/- 1 unité pH [159]. Pour un dosage direct du baryum, la gamme de variation du pH est plus étroite : le pH doit être ajusté à une valeur comprise entre 11,5 et 12,0, afin d'observer la transition de couleur liée à l'équivalence. En effet, en dehors de cette gamme, les éventuels changements de couleur visibles sont dû à des changements de couleur de l'indicateur coloré par effet de pH [5] (cf. Annexe C.2). De plus, dans cette gamme de pH, l'EDTA est préférentiellement sous sa forme  $Y^{4-}$ , correspondant à la meilleure forme possible pour complexer les ions métalliques d'intérêt en solution.

La concentration de baryum est calculée comme suit (cf. Annexe C.2) :

$$[Ba^{2+}]_1 = \frac{C_{EDTA} V_{eq} \rho_{eau}}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (3.11)$$

$C_{EDTA}$	Concentration de la solution d'EDTA	[mol.mL <sup>-1</sup> ]
$V_{eq}$	Volume d'EDTA versé à l'équivalence	[mL]
$m_3$	Masse d'échantillon acidifié transférée dans le bécher de mesure	[g]
$\rho_{eau}$	Masse volumique de l'eau	[g.m <sup>-3</sup> ]
$m_1$	Masse totale d'échantillon dans le flacon avant acidification	[mg]
$m_2$	Masse totale d'échantillon acidifié dans le flacon	[mg]



### 3.1.6 Exploitation des résultats

#### 3.1.6.1 Données expérimentales

Un module membranaire fibres creuses est représenté sur la Figure 3.7. Rappelons que la phase gazeuse circule à l'intérieur des fibres et la phase liquide à l'extérieur des fibres, à contre courant.

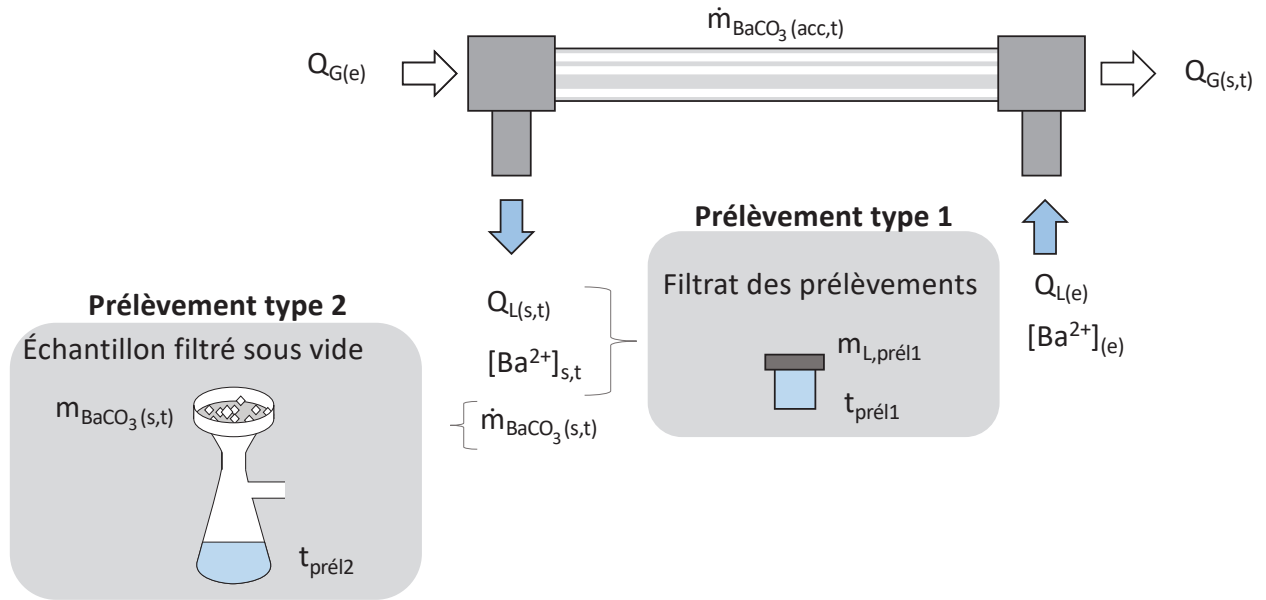


FIGURE 3.7 – Schéma du module membranaire et notations utilisées

Les conditions opératoires (débits, concentration) aux entrées du module membranaire sont constantes sur la durée de l'expérience  $t_{exp}$ . Celles aux sorties du module varient en fonction du temps. Les différentes grandeurs mesurées et calculées sont indiquées dans le Tableau 3.5.

À chaque instant  $t$ , le débit de production de cristaux,  $\dot{m}_{BaCO_3}(t)$ , est égal à la somme du débit de cristaux sortant,  $\dot{m}_{BaCO_3}(s,t)$ , et du débit de cristaux accumulés dans le module,  $\dot{m}_{BaCO_3}(acc,t)$ , (cf. Figure 3.7). Ainsi, on a :

$$\dot{m}_{BaCO_3}(t) = \dot{m}_{BaCO_3}(s,t) + \dot{m}_{BaCO_3}(acc,t) \quad (3.12)$$

À contrario des cristaux récupérés en sortie du module, il est impossible de collecter en continu la masse de cristaux s'accumulant,  $\dot{m}_{BaCO_3}(acc,t)$ . Seule la masse totale accumulée,  $m_{BaCO_3}(acc)$ , peut être récupérée en fin d'expérience lors de la vidange et du lavage à l'acide acétique (cf. Protocole opératoire, Paragraphe 3.1.4). Elle se calcule alors de la manière suivante :

$$m_{BaCO_3}(acc) = m_{BaCO_3}(vidange) + [Ba^{2+}]_{lavage} V_{lavage} \quad (3.13)$$

$m_{BaCO_3}(vidange)$	Masse de cristaux de $BaCO_3$ récupérés lors de la vidange	[kg]
$[Ba^{2+}]_{lavage}$	Concentration de baryum dans la solution de lavage	[mol.m <sup>-3</sup> ]
$V_{lavage}$	Volume de solution de lavage utilisée	[m <sup>3</sup> ]

TABEAU 3.5 – Paramètres expérimentaux aux entrées et sorties du module membranaire à un instant  $t$  de l'expérience

Paramètre	Unité	Définition	Détermination
$Q_{L(e)}$	$m^3.s^{-1}$	Débit volumique d'entrée de la solution	Courbe étalonnage pompe (cf. Annexe C.1)
$Q_{G(e)}$	$m^3(NTP).s^{-1}$	Débit volumique d'entrée du gaz	Mesure au débitmètre à bulle de savon avant lancement de l'expérience
$[Ba^{2+}]_{(e)}$	$mol.m^{-3}$	Concentration de baryum dans la solution entrante	Dosage de l'échantillon prélevé en entrée
$Q_{G(s,t)}$	$m^3(NTP).s^{-1}$	Débit volumique de sortie du gaz	Mesure au débitmètre à bulle de savon
$Q_{L(s,t)}$	$m^3.s^{-1}$	Débit volumique de filtrat en sortie	Rapport de la masse de filtrat prélevé sur la durée du prélèvement 1 $Q_{L(s,t)} = \frac{m_{L,prél1}}{t_{prél1}} \times \frac{1}{\rho_{H_2O}} \quad (3.14)$
$[Ba^{2+}]_{(s,t)}$	$mol.m^{-3}$	Concentration de baryum dans le filtrat en sortie	Dosage du filtrat prélevé à l'instant $t$
$\dot{m}_{BaCO_3(s,t)}$	$kg.s^{-1}$	Débit massique de cristaux en sortie	Rapport de la masse de cristaux récupérés et séchés sur la durée du prélèvement 2 $\dot{m}_{BaCO_3(s,t)} = \frac{m_{BaCO_3(s,t)}}{t_{prél2}} \quad (3.15)$

### 3.1.6.2 Calculs des performances

Plusieurs paramètres sont déterminés afin d'évaluer l'efficacité du procédé :

- les productivités en cristaux, i.e le débit de cristaux formés/récupérés;
- le rendement de cristallisation;
- les proportions de solide sortant et de solide accumulé.

**a) Productivités**

◇ **Définitions**

Deux types de productivité sont définis :

- la productivité en sortie du module,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s)}$ . Elle correspond au débit massique de cristaux emportés en sortie du module par unité de temps ;
- la productivité globale,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3}$ . Elle correspond au débit massique total de cristaux produits par unité de temps.

Ces productivités peuvent être :

- évaluées à un instant  $t$  de l'expérience :  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t)}$ ,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(t)}$  ;
- moyennées sur la durée de l'expérience :  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})}$ ,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy})}$ .

Les méthodes de calcul diffèrent en fonction du type de productivité estimée. Certaines productivités ( $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t)}$ ,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})}$  et  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}1)}$ ) peuvent être calculées directement à partir des masses de cristaux récupérées tandis que d'autres ( $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(t)}$  et  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}2)}$ ) sont estimées par bilan molaire.

◇ **Productivités calculées à partir des masses de cristaux récupérés**

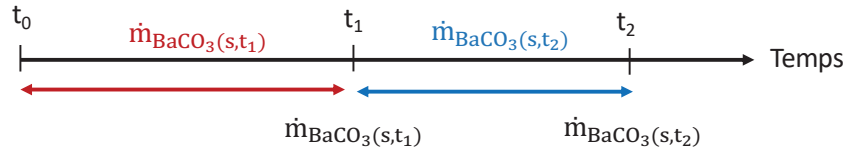
La productivité en sortie du module à un instant  $t$  de l'expérience correspond au débit massique de cristaux récupérés en sortie du module par prélèvement de type 2 (cf. Tableau 3.5). Ainsi, on a :

$$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t)} = \frac{m_{\text{BaCO}_3(s,t)}}{t_{\text{prél}2}} \quad (3.16)$$

De ces productivités estimées à différents temps  $t$  de l'expérience, une productivité moyenne en sortie du module,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})}$ , peut être calculée. Elle correspond à la valeur moyenne de la productivité en sortie du module sur le temps de l'expérience réalisé  $t_{\text{exp}}$ . La productivité moyenne ne peut être déduite par une moyenne arithmétique des  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t)}$  obtenus. Elle est estimée par calcul de la quantité totale de cristaux sortis du module  $m_{\text{BaCO}_3(s,\text{TOT})}$ , divisée par la durée de l'expérience  $t_{\text{exp}}$  :

$$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})} = \frac{m_{\text{BaCO}_3(s,\text{TOT})}}{t_{\text{exp}}} = \frac{\sum_{i=1}^n \dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t_i)} \times (t_i - t_{i-1})}{t_{\text{exp}}} \quad (3.17)$$

L'hypothèse émise pour ce calcul est que la productivité entre deux points d'échantillonnage successifs, pris à  $t_{i-1}$  et  $t_i$  est constante et égale à  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t_i)}$  (cf. Figure 3.9).


 FIGURE 3.8 – Schéma temporel de la mesure des productivités  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t)}$ 

La productivité globale moyenne  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy1})}$  reprend la définition proposée à l'équation 3.17 à laquelle s'ajoute l'accumulation de cristaux dans le module mesurée à la fin de l'expérience,  $m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}$ . Elle correspond à la valeur moyenne de la productivité globale du module sur le temps de l'expérience réalisé,  $t_{\text{exp}}$  :

$$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy1})} = \dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})} + \dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{acc},\text{moy})}$$

$$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy1})} = \frac{\sum_{i=1}^n \dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t_i)} \times (t_i - t_{i-1}) + m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}}{t_{\text{exp}}} \quad (3.18)$$

#### ◇ Productivités calculées à partir des bilans de matière

Pour estimer la productivité globale à un instant  $t$  de l'expérience,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(t)}$ , un bilan de matière sur le baryum est effectué :

$$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(t)} = (Q_{L(e)}[\text{Ba}^{2+}]_{(e)} - Q_{L(s,t)}[\text{Ba}^{2+}]_{(s,t)}) M_{\text{BaCO}_3} \quad (3.19)$$

Cette productivité n'est que très peu utilisée dans l'exploitation des résultats expérimentaux : seulement pour l'analyse de l'influence du paramètre "compacité du module membranaire".

À partir des mesures de débits de  $\text{CO}_2$  entrant et sortant du module membranaire, il est également possible de faire une seconde estimation de la productivité globale moyenne notée  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy2})}$ . Cette productivité est alors estimée à partir d'un bilan molaire sur le  $\text{CO}_2$  côté gaz. Ce calcul suppose que la totalité du  $\text{CO}_2$  ayant traversée la membrane a réagit avec le baryum en solution, i.e l'intégralité du  $\text{CO}_2$  transféré est utilisée pour former les cristaux :

$$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy2})} = (Q_{G(e)} - Q_{G(s,\text{moy})}) M_{\text{BaCO}_3}$$

$$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy2})} = \Delta Q_{G(\text{moy})} M_{\text{BaCO}_3} \quad (3.20)$$

Le débit volumique moyen de sortie du gaz,  $Q_{G(s,\text{moy})}$ , est calculé comme la moyenne des débits de gaz en sortie du module, mesurés au débitmètre à bulle de savon, divisé par le temps global de l'expérience.

**b) Rendement de cristallisation**

Le rendement de cristallisation est calculé par le rapport entre la quantité de baryum utilisée pour produire les cristaux et la quantité de baryum introduite. La quantité de baryum utilisée pour la production des cristaux prend en compte l'intégralité de la phase solide formée, c'est-à-dire la totalité des cristaux sortants  $m_{\text{BaCO}_3(s,\text{TOT})}$  et les cristaux accumulés  $m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}$  :

$$\eta = \frac{m_{\text{BaCO}_3(s,\text{TOT})} + m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}}{Q_{L(e)}[\text{Ba}^{2+}]_{(e)}t_{\text{exp}}M_{\text{BaCO}_3}} \times 100 \quad (3.21)$$

**c) Proportions de solide**

À partir du cumul des masses de  $\text{BaCO}_3$  sortant et  $\text{BaCO}_3$  accumulé dans le module en fin d'expérience, les proportions de solide sortant,  $\%_{\text{BaCO}_3(s)}$ , et accumulée,  $\%_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}$ , sont estimées comme suit :

$$\%_{\text{BaCO}_3(s)} = \frac{m_{\text{BaCO}_3(s,\text{TOT})}}{m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})} + m_{\text{BaCO}_3(s,\text{TOT})}} \times 100 \quad (3.22)$$

$$\%_{\text{BaCO}_3(\text{acc})} = \frac{m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}}{m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})} + m_{\text{BaCO}_3(s,\text{TOT})}} \times 100 \quad (3.23)$$

**3.1.6.3 Estimation des erreurs expérimentales**

**a) Mesure du débit de  $\text{CO}_2$  en sortie**

Le tableau 3.6 regroupe les incertitudes globales estimées sur la mesure du débit de gaz en sortie du module membranaire selon deux méthodes : expérimentale et théorique (cf. Annexe C.3).

TABLEAU 3.6 – Incertitudes de mesures de débit gazeux en sortie du module membranaire selon les deux méthodes testées (théorique et expérimentale)

Méthode de calcul	40 mL(NTP).min <sup>-1</sup>	100 mL(NTP).min <sup>-1</sup>
Incertitude théorique	1 mL(NTP).min <sup>-1</sup>	4 mL(NTP).min <sup>-1</sup>
Incertitude expérimentale	1 mL(NTP).min <sup>-1</sup>	2 mL(NTP).min <sup>-1</sup>

Pour les deux débits testés, 40 et 100 mL(NTP).min<sup>-1</sup>, les ordres de grandeurs des incertitudes sont similaires. Cependant l'incertitude expérimentale n'a été évaluée que pour deux débits d'entrée faute de temps. Pour cette raison, mais aussi parce que l'incertitude théorique est légèrement plus grande que l'incertitude expérimentale pour les deux débits testés, c'est donc l'incertitude théorique qui est retenue.

### b) Dosage du baryum

L'incertitude sur le dosage du baryum est déterminée expérimentalement. Une même solution de baryum est préparée deux fois (cf. Annexe C.2). La concentration choisie pour ce test est de 3 g.L<sup>-1</sup> soit environ trois fois moins que les solutions initiales préparées lors des expériences dynamiques (10 g.L<sup>-1</sup>). L'objectif est d'avoir une estimation de l'incertitude expérimentale pour des solutions faiblement concentrées : plus la concentration de baryum en solution est faible, plus l'erreur relative augmente. Le protocole opératoire établi pour le dosage est appliqué et répété trois fois pour chacune des deux solutions préparées.

Les deux essais réalisés montrent une erreur expérimentale très acceptable : inférieure à 1 %. La précision du dosage est estimée à 0,06 mol.m<sup>-3</sup>.

### c) Accumulation des cristaux

La masse de cristaux accumulés dans le module en fin d'expérience peut être déterminée de deux manières différentes : par la somme de la masse de cristaux récupérés lors de la vidange,  $m_{\text{BaCO}_3(\text{vidange})}$ , avec celle dissoute dans la solution de lavage (cf. Equation 3.13) ; ou par bilan global sur le baryum :

$$m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})} = \left( Q_{L(e)}[\text{Ba}^{2+}]_{(e)} - Q_{L(s,\text{moy})}[\text{Ba}^{2+}]_{(s,\text{moy})} \right) t_{\text{exp}} M_{\text{BaCO}_3} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t_i)} \times (t_i - t_{i-1}) \quad (3.24)$$

La masse calculée par l'équation 3.13 est préférée car son estimation cumule moins de sources d'erreurs expérimentales. Cependant, lors des premières manipulations, le protocole de dosage n'était pas encore parfaitement maîtrisé pour la solution de lavage par l'acide acétique. En effet, les échantillons étant plus concentrés que ceux prélevés en sortie du module, la visualisation du virage était plus délicate. Les écarts entre l'accumulation dosée et estimée étaient généralement situés entre 10 et 20 %. Après réajustement de la dilution des échantillons issus de la solution de lavage (environ 1 mL dans 100 mL d'eau), les écarts se sont réduits autour de 5 à 10 %. Pour une interprétation la plus fiable possible des résultats expérimentaux, l'accumulation estimée par dosage est conservée si l'écart avec l'accumulation estimée par bilan est inférieur à 10 %. Dans le cas contraire c'est l'accumulation estimée par bilan qui est retenue.

### 3.1.6.4 Répétabilité

L'analyse de la répétabilité est réalisée sur 2 séries de manipulations :

- 2 expériences sur le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 16 % et pour un débit liquide d'entrée de 36 mL.min<sup>-1</sup> (cf. Tableau 3.7) ;
- 3 expériences sur le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 25 % et pour un débit liquide d'entrée de 27 mL.min<sup>-1</sup> (cf. Tableau 3.8).

TABLEAU 3.7 – Essais de répétabilité sur le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  16 %

	N° expérience		$\Delta$	%err
	MM3-022	MM3-026		
Temps d'expérience (min)	63	63	-	-
$\Delta Q_{G(\text{moy})}$ (mL(NTP).min <sup>-1</sup> )	12	16	3	18 %
$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})}$ (mg.min <sup>-1</sup> )	93,48	106,17	9	9 %
$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}l)}$ (mg.min <sup>-1</sup> )	117,99	125,09	5	4 %
$\eta$ (%)	61	65	3	4 %
$m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}$ (g)	2,37	2,15	0,2	7 %

TABLEAU 3.8 – Essais de répétabilités sur le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %

	N° expérience			$\Delta$	%err
	EC1-17	EC1-21	MM3-038		
Temps d'expérience (min)	89,8	90,03	89	-	-
$\Delta Q_{G(\text{moy})}$ (mL(NTP).min <sup>-1</sup> )	49	45	42	3	7 %
$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})}$ (mg.min <sup>-1</sup> )	65,5	126,4	88,5	30,7	35 %
$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}l)}$ (mg.min <sup>-1</sup> )	130,3	127,7	139,0	1,6	1 %
$\eta$ (%)	80	84	79	3	3 %
$m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}$ (g)	6,59	0,12	4,49	2,88	64 %

Les deux expériences sur le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 16 % (cf. Tableau 3.7) montrent une répétabilité satisfaisante. Les écarts relatifs entre les deux expériences sont inférieurs à 5%-10% pour les paramètres étudiés à l'exception de  $\Delta Q_{G(\text{moy})}$ . L'incertitude expérimentale de cette mesure est de 2 mL(NTP).min<sup>-1</sup> (cf. Paragraphe 3.1.6.3). L'écart entre ces deux manipulations est donc du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure sur le débit de gaz. Cette erreur de mesure étant relativement élevée par rapport à la variation de débit observable, l'erreur relative est, par conséquent, relativement importante : 18%.

Cependant, les trois expériences réalisées avec le module d'une compacité de 25 % ne sont pas aussi répétables. En effet, l'accumulation est significativement différente entre chaque expérience et l'erreur relative sur la masse accumulée est de l'ordre de 64 %. Par ailleurs, le rendement de cristallisation et la productivité globale sont les mêmes pour les trois expériences, mais le débit massique moyen de cristaux sortant du module fluctue significativement : plus l'accumulation de cristaux est importante, plus  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})}$  diminue. Cependant, ces variations de masses accumulées n'ont pas de répercussion sur le rendement de cristallisation. Ceci pourrait s'expliquer par la localisation des amas de cristaux durant l'expérience.

Visuellement, cette accumulation se fait de manière très hétérogène dans ce module membranaire d'une compacité de 25 %. En début d'expérience, un amas de cristaux se forme à proximité de la canalisation de sortie du liquide (cf. Figure 3.9). Avec le temps, cet amas de cristaux semble grandir progressivement, et la formation de nouveaux amas localisés de plus en plus vers l'entrée du liquide est observée. Plus les cristaux s'accumulent dans le module, plus la solution dans le volume libre de la calandre circule rapidement et séjourne donc moins longtemps dans le module. Compte tenu des résultats globaux obtenus, ces variations hydrodynamiques dans la calandre n'ont pas d'impact sur la qualité de transfert du  $\text{CO}_2$ , et donc sur la quantité globale de cristaux formés.

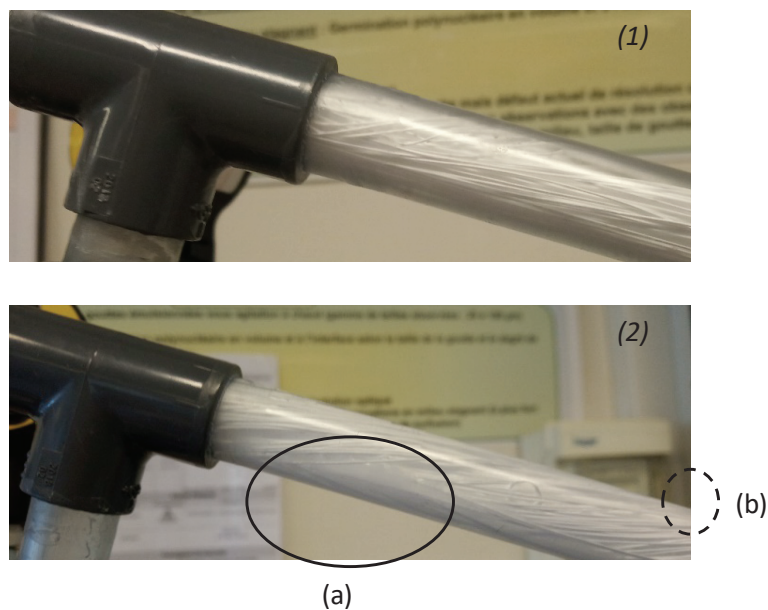


FIGURE 3.9 – Photo (1) : module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25% sans amas de cristaux; Photo (2) : amas de cristaux avec accumulation principale en début d'expérience (a) puis formation d'amas ponctuels plus en amont de l'écoulement (b) au cours du temps



## 3.2 Résultats expérimentaux

### 3.2.1 Étude de la configuration

L'influence de l'orientation et de l'inclinaison du module membranaire sur les résultats expérimentaux est étudiée avec le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 25 %. Arbitrairement, les deux entrées du modules sont désignées sur la Figure 3.10  $e_1$  et  $e_2$ .

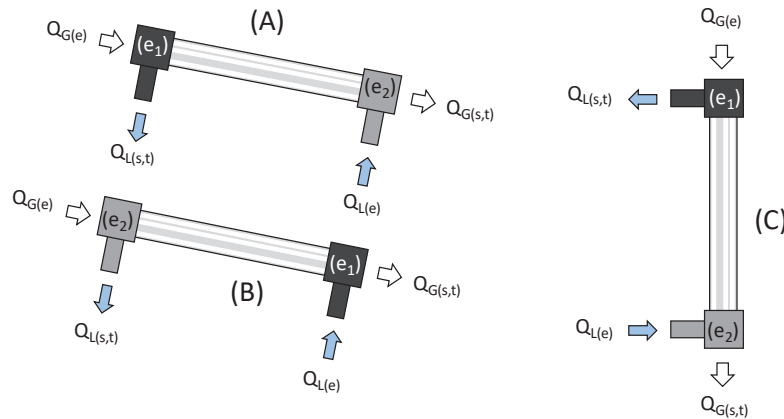


FIGURE 3.10 – Schéma des trois configurations : horizontale en sens normal (A), horizontale en sens inverse (B) et verticale (C)

Trois configurations sont étudiées :

- Position de référence (A) : le module est placé horizontalement (légèrement incliné), avec  $e_1$  l'entrée du gaz et  $e_2$  l'entrée du liquide;
- Position en sens inverse (B) : le module est placé horizontalement (légèrement incliné), avec  $e_2$  l'entrée du gaz et  $e_1$  l'entrée du liquide;
- Position verticale (C) : le module est placé verticalement, avec  $e_1$  l'entrée du gaz et  $e_2$  l'entrée du liquide. L'alimentation en liquide se fait par le bas du module pour favoriser son remplissage.

À partir de ces trois configurations, deux études distinctes sont réalisées :

#### Étude sur l'influence de l'inclinaison :

- le débit d'entrée de liquide est de  $13 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;
- les résultats expérimentaux sont comparés pour le module en position (A) et pour le module en position (C).

#### Étude sur l'influence de l'orientation :

- le débit d'entrée de liquide est de  $18 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;
- les résultats expérimentaux sont comparés pour le module en position (A) et pour le module en position (B).

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.9.

TABLEAU 3.9 – Étude de la configuration - positionnement horizontal (A) et vertical (C) et positionnement sens normal (A) et sens inverse (B)

	MM2- 181 (A)	MM2- 181bis (C)	$\Delta$	%écart	MM2- 178 (A)	EC1- 19 (B)	$\Delta$	%écart
Temps d'expérience (min)	71	60	-	-	44	45,08	-	-
$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})}$ ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ )	22,58	9,04	9,57	61 %	12,13	1,45	7,6	111 %
$\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}1)}$ ( $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ )	56,17	54,57	1,13	2 %	78,42	81,09	1,88	2 %
$\eta$ (%)	70	69	1	1 %	72	77	4	5 %
$m_{\text{BaCO}_3(\text{acc})}$ (g)	2,38	2,73	0,25	10 %	2,92	3,59	0,48	15 %
% $\text{BaCO}_3(\text{acc})$ (%)	60	83	17	23 %	85	98	9	10 %

L'orientation et l'inclinaison du module ont un impact sur la quantité de cristaux accumulés en fin de manipulation. Comme l'analyse faite sur la répétabilité des essais, ces variations d'accumulation n'ont pas d'impact sur le transfert de matière global pendant la durée de l'expérience :  $\eta$  et  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}1)}$  sont similaires pour chaque cas étudié.

Lorsque le module est placé à la verticale (C), la productivité moyenne,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,\text{moy})}$ , est moindre que lorsque ce dernier est placé à l'horizontale (A). Dans la configuration verticale, la productivité est fortement abaissée amenant à un écart relatif entre les deux manipulations de l'ordre de 61 % (cf. Tableau 3.9). L'impact de cette diminution de la productivité sur la masse supplémentaire de cristaux accumulés est plutôt modéré (<0,5 g). En effet, la proportion de solide accumulé est élevée lorsque le module est à l'horizontale : 60 % (cf. Tableau 3.9) et la productivité globale  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}1)}$  est plutôt faible.

L'orientation du module, positions (A) et (B), a également un impact significatif sur l'accumulation des cristaux et donc sur la productivité résultante. En position (B), la productivité en sortie est plus faible et le module commence à se boucher assez rapidement (aspect limpide du filtrat en sortie), dès 20 min. En position (A), la productivité est légèrement améliorée, et le module commence à se boucher plus tard, vers 30 min (cf. Figure 3.11). Ainsi, l'agencement des fibres au sein de la calandre a un fort impact sur la quantité de cristaux pouvant s'accumuler. Deux modules de même données géométriques ne présenteront donc pas nécessairement les mêmes résultats expérimentaux en terme d'accumulation suivant la répartition interne des fibres dans la calandre.

Finalement, afin d'optimiser la productivité, le sens normal (A) est conservé pour la suite des expériences ainsi que le placement du module à l'horizontale, légèrement incliné vers le haut. Toutefois, ce choix n'est pas optimal pour l'évacuation des cristaux. Il pourrait être intéressant de travailler avec une position horizontale inclinée vers le bas [163] ou alors sur une position verticale avec la sortie en liquide située vers le bas [65].

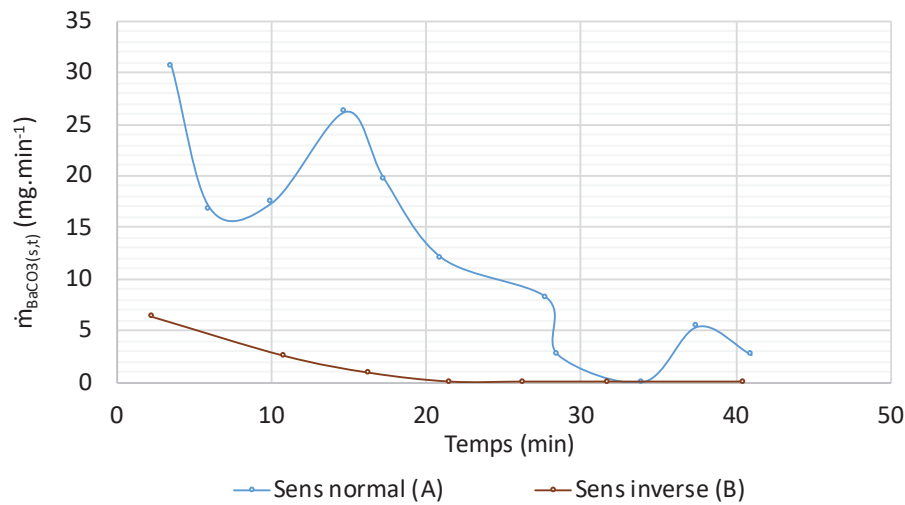


FIGURE 3.11 – Productivités en sortie du module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 % en fonction de la configuration

### 3.2.2 Étude de l'influence du débit de gaz

Le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 25 % est utilisé avec un débit de liquide en entrée de  $14 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Trois débits de gaz sont testés : 50, 100 et  $150 \text{ mL(NTP)} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Les masses de cristaux accumulés sont similaires pour les trois débits de gaz testés (cf. Tableau 3.10). Cependant à  $150 \text{ mL(NTP)} \cdot \text{min}^{-1}$ , une légère augmentation non justifiée est observée, qui se répercute sur la productivité en sortie du module devenue plus faible (cf. Tableau 3.10) et sur la proportion de cristaux sortants (cf. Figure 3.12). Comme mentionné auparavant pour les essais de répétabilité, l'accumulation dans le module est un paramètre pouvant parfois être fluctuant d'une expérience à l'autre sans raison apparente.

TABLEAU 3.10 – Accumulations et productivités moyennes en sortie en fonction du débit de gaz en entrée,  $Q_{G(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %

$Q_{G(e)}$ (mL(NTP).min <sup>-1</sup> )	50	100	150
$m_{BaCO_3(acc)}$ (g)	2,63	2,38	3,54
$\dot{m}_{BaCO_3(s,moy)}$ (mg.min <sup>-1</sup> )	25,6	22,6	6,58

De même, les performances du procédé sont indiquées pour les 3 débits de gaz testés : les rendements de cristallisation sont similaires (cf. Figure 3.12). Les dosages effectués sur le filtrat en sortie du module confirment cette observation : la concentration résiduelle en baryum est relativement constante sur les trois expériences (cf. Figure 3.13).

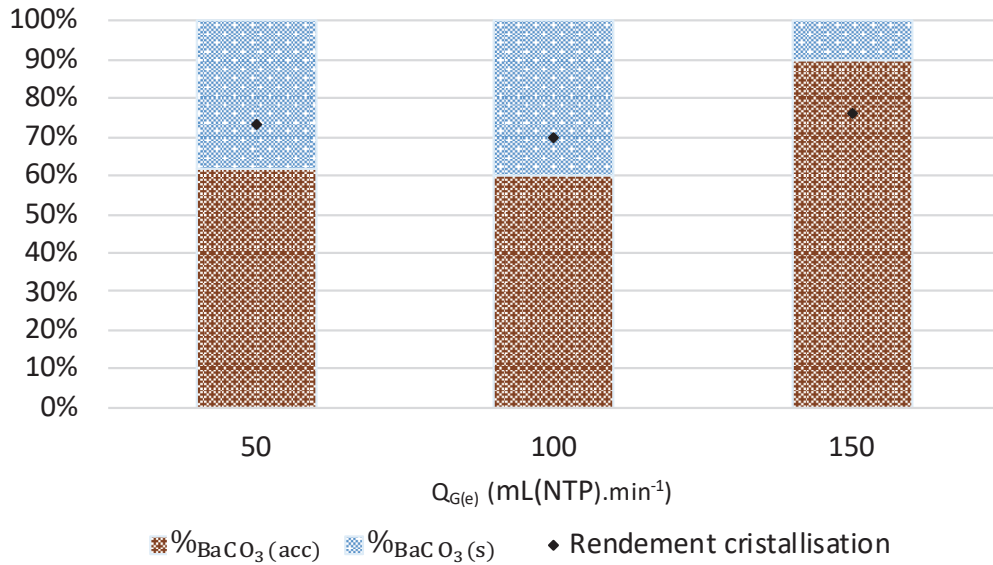


FIGURE 3.12 – Répartition du solide produit en fonction du débit de gaz d'entrée  $Q_{G(e)}$  pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %,  $Q_{L(e)} = 14 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

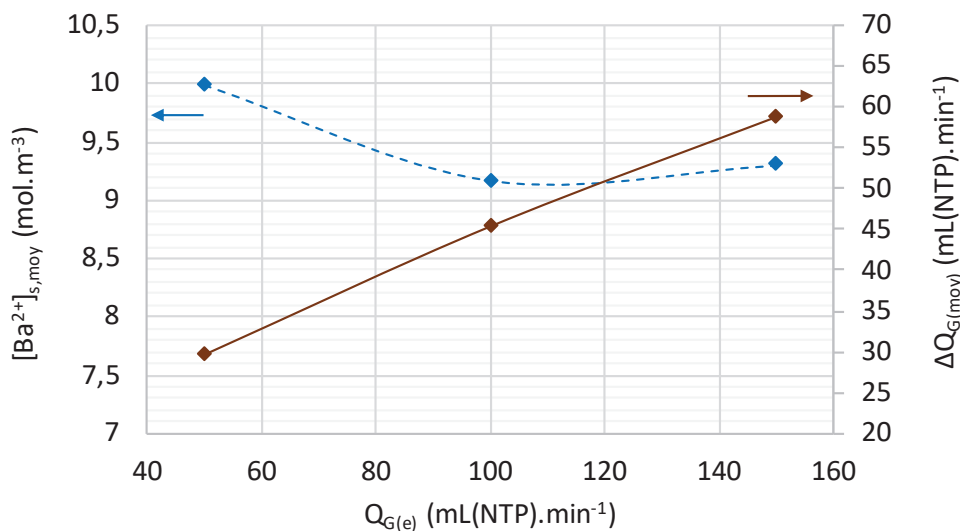


FIGURE 3.13 – Évolution de la concentration de baryum et de  $\Delta Q_{G(moy)}$  en fonction du débit de gaz d'entrée  $Q_{G(e)}$  pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %,  $Q_{L(e)} = 14 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Les performances du procédé ne sont donc pas limitées par le temps de passage de la phase gaz dans le module membranaire. En effet, à l'inverse des études sur les contacteurs membranaires G-L utilisés pour le captage du CO<sub>2</sub> [72, 164, 165], le gaz pour cette étude est composé d'une seule entité chimique, le CO<sub>2</sub>, et non d'un mélange.

À noter qu'une étude complémentaire sur l'influence de la pression en CO<sub>2</sub> appliquée côté gaz serait intéressante. Pour rappel, ce paramètre opératoire est impliqué dans l'équation du flux théorique de CO<sub>2</sub> traversant la peau dense (cf. Équation 1.23). Ce paramètre pourrait être à l'origine de l'augmentation du flux de CO<sub>2</sub> observé pour cette étude (cf. Figure 3.13) : l'augmentation du débit de gaz peut induire une augmentation de la pression en CO<sub>2</sub> dans les fibres.

### 3.2.3 Étude de l'influence du débit de liquide

#### 3.2.3.1 Module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %

L'impact du débit de la phase liquide sur les performances du procédé est analysé dans un premier temps sur le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 10 %. L'étude est faite sur une gamme de débit allant de 11 à 41 mL.min<sup>-1</sup>.

La Figure 3.14 présente les productivités en cristaux mesurées à la sortie du module en fonction du temps. Celles-ci sont stables au cours du temps et augmentent avec l'augmentation du débit de liquide,  $Q_{L(e)}$ .

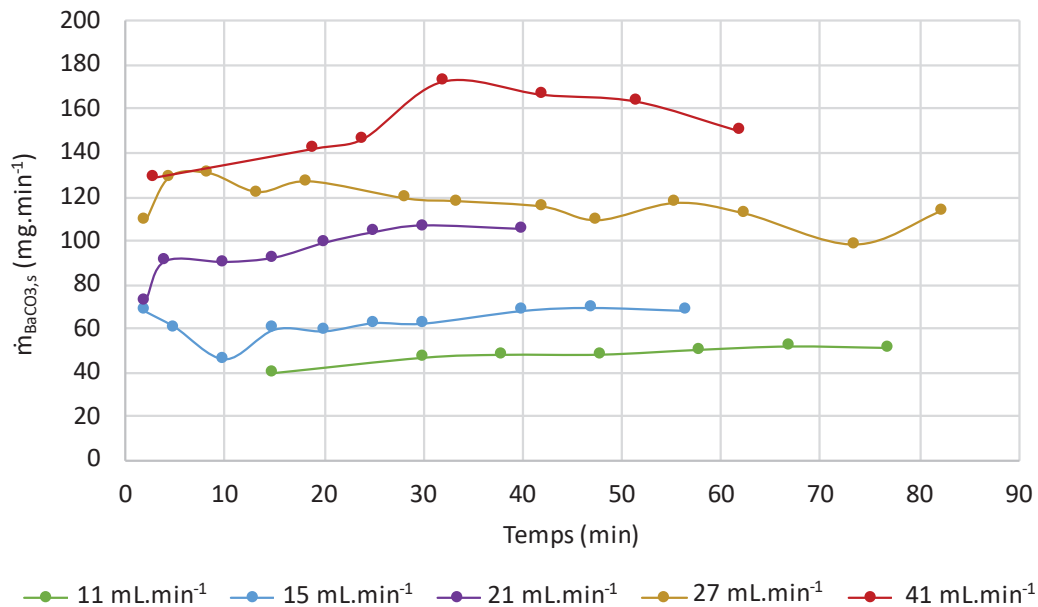


FIGURE 3.14 – Évolution de la productivité en sortie du module en fonction du temps pour différents débits d'entrée du liquide  $Q_{L(e)}$  - Module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %,  $Q_{G(e)} = 40$  mL(NTP).min<sup>-1</sup>

Cet effet de  $Q_{L(e)}$  se retrouve sur les productivités moyennes calculées,  $\dot{m}_{BaCO_3(s,moy)}$  (en sortie) et  $\dot{m}_{BaCO_3(moy1)}$  (en sortie et avec l'accumulation dans le module) (cf. Figure 3.15). Une productivité plus importante de cristaux signifie qu'une quantité plus importante de CO<sub>2</sub> est consommée. En théorie, cette demande accrue en CO<sub>2</sub> doit augmenter à son tour la quantité de CO<sub>2</sub> traversant la membrane par effet de "pompe chimique" (facteur d'accélération liée à la réaction chimique). Une augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub> transférée dans la phase liquide est effectivement observée côté gaz (cf. Figure 3.15). Le fait de réussir à faire passer plus de CO<sub>2</sub> à travers la membrane avec l'augmentation du débit de liquide signifie que la résistance au transfert est majoritairement localisée en phase liquide. Le même constat est énoncé pour des applications de captage du CO<sub>2</sub> par une solution liquide où la résistance au transfert est majoritairement localisée dans la phase liquide [166].

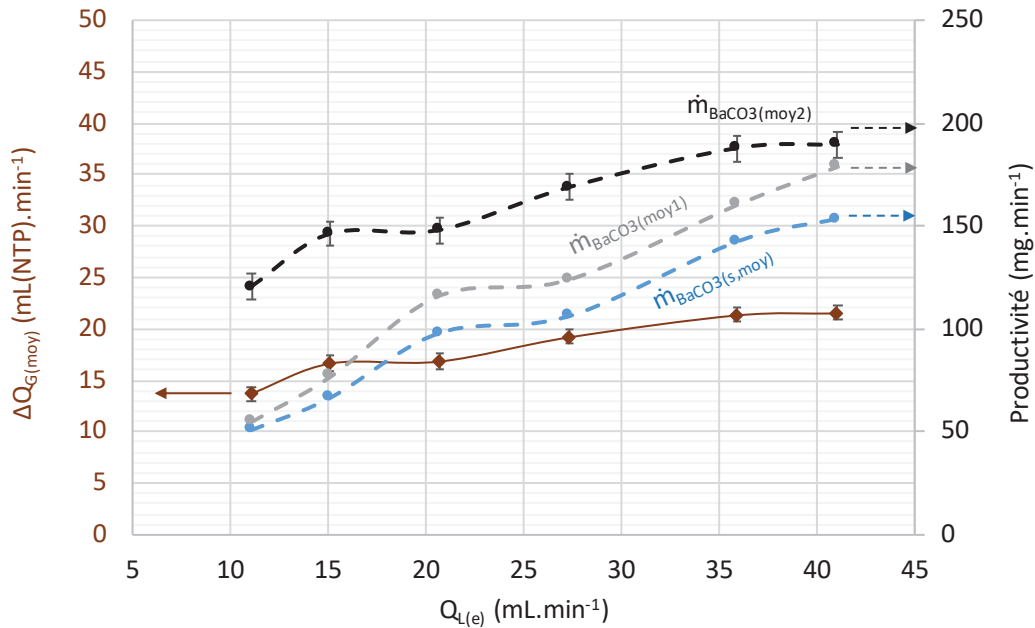


FIGURE 3.15 – Productivités et  $\Delta Q_{G(moy)}$  en fonction du débit de liquide d'entrée,  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %,  $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$

L'ensemble des productivités estimées à partir du débit de  $\text{CO}_2$ ,  $\dot{m}_{BaCO_3(moy2)}$ , en supposant que l'intégralité du  $\text{CO}_2$  transféré réagit avec le baryum, sont supérieures aux productivités globales estimées à partir des masses de cristaux récupérés en sortie du module et à la fin de l'expérience avec l'accumulation,  $\dot{m}_{BaCO_3(moy1)}$  (cf. Figure 3.15). La raison de cet écart est probablement dû à un débit de  $\text{CO}_2$  traversant la membrane légèrement supérieur au débit consommé. Le  $\text{CO}_2$  "s'accumule" au voisinage de la membrane, sans réagir avec le baryum présent dans la veine de liquide. En effet, les conditions hydrodynamiques côté liquide sont fortement laminaires : le nombre de Reynolds est égal à 3 pour un débit à  $40 \text{ mL.min}^{-1}$  (cf. Paragraphe 4.2.1). Le mélange est donc très faible dans la phase liquide. L'interface membrane/solution étant mal renouvelée, un effet de polarisation de concentration du  $\text{CO}_2$  à la surface de la membrane se produit. Le pH est alors plus acide au voisinage de la membrane et réduit "l'effet de pompage" du  $\text{CO}_2$ . Ce phénomène s'accroît avec la diminution du débit de liquide : plus  $Q_{L(e)}$  diminue, plus l'écart entre  $\dot{m}_{BaCO_3(moy1)}$  et  $\dot{m}_{BaCO_3(moy2)}$  est élevé, plus l'effet de polarisation est important et plus le pH moyen du filtrat,  $\text{pH}_{moy}$ , diminue (cf. Tableau 3.11).

TABEAU 3.11 – L'écart entre  $\dot{m}_{BaCO_3(moy1)}$  et  $\dot{m}_{BaCO_3(moy2)}$ , le  $\text{pH}_{moy}$ , l'écart moyen de pH entre la solution d'entrée et le filtrat,  $\Delta\text{pH}$ , en fonction du débit de liquide d'entrée,  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %

Débit liquide (mL.min <sup>-1</sup> )	11	15	21	36	41
L'écart entre $\dot{m}_{BaCO_3(moy1)}$ et $\dot{m}_{BaCO_3(moy2)}$ (mg.min <sup>-1</sup> )	79	69	31	27	10
$\text{pH}_{moy}$	6,6	7,3	8,9	12,3	12,4
$\Delta\text{pH}_{moy}$	6,1	5,5	3,8	0,5	0,4

À partir de  $Q_{L(e)} 36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , le pH est suffisamment élevé ( $\text{pH} > 11,3$ ) pour que l'ion carbonate,  $\text{CO}_3^{2-}$ , soit l'espèce prédominante. Mais la solution au contact de la membrane n'est pas encore suffisamment renouvelée pour que l'intégralité du  $\text{CO}_2$  transféré soit totalement consommé. En revanche, pour  $Q_{L(e)} 41 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , l'écart entre  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy1})}$  et  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy2})}$  est au plus bas (cf. Tableau 3.11). L'interface est bien renouvelée et le flux de  $\text{CO}_2$  maximal pouvant être transféré est atteint.

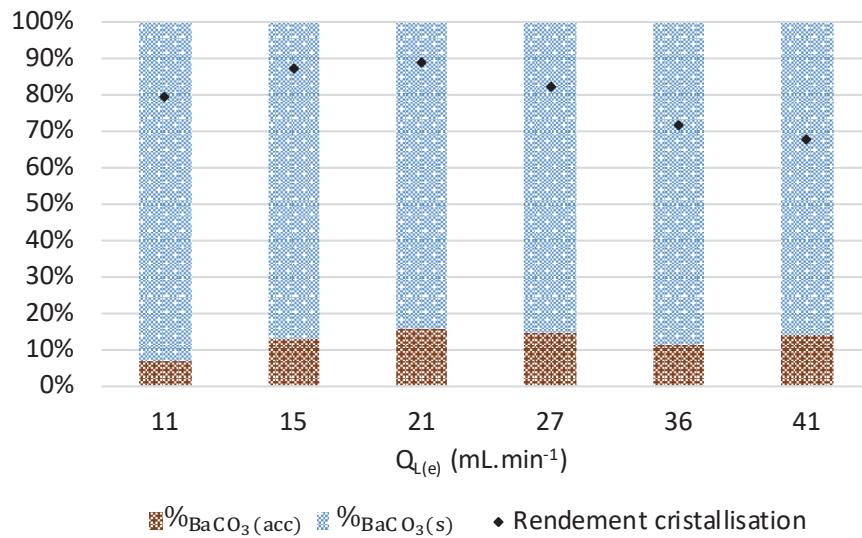


FIGURE 3.16 – Répartition du solide produit en fonction du débit de liquide d'entrée,  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %,  $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP)}\cdot\text{min}^{-1}$

Par ailleurs, la Figure 3.16 montre que pour un débit de liquide entre 11 et 27 mL·min<sup>-1</sup>, le rendement de cristallisation reste relativement constant : autour de 80-90 %. Lorsque le débit est égal ou supérieur à 36 mL·min<sup>-1</sup>, le rendement chute à une valeur proche de 70 %. Cette diminution est corrélée à une concentration résiduelle en baryum dans le filtrat plus élevée (cf. Figure 3.17). Ceci ne peut s'expliquer par une influence négative du pH : ce dernier est supérieur à 11,3 pour les deux débits concernés (cf. Tableau 3.11).

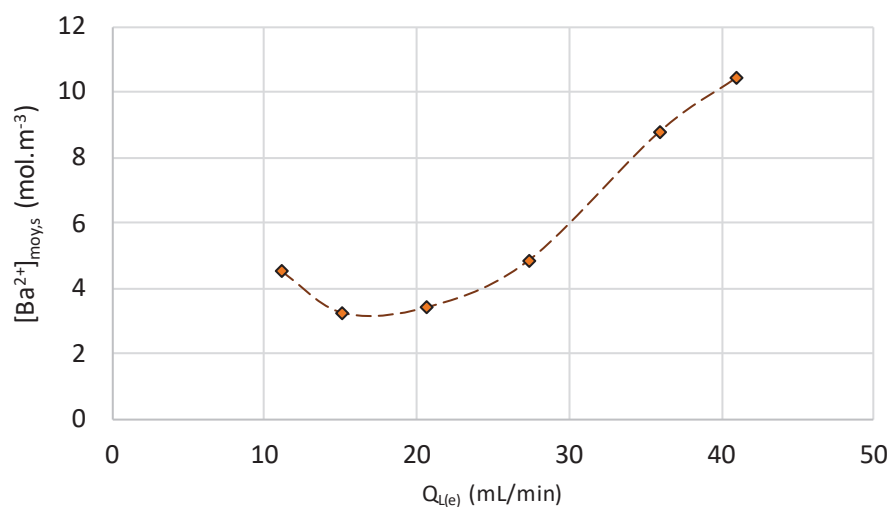


FIGURE 3.17 – Concentration en baryum moyenne du filtrat en sortie,  $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{moy},s}$ , en fonction du débit de liquide  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %,  $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP)}\cdot\text{min}^{-1}$

En théorie, lorsque le débit de liquide est augmenté deux effets antagonistes peuvent avoir un impact sur le rendement de cristallisation [164] :

- un effet favorable par amélioration du transfert de matière en phase liquide;
- un effet défavorable par réduction du temps de passage.

L'absence d'évolution du rendement en Figure 3.16, pour un débit de liquide situé entre 11 et 27 mL.min<sup>-1</sup>, signifie que l'amélioration du transfert avec l'augmentation de  $Q_{L(e)}$  permet de compenser l'effet de la diminution du temps de passage. Cependant, à partir de 36 mL.min<sup>-1</sup>, la réduction du temps de passage de la solution dans le module membranaire impacte négativement les performances du procédé : la concentration résiduelle en baryum augmente en sortie du module, diminuant le rendement de cristallisation.

La masse totale de cristaux accumulés à la fin de l'expérience augmente progressivement avec l'augmentation du débit de liquide (cf. Figure 3.18). À plus grand débit, les productivités sont meilleures (cf. Figure 3.15), ainsi les proportions de cristaux retenus dans le module, %BaCO<sub>3</sub>(acc), sont finalement similaires sur l'intégralité des débits testés (cf. Figure 3.16). Les cristaux s'accumulant ont tendance à décanter et à rester dans la partie inférieure du module. Ainsi, l'accumulation n'est pas liée à un manque d'espace entre les fibres mais à un phénomène de gravité. Avec des conditions hydrodynamiques plus favorables (i.e.  $Q_{L(e)}$  plus élevés), le dépôt serait probablement limité et l'entraînement des cristaux vers la sortie du module amélioré.

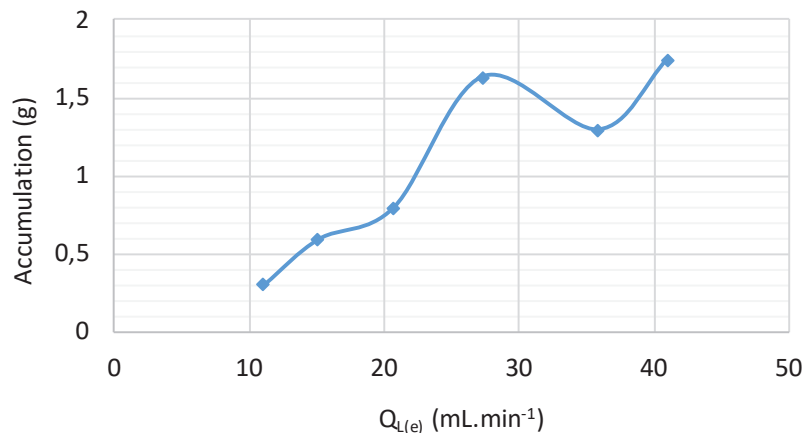


FIGURE 3.18 – Masses de cristaux accumulés en fonction du débit de liquide d'entrée,  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %,  $Q_{G(e)} = 40$  mL(NTP).min<sup>-1</sup>

### 3.2.3.2 Module PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 %

L'impact du débit de la phase liquide,  $Q_{L(e)}$ , sur les résultats expérimentaux est également analysé sur le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 25 %. La gamme de débit pour cette étude est de : 9 à 36 mL.min<sup>-1</sup>.



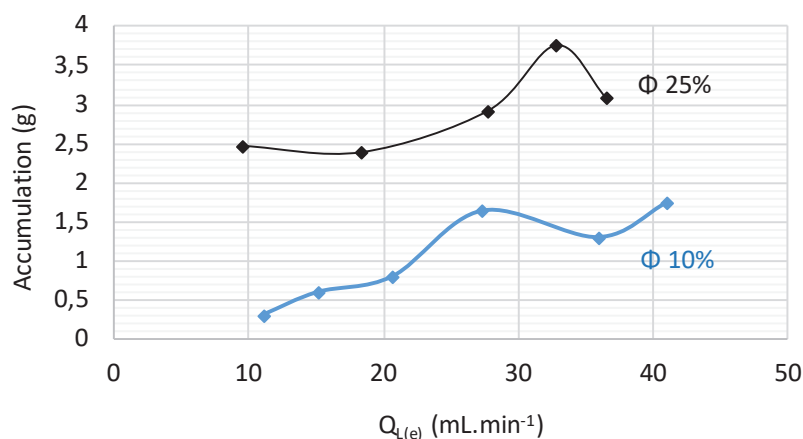


FIGURE 3.19 – Comparaison des masses de cristaux accumulés en fonction du débit de liquide d'entrée,  $Q_{L(e)}$ , pour les modules PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 % et  $\phi$  25 %

Pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %, la masse de cristaux accumulés augmente légèrement avec l'augmentation de  $Q_{L(e)}$  : de 2,5 à 3,5 g soit un peu plus que les masses accumulées dans le module  $\phi$  10 %, entre 0,5 et 1,5 g (cf. Figure 3.19). Dans le cas du module  $\phi$  25 %, l'accumulation est induite par un espace entre les fibres insuffisant par endroits. La répartition des cristaux emprisonnés dans la calandre est très hétérogène (cf. Figure 3.9). Ceci est dû à une grande hétérogénéité de l'agencement des fibres dans la calandre et donc des conditions hydrodynamiques aléatoires entre les fibres.

Comme pour le module d'une compacité de 10 %, les productivités estimées par les masses de cristaux récupérés,  $\dot{m}_{BaCO_3(s,moy)}$  et  $\dot{m}_{BaCO_3(moy1)}$ , s'améliorent avec l'augmentation du débit de liquide (cf. Figure 3.20).

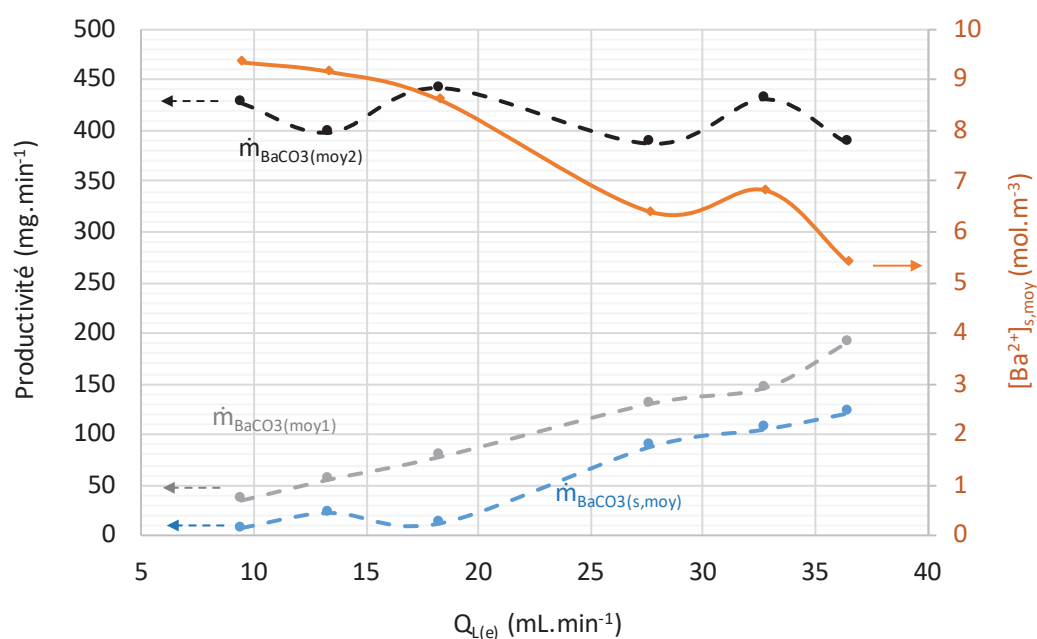


FIGURE 3.20 – Productivités en fonction du débit de liquide d'entrée,  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %,  $Q_{G(e)} = 100 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$

Néanmoins, l'écart entre  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}1)}$  et  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}2)}$  est considérable (cf. Figure 3.20). En effet, la surface d'échange étant bien plus importante pour le module  $\phi$  25 %, le flux de  $\text{CO}_2$  transféré est donc plus grand. En divisant le flux de  $\text{CO}_2$  transféré par la surface d'échange du module, on constate que l'ordre de grandeur est similaire pour les deux modules membranaires : un exemple de calcul est présenté au Tableau 3.12 pour un débit  $Q_{L(e)}$  de  $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

TABEAU 3.12 – Flux de  $\text{CO}_2$  transféré divisé par la surface d'échange du module membranaire (Modules PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 et 25 %), pour  $Q_{L(e)}$  de  $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Module	Surface d'échange (m <sup>2</sup> )	$\Delta Q_{G(\text{moy})}$ (mL(NTP).min <sup>-1</sup> )	$\frac{\Delta Q_{G(\text{moy})}}{\text{Surface échange}}$
PP-Teflon AF2400 10 %	$4,86 \cdot 10^{-2}$	188	3077
PP-Teflon AF2400 25 %	$1,21 \cdot 10^{-1}$	388	4083

L'augmentation de  $Q_{L(e)}$  favorise légèrement la consommation en baryum. Le rendement de cristallisation passe de 67 % pour un débit de  $9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  à 84 % pour un débit de  $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (cf. Figure 3.21). Ainsi, la consommation de baryum augmente, et la concentration résiduelle moyenne de baryum au cœur du liquide diminue progressivement (cf. Figure 3.20).

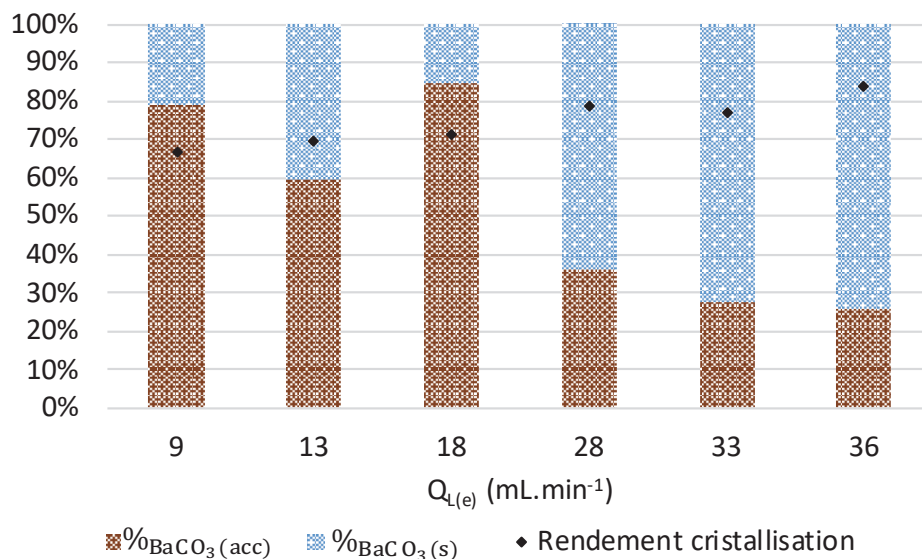


FIGURE 3.21 – Répartition du solide produit en fonction du débit de liquide d'entrée,  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon  $\phi$  25 %,  $Q_{G(e)} = 100 \text{ mL(NTP)}\cdot\text{min}^{-1}$

Deux explications peuvent justifier cette amélioration du rendement :

- la première peut être dû à une amélioration significative du transfert de matière avec l'augmentation de  $Q_{L(e)}$ . Cependant, la quantité de  $\text{CO}_2$  transféré pour ce module est bien plus grande que celle transférée avec le module  $\phi$  10 % (cf. Tableau 3.12), et ce quel que soit le débit de liquide imposé. Or, à faibles débits ( $Q_{L(e)} < 28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), les rendements obtenus pour le module  $\phi$  25 % sont inférieurs (cf. Figure 3.21) à ceux obtenus avec le module  $\phi$  10 % (cf. Figure 3.16). Les rendements auraient dû être similaires, voire supérieurs pour le module  $\phi$  25 % compte tenu de la plus grande quantité de  $\text{CO}_2$  transférée et de la plus grande surface d'échange. L'amélioration du transfert de matière en phase liquide ne peut donc être l'unique phénomène justifiant l'augmentation du rendement observée pour ce module ;
- la deuxième peut concerner l'influence du pH sur l'équilibre de solubilité du  $\text{BaCO}_3$ . En effet, l'écart minimal observé entre  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}1)}$  et  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}2)}$  (i.e.  $Q_{L(e)}$  de  $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), est de  $196 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ , soit deux fois plus que la valeur maximale observée pour le module  $\phi$  10% (i.e.  $79 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ , cf. Tableau 3.11). La quantité en  $\text{CO}_2$  dissous est donc relativement plus importante pour le module  $\phi$  25 % que pour le module  $\phi$  10%. Le pH du filtrat en sortie est très probablement inférieur à 6,6 (minimum obtenu pour le module  $\phi$  10 %, cf. Tableau 3.11) pour tous les débits. L'influence du pH sur la concentration en baryum à l'équilibre de solubilité du  $\text{BaCO}_3$  n'est plus négligeable. Ainsi, plus le pH diminue, plus la concentration à l'équilibre du baryum augmente et plus le rendement diminue. À noter que lorsque la solution est saturée en  $\text{CO}_2$ , sous  $P_{\text{CO}_2}$  d'environ 1 atm et à température ambiante de  $24^\circ\text{C}$ , la concentration résiduelle en baryum est d'environ  $12 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ , ce qui correspond à un pH proche de 6.

La Figure 3.21 montre que plus le débit augmente et plus la proportion de cristaux sortants  $\%_{\text{BaCO}_3(s)}$  augmente. À faible débit, le pourcentage de solide accumulé est cependant très important : 80 % contre à peine 10 % pour le module  $\phi$  10 % . Le balayage par la solution liquide n'est pas suffisant dans l'espace libre de la calandre pour emporter les cristaux produits. Il semble donc préférable de travailler avec un débit supérieur à  $33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  afin de favoriser leur entraînement vers la sortie du module.

### 3.2.4 Étude de l'influence de la concentration de baryum

Pour l'étude de ce paramètre, le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 10 % est utilisé et un débit d'entrée de liquide de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  est appliqué. Les concentrations de baryum initiales préparées ainsi que les masses de cristaux accumulés sont répertoriées dans le Tableau 3.13.

TABLEAU 3.13 – Accumulations obtenues en fonction de la concentration initiale de baryum pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %,  $Q_{L(e)} = 20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP)}\cdot\text{min}^{-1}$

$C_{\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}} (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	10	25	40	50	60
$[\text{Ba}^{2+}]_e (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	28,98	73,54	118,97	147,88	186,96
$m_{\text{BaCO}_3, \text{acc}} (\text{mg})$	1,41	0,34	2,22	1,52	2,28

Les masses accumulées ne présentent pas de tendance particulière (cf. Tableau 3.13) et sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de l'étude de l'influence de  $Q_{L(e)}$  pour ce même module (cf. Figure 3.19).

Plus la concentration augmente, et plus la quantité de  $\text{CO}_2$  transférée augmente (cf. Figure 3.22). En effet, la concentration de baryum à proximité de la membrane étant plus grande, le  $\text{CO}_2$  situé à l'interface est mieux consommé. Le potentiel chimique dans la phase liquide diminue et la réaction de précipitation joue le rôle de pompe chimique sur le transfert de matière. Un palier sur la quantité de  $\text{CO}_2$  transférée semble atteint lorsque la concentration dépasse  $150 \text{ mol.m}^{-3}$  (cf. Figure 3.22).

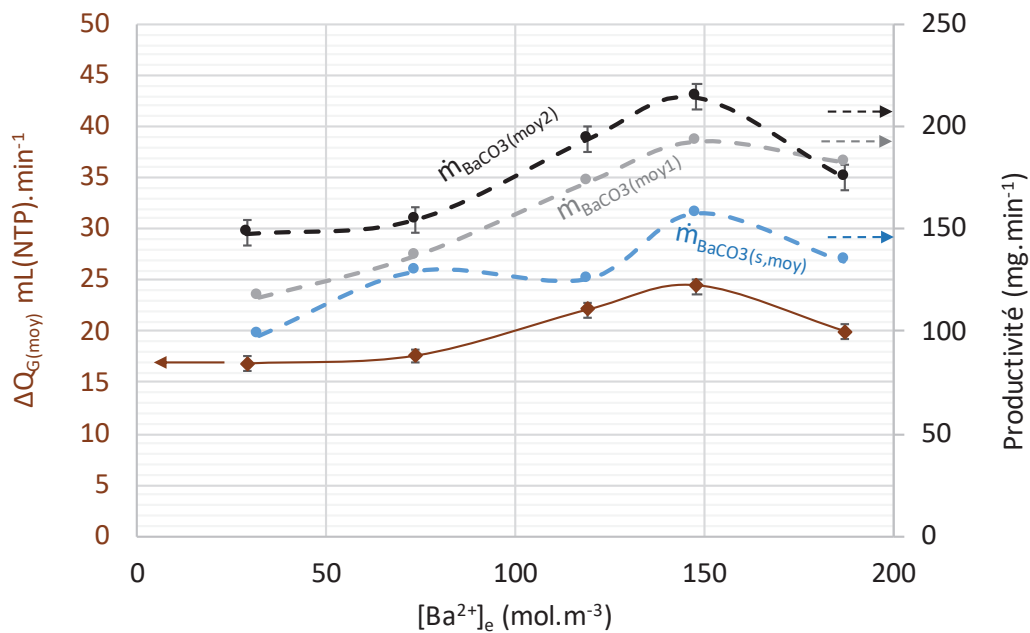


FIGURE 3.22 – Productivités et  $\Delta Q_{G(\text{moy})}$  en fonction de la concentration initiale de baryum pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %,  $Q_{L(e)} = 20 \text{ mL.min}^{-1}$ ,  $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP).min}^{-1}$

Par ailleurs, la productivité globale estimée par bilan de matière sur le baryum,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}1)}$ , et la productivité globale estimée par bilan de matière sur le  $\text{CO}_2$ ,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(\text{moy}2)}$ , sont identiques pour la concentration en baryum la plus élevée : environ égale à  $180 \text{ mg.min}^{-1}$ . Ainsi, le débit maximal de  $\text{CO}_2$ , qui peut être transféré à travers la membrane, est atteint. Côté liquide, la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous dans la solution est quasi nulle ainsi que l'effet éventuel de polarisation. L'effet de "pompe chimique" de la solution est à son maximum pour ce module lorsque la concentration initiale en baryum est de  $186,96 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Le même type de comportement est observé dans le cas d'une capture du  $\text{CO}_2$  par une solution d'ammoniac [72] : plus la concentration en ammoniac est grande et meilleure est l'efficacité de captage du  $\text{CO}_2$  en phase liquide, jusqu'à atteindre un palier.

La Figure 3.23 montre que lorsque la concentration augmente, le rendement de cristallisation diminue très fortement. Les ions baryum sont en large excès, ce qui explique que le  $\text{CO}_2$  transféré dans la solution est consommé dans son intégralité.

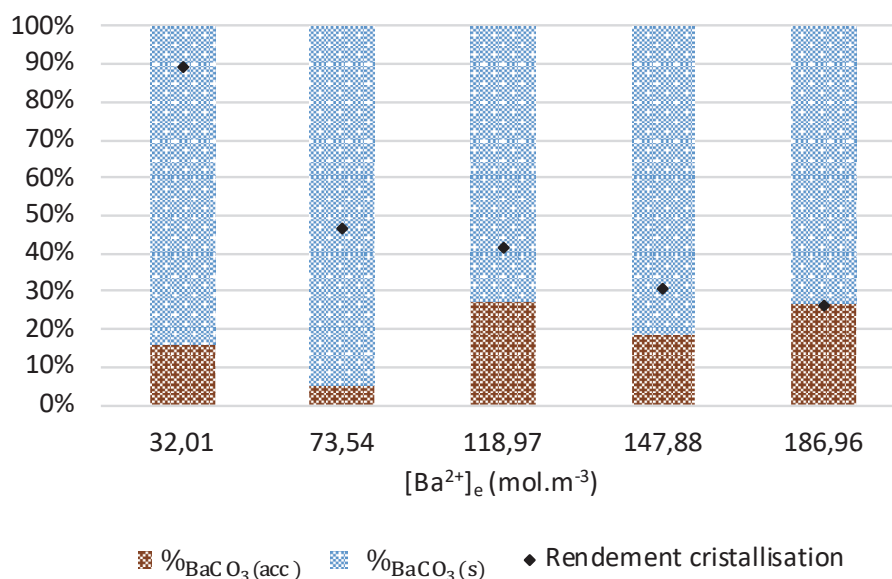


FIGURE 3.23 – Répartition du solide produit en fonction de la concentration initiale de baryum pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %,  $Q_{L(e)} = 20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_{G(e)} = 40 \text{ mL(NTP)}\cdot\text{min}^{-1}$

Pour améliorer le rendement à fortes concentrations initiales de baryum, une augmentation de la pression en  $\text{CO}_2$  dans les fibres creuses pourrait être envisagée. Cela permettrait d'accroître le flux de  $\text{CO}_2$  traversant la membrane.

### 3.2.5 Étude de l'influence de la compacité

L'étude de l'influence de la compacité est réalisée sur les modules PP-Teflon AF2400  $\phi$  10, 16 et 25 %, pour un même débit de liquide d'entrée de  $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , et pour une même vitesse de passage du gaz (cf. Tableau 3.4). Les résultats obtenus sont reportés à la Figure 3.24 et dans le Tableau 3.14.

TABEAU 3.14 – Masses de cristaux accumulées en fonction de la compacité du module PP-Teflon AF2400

Compacité du module PP-Teflon AF2400	$\phi$ 10 %	$\phi$ 16 %	$\phi$ 25 %
$m_{\text{BaCO}_3, \text{acc}}$ (mg)	1,30	1,64	3,06

Plus la compacité du module augmente et plus la quantité de cristaux accumulée est importante (cf. Tableau 3.14). De manière similaire, le pourcentage de solide accumulé croît avec la compacité (cf. Figure 3.24). Ainsi, plus les fibres occupent de l'espace dans la calandre et plus la probabilité de retenir les cristaux augmente, de même que la quantité de cristaux retenus.

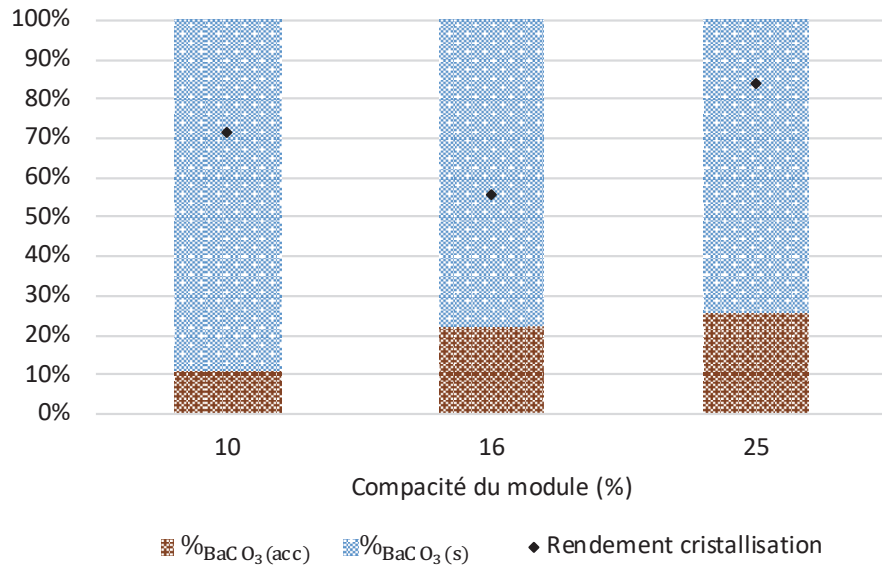


FIGURE 3.24 – Répartition du solide produit en fonction de la compacité du module PP-Teflon AF2400,  $Q_{L(e)} 36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

L'évolution des performances obtenues en fonction du temps montre une nette différence entre les modules PP-Teflon AF2400 testés (cf. Figure 3.25). Pour le module d'une compacité de 10 % les performances sont stables à  $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (cf. Figure 3.25) mais aussi pour l'intégralité des débits testés comme présenté auparavant (cf. Figure 3.14).

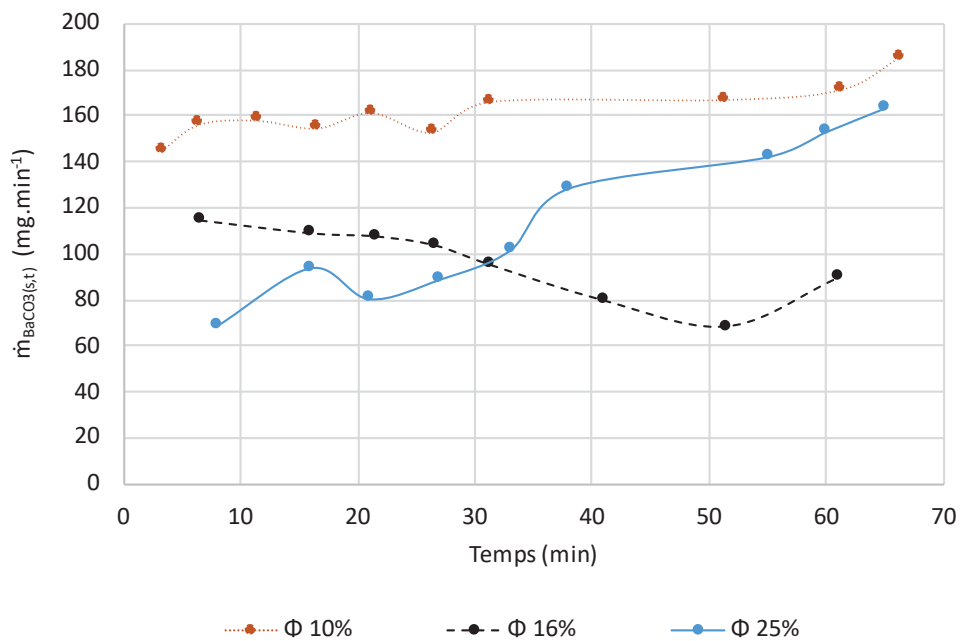


FIGURE 3.25 – Évolution de la productivité en sortie du module en fonction du temps pour les modules PP-Teflon AF2400 de différentes compacités,  $Q_{L(e)} 36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Le module d'une compacité de 16 % a le rendement de cristallisation le plus faible, de l'ordre de 55 % (cf. Figure 3.24), et la productivité tend à diminuer sur la deuxième moitié d'expérience, environ 30 min (cf. Figure 3.25) alors que la concentration résiduelle de baryum augmente (cf. Figure 3.26).

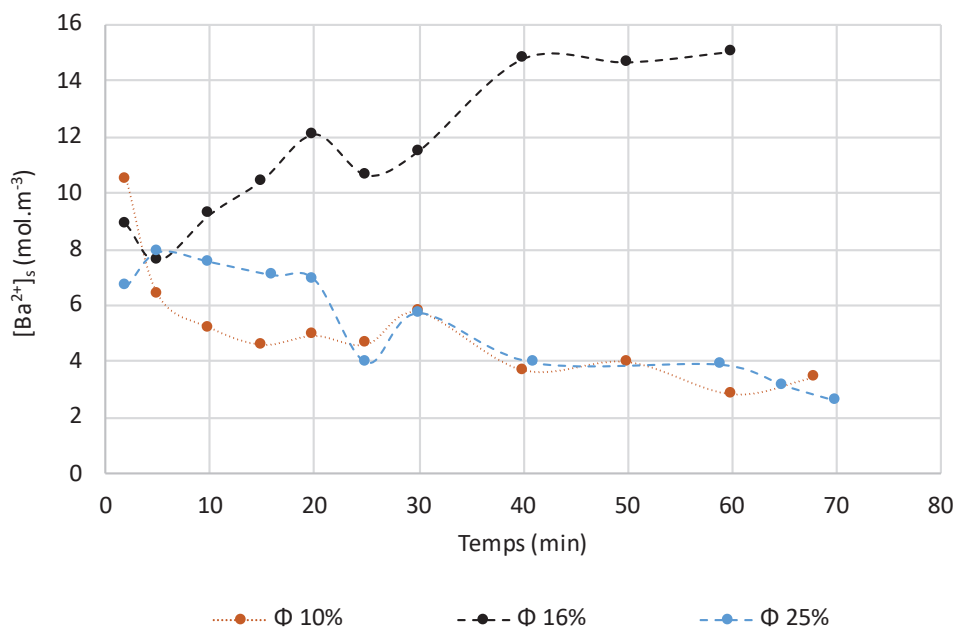


FIGURE 3.26 – Évolution de la concentration en baryum en sortie du module en fonction du temps et en fonction de la compacité du module membranaire PP-Teflon AF2400 -  $Q_{L(e)} 36 \text{ mL.min}^{-1}$

Ainsi, le transfert de  $\text{CO}_2$  serait moins efficace sur la deuxième partie d'expérience. En effet, visuellement, l'accumulation des cristaux dans le module membranaire semble plus homogène et localisée autour des fibres et non sous forme d'amas ou de paquets comme observé avec le module d'une compacité 25 %. Le gâteau se formant autour des fibres, l'épaisseur à traverser augmente, de même que la résistance au transfert de matière du  $\text{CO}_2$ . Pour limiter la formation du gâteau autour des fibres, des conditions hydrodynamiques plus cisailantes sont nécessaires pour mieux entraîner les cristaux produits. Toutefois, le débit de liquide imposé est quasiment le débit maximal délivré par la pompe utilisée. Avec le matériel utilisé sur l'installation, ce module colmatara très probablement davantage sur des expériences de plus longue durée.

Enfin, pour le module d'une compacité de 25 %, les performances présentent différentes évolutions en fonction de la gamme de débit de liquide imposée (cf. Figure 3.27).

Pour les débits relativement faibles, 9 à 13  $\text{mL.min}^{-1}$ , les productivités en sortie du module sont globalement constantes au cours du temps. En revanche, à 18  $\text{mL.min}^{-1}$ , la productivité n'est pas constante durant l'expérience. En effet, vers 20 min, soit environ à la moitié de l'expérience, la productivité commence à diminuer jusqu'à obtenir des valeurs proches de 0  $\text{mg.min}^{-1}$  en fin d'expérience. À ce moment, l'aspect visuel du filtrat est modifié. Ce dernier semble alors bien plus clair que durant les 20 premières minutes de l'expérience, suggérant alors que la quantité de cristaux sortants est moins importante. La Figure 3.21 montre que la proportion de solide accumulé a une valeur maximale à

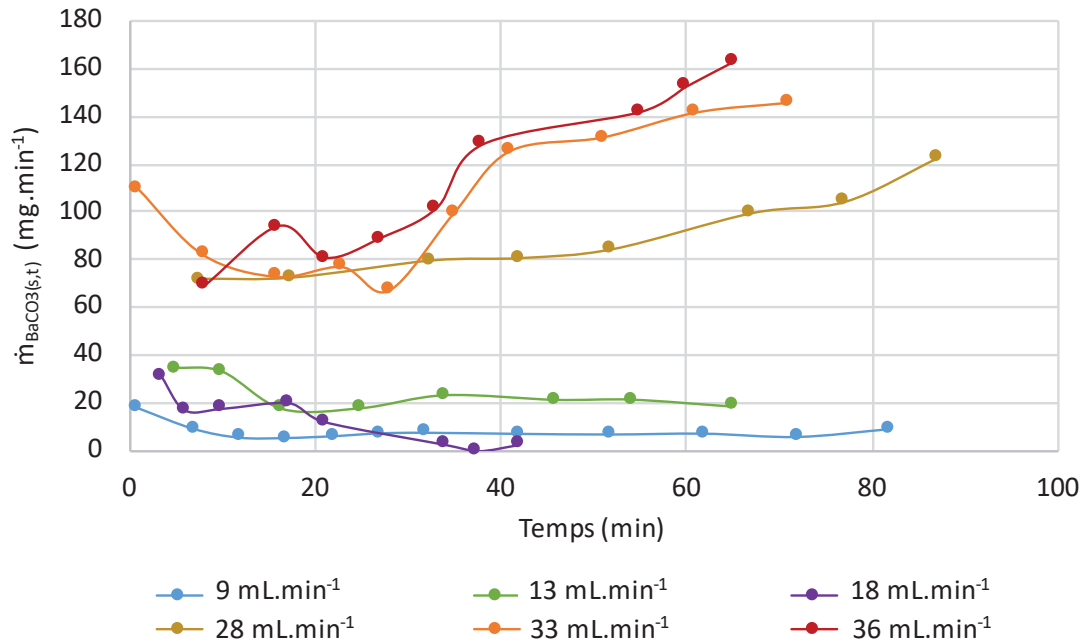


FIGURE 3.27 – Évolution de la productivité en sortie du module en fonction du temps et du débit d'entrée du liquide  $Q_{L(e)}$  - Module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %

18 mL.min<sup>-1</sup>. À partir de 28 mL.min<sup>-1</sup>, un changement significatif est noté concernant l'évolution de la productivité en fonction du temps (cf. Figure 3.27) : en fin de manipulation cette dernière continue de croître alors que précédemment, pour des débits inférieurs, elle diminue ou se stabilise.

La croissance de la productivité se produit de plus en plus tôt avec l'augmentation du débit (cf. Figure 3.27) :

- vers 50 min à 28 mL.min<sup>-1</sup>
- vers 30 min à 33 mL.min<sup>-1</sup>
- vers 20 min à 36 mL.min<sup>-1</sup>

Trois hypothèses pourraient expliquer ce phénomène :

- la première est qu'une certaine quantité de cristaux ayant commencée à s'accumuler est évacuée avec les autres cristaux produits grâce à une augmentation suffisante de la vitesse de passage du liquide (réduction du volume disponible par l'accumulation de cristaux) ;
- la deuxième est que l'augmentation de la vitesse de passage du liquide est suffisante pour renouveler sensiblement l'interface à proximité de la membrane, et donc le transfert de matière, en limitant le phénomène de polarisation mentionné dans les paragraphes précédents. Ainsi, la productivité est sensiblement améliorée. Cette hypothèse ne peut être appuyée par l'analyse de l'évolution du débit de CO<sub>2</sub> en sortie du module en fonction du temps (cf. Figure 3.28) : ce dernier augmente au fur et à mesure du temps pour les trois débits. Le flux de CO<sub>2</sub> transféré diminue donc au cours du temps : le nombre de fibres disponibles diminue probablement par un phénomène d'encrassement de plus en plus important ;



- la dernière hypothèse est une augmentation progressive du pH au cours du temps, induite par le phénomène d'encrassement. La quantité de  $\text{CO}_2$  transféré dans la solution diminue au cours du temps (cf. Figure 3.28) et l'augmentation de la vitesse de passage de la solution dans le volume restant de la calandre permet de limiter l'effet de polarisation de concentration par un meilleur renouvellement de l'interface membrane/solution. Ces deux effets induisent une augmentation du pH, responsable de l'amélioration de la productivité au cours du temps.

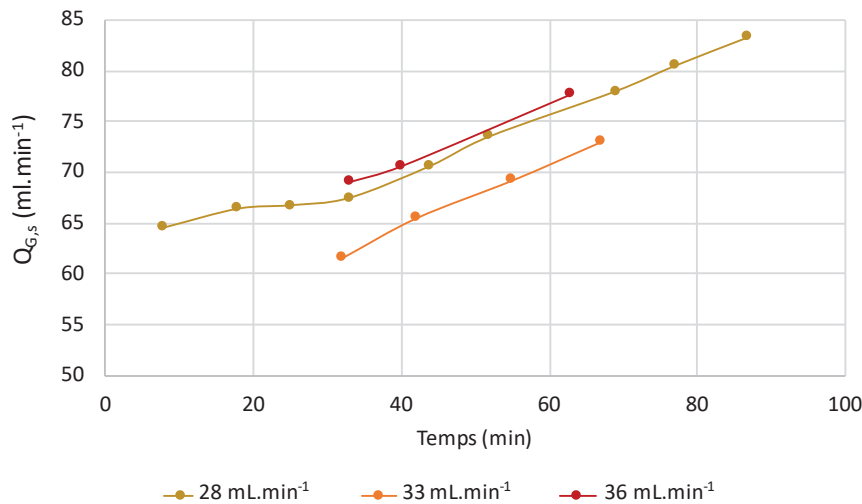


FIGURE 3.28 – Évolution du débit de  $\text{CO}_2$  sortant,  $Q_{G,s}$ , en fonction du temps et du débit de liquide d'entrée  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %

Pour identifier l'hypothèse la plus probable, les productivités en sortie du module  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t)}$  et les productivités globales  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(t)}$  calculées à partir d'un bilan de matière sur le baryum, sont représentées sur un même graphique (cf. Figure 3.29).

À  $28 \text{ mL.min}^{-1}$ , l'augmentation de la productivité en sortie du module,  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(s,t)}$ , suit la même tendance que la productivité globale estimée par bilan sur le baryum  $\dot{m}_{\text{BaCO}_3(t)}$ . La quantité de cristaux déposés dans le module membranaire est donc la même au cours du temps. Ce dépôt progressif de cristaux dans le module membranaire diminue l'espace disponible dans la calandre et le renouvellement de l'interface est meilleur dans le volume restant. Ainsi, l'effet de polarisation de concentration du  $\text{CO}_2$  dissous diminue, le pH du filtrat augmente progressivement, induisant une augmentation de la productivité globale et de la productivité à la sortie du module. À  $33$  et  $36 \text{ mL.min}^{-1}$ , les deux productivités augmentent avec le temps. Cependant, les deux courbes se superposent presque en fin d'expérience, notamment pour le débit de  $36 \text{ mL.min}^{-1}$ . La quantité de cristaux supplémentaire produite (i.e augmentation de la productivité globale au cours du temps), par amélioration progressive du transfert dans le volume restant est donc mieux évacué lorsque le débit augmente. Cependant, la productivité à la sortie du module ne dépasse jamais la productivité globale. L'hypothèse selon laquelle les cristaux accumulés sont évacués en fin d'expérience n'est pas suffisante pour expliquer les phénomènes observés. Si l'hypothèse était vérifiée alors la productivité en sortie aurait peut-être ponctuellement dépassée la productivité globale. La prolongation des expériences pourrait permettre de valider définitivement cette hypothèse.

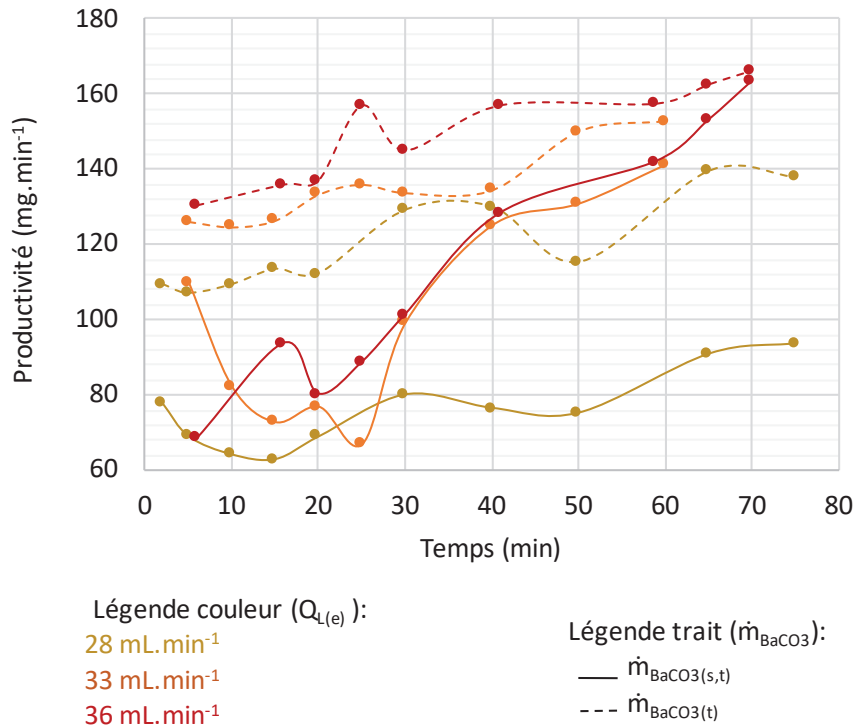


FIGURE 3.29 – Productivités en sortie du module  $\dot{m}_{BaCO_3(s,t)}$  et productivités globales  $\dot{m}_{BaCO_3(t)}$  en fonction du temps et du débit de liquide d'entrée  $Q_{L(e)}$ , pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %

La question qui subsiste est de savoir si à fort débit de liquide le module à 25 % atteint un régime permanent, où :

- la productivité en sortie est égale à la productivité globale;
- la productivité globale est trop importante et le système finit par se colmater définitivement (comme avec un débit de liquide d'entrée de 18 mL.min<sup>-1</sup>) du fait d'un débit insuffisant pour entrainer les cristaux produits en sortie du module.

Le Tableau 3.15 présente les productivités globales moyennes,  $\dot{m}_{BaCO_3(moyl)}$ , divisées par la surface d'échange disponible dans le module membranaire. Les modules d'une compacité de 20 % et 25 % présentent des performances comparables. Cependant, l'augmentation de la surface d'échange disponible pour le transfert ne permet pas une amélioration des performances du procédé : le module d'une compacité de 10 % est le plus performant.

TABEAU 3.15 – Performances des modules membranaires PP-Teflon AF2400 en fonction de la compacité du module

Compacité du module	$\phi$ 10 %	$\phi$ 16 %	$\phi$ 25 %
Performance (mg.m <sup>-2</sup> <sub>memb</sub> .min <sup>-1</sup> )	2633	1242	1258

### 3.2.6 Étude de la nature de la fibre

L'étude de l'influence de la nature de la fibre, composite ou auto-supportée, sur les performances du procédé est analysée en comparant les résultats obtenus sur les modules PP-Teflon AF2400 de 10, 16 et 25 % (fibres composites) avec ceux obtenus sur le module PDMS (fibres autosupportées). Tout comme pour l'étude sur la compacité, le débit de liquide d'entrée est de  $36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , et les débits de gaz spécifiques aux modules (cf. Tableau 3.4) sont appliqués.

La masse de cristaux accumulés pour le module PDMS est très faible, de 0,12 g, par rapport à 0,34 g, valeur la plus faible pour les modules PP-Teflon AF2400. La masse très faible de cristaux accumulés dans le module PDMS s'explique par sa petite taille (cf. Tableau 3.1). Il est difficile de comparer les résultats obtenus entre les deux types modules (i.e module PDMS et module Teflon AF2400). Par ailleurs, l'intégralité des cristaux produits est bloquée dans le module : la proportion de solide accumulée est de 100 %.

Pour le module PDMS, les cristaux s'accumulent initialement au niveau de la canalisation d'entrée, puis le "nuage blanc" évolue progressivement vers la canalisation de sortie. Après un certain temps le nuage de cristaux ne semble plus grossir alors qu'une portion des fibres non colmatées est encore visible. Le temps de contact de la solution avec la portion des fibres encore disponibles n'est plus suffisant pour réagir avec le baryum en circulation. La productivité est proche de zéro,  $1,9 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ , de même le rendement de cristallisation est de 0,9 %. Les cristaux ne circulent pas dans le module PDMS et la résistance au transfert de matière augmente au fur et à mesure que le module se colmate.

Ainsi, le module PDMS présente la moins bonne performance de l'ensemble des modules utilisés :  $962 \text{ mg}\cdot\text{m}_{\text{memb}}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  contre  $1242 \text{ mg}\cdot\text{m}_{\text{memb}}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ , valeur la plus faible des modules PP-Teflon AF2400 (cf. Tableau 3.15). L'augmentation de la surface d'échange ne permet pas d'accroître les performances du procédé pour deux raisons :

- les fibres autosupportées du module PDMS présentent une épaisseur de matériau dense de  $50 \mu\text{m}$  alors que pour les fibres composites des modules PP-Teflon AF2400, l'épaisseur de la couche dense est seulement de  $1 \mu\text{m}$  sur un support poreux de  $50 \mu\text{m}$ . La résistance au transfert de matière est donc bien plus grande pour le module PDMS en raison d'une épaisseur du matériau dense plus importante ;
- la géométrie du module PDMS n'est probablement pas optimale : le volume disponible dans la calandre est plus faible (compacité estimée à 26 %) et le diamètre de sortie de la solution liquide (au niveau du connecteur) est plus faible. Par conséquent, l'évacuation des cristaux est difficile, d'où l'apparition du colmatage inter-fibres dès le début de l'expérience.

### 3.3 Conclusion

Les différents paramètres étudiés en mode dynamique ont pour but de mieux comprendre le fonctionnement du procédé en conditions opératoires réelles, à l'échelle laboratoire. L'objectif final est de sélectionner les paramètres expérimentaux permettant l'obtention de performances stables et de valider ainsi le concept proposé.

Les résultats obtenus montrent que les performances du procédé sont fonction de la qualité du transfert de matière, en particulier côté calandre, dans la phase liquide. Cette observation est concordante avec les études faites sur les contacteurs membranaires G-L : la résistance de transfert est principalement localisée dans la phase liquide.

Compte tenu de cette limitation, la théorie reporte qu'avec un temps de passage suffisant dans le module, une augmentation du débit de liquide permet une hausse du rendement de cristallisation. Pour le module d'une compacité de 10 % le rendement est déjà trop élevé à faible débit et l'amplitude sur la variation de débit est trop faible pour induire des améliorations significatives. Pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %, l'amélioration du rendement avec l'augmentation du débit de liquide semble plutôt induite par une influence positive du pH.

Le gaz circulant dans les fibres creuses étant un gaz pur, l'augmentation de son débit ne permet pas l'amélioration des performances du procédé. En revanche une variation de pression imposée dans les fibres pourrait avoir un impact sur le flux de CO<sub>2</sub> transféré, et donc une influence sur les performances. Ce paramètre opératoire serait intéressant à étudier dans un travail complémentaire.

L'augmentation de la compacité induit des aléas importants sur les masses de cristaux accumulés côté calandre. Un colmatage inter-fibres est observé pour les modules PP-Teflon AF2400 de compacités 16 et 25 %, dont les performances évoluent avec le temps alors que celles du modules à 10 % restent parfaitement stables.

La composition des fibres, et la géométrie du module sont deux paramètres importants dans l'obtention d'un procédé performant. Si la fibre est autosupportée, l'épaisseur du matériau dense augmente ainsi que la résistance au transfert. De même, si la géométrie du module n'est pas optimisée, en particulier si l'ouverture permettant l'évacuation des cristaux est trop faible et si la compacité du module est trop élevée, le module risque de colmater. C'est pour ces deux raisons que le module PDMS s'est bouché dès le début des expériences alors que ce même matériau avait été jugé prometteur durant les essais en conditions statiques.

Finalement, l'utilisation d'un contacteur membranaire pour réaliser une cristallisation continue est un procédé viable à condition que :

- la membrane présente une faible résistance au transfert de matière (fibres composites) et que le matériau dense soit non colmatant en conditions statiques;
- la géométrie du module soit appropriée;
- les conditions hydrodynamiques imposées côté calandre soient contrôlées et favorables à une évacuation continue des cristaux (i.e débit de liquide suffisamment élevé). Ceci ne peut être assuré si la compacité est trop élevée : l'influence de l'agencement des fibres dans la calandre est trop importante et le colmatage entre les

fibres apparait. Ces deux facteurs augmentent le risque de modifications locales de l'écoulement.

Par ailleurs, l'accumulation de cristaux peut être fluctuante d'une manipulation à l'autre, en particulier pour les modules à forte compacité (PP-Teflon AF2400 de compacité 16 et 25 %). Cependant, cette variation n'impacte pas le rendement de cristallisation et la productivité globale moyenne sur la durée d'expérience choisie. Ces deux paramètres sont donc choisis pour la comparaison entre les résultats expérimentaux avec les résultats numériques obtenus au chapitre 4.

# Chapitre 4

## Modélisation

Ce dernier chapitre présente les résultats des simulations numériques CFD (Computational Fluid Dynamics) réalisées avec le logiciel COMSOL.

La CFD fait référence aux méthodes numériques utilisées pour résoudre des problématiques liées à la mécanique des fluides. Les outils numériques de CFD, tels que COMSOL, permettent de prédire le comportement hydrodynamique d'un système et donc d'analyser ses performances. Par exemple, la CFD est appliquée sur les contacteurs membranaires utilisés pour le captage du CO<sub>2</sub> par une solution aqueuse afin de voir l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité de captage [167, 168, 169, 170]. L'utilisation des contacteurs membranaires pour la cristallisation étant plus rare, les travaux de modélisation à ce sujet sont de ce fait moins fréquents. Quelques exemples de modélisation sont proposés pour des applications de type antisolvant [171] ou pour des systèmes réactifs [97]. Deux approches concernant la modélisation de la cinétique de cristallisation peuvent être envisagées : l'utilisation d'une cinétique simplifiée permettant de ne s'intéresser qu'aux conditions de mélange et à l'hydrodynamique [171], l'utilisation d'une cinétique plus complexe intégrant les vitesses de nucléation et de croissances cristalline [97]. Cette dernière approche présente un intérêt si l'objectif est d'avoir une prédiction fine des niveaux de sursaturation en tout point du module et d'obtenir une estimation de la DTC. Dans les deux cas d'études cités [97, 171], la pertinence des résultats numériques est évaluée par comparaison avec les résultats expérimentaux, notamment concernant la taille des cristaux produits.

Dans le chapitre précédent, l'objectif des expériences dynamiques était d'étudier les performances d'une cristallisation continue. Le procédé était évalué d'un point de vue productivité. C'est donc ce même critère de productivité qui est repris pour ajuster les résultats numériques aux résultats expérimentaux.

Cette partie modélisation vise à évaluer les possibilités et les limites de la modélisation sous COMSOL des contacteurs membranaires denses appliqués à la cristallisation. Plus particulièrement, le but de ce chapitre est :

- d'apporter une compréhension plus fine du procédé, et notamment sur les phénomènes limitant les performances du système par analyse des profils de concentrations des réactifs ;
- de reproduire les résultats expérimentaux à travers la productivité globale par l'utilisation d'un seul paramètre ajustable.

## 4.1 Le modèle

### 4.1.1 Géométrie

Le volume, sur lequel sont appliquées les équations de transfert de matière et d'écoulement, est une géométrie simplifiée du système. Un système 3D composé uniquement de deux cylindres concentriques est considéré : le cylindre interne étant une fibre creuse et le cylindre externe étant un volume de solution "libre" défini selon la théorie d'Happel [162].

De cette géométrie 3D simplifiée et en supposant une symétrie de rotation, il est possible de réaliser une coupe plan de la fibre creuse en son centre. Cette coupe plane traverse alors les trois compartiments permettant de définir les différents domaines de résolution des équations sous COMSOL (cf. Figure 4.1) :

- un domaine lumen de largeur  $r_{f,int}$
- un domaine correspondant à la membrane, d'épaisseur  $r_{f,ext} - r_{f,int}$
- un domaine côté calandre de largeur  $r_{c,h} - r_{f,ext}$

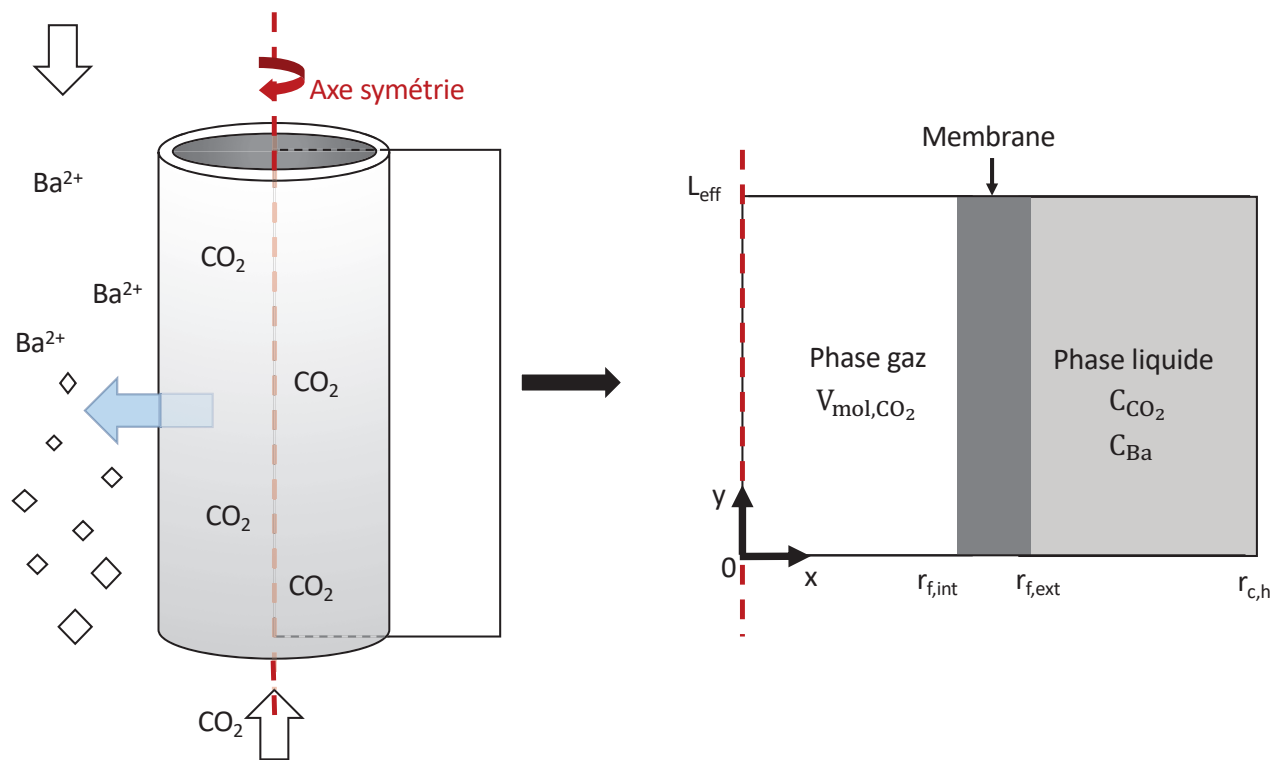


FIGURE 4.1 – (a) Schéma d'une fibre creuse entourée du volume de fluide libre circulant dans la calandre (b) Coupe plane 2D à partir du centre de la fibre creuse

Il est possible d'obtenir les résultats pour une géométrie 3D par révolution autour de l'axe de symétrie. Pour cette étude, le système 2D est suffisant : les profils de vitesse et de concentration correspondant sont obtenus dans chacune des zones par résolution des équations selon la longueur de la fibre et le sens radial.

## 4.1.2 Équations

### 4.1.2.1 Transfert de matière

La variation de quantité de matière d'une espèce  $i$ , au sein d'un volume élémentaire  $dV$  est représentée par l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = R_i \quad (4.1)$$

$t$	Temps	[s]
$C_i$	Concentration de l'espèce $i$	[mol.m <sup>-3</sup> ]
$N_i$	Densité de flux molaire	[mol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ]
$R_i$	Vitesse de réaction, avec un signe négatif pour les deux réactifs	[mol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> ]

En considérant le régime stationnaire, et en développant le flux convectif et diffusif (démonstration détaillée en Annexe D.1) les deux équations disponibles dans le module « Transport d'espèces chimiques diluées » du logiciel de COMSOL sont retrouvées :

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + \vec{u} \cdot \nabla C_i = R_i \quad (4.2)$$

$$\vec{N}_i = -D_i \nabla C_i + C_i \vec{u} \quad (4.3)$$

$D_i$	Coefficient de diffusion de l'espèce $i$	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$u$	Vitesse	[m.s <sup>-1</sup> ]

Par ailleurs, le module "Transport d'espèces chimiques concentrées", disponible sous COMSOL doit être utilisé dans le cas où la distinction entre soluté/solvant est impossible. Les deux approches se basent sur les mêmes équations pour décrire le transfert de matière, à la différence près qu'en système concentré le bilan matière est massique (cf. Annexe D.1). En système concentré, le modèle mis en place est plus complexe : les propriétés du mélange évoluent avec les modifications de composition des constituants. Le choix des équations de transfert de matière sous COMSOL s'est donc porté sur celui de "Transport d'espèces chimiques diluées". Il implique alors les hypothèses suivantes :

- une faible évolution des propriétés du gaz, autrement dit la différence de pression entre l'entrée et la sortie des fibres creuses est négligeable ;
- la variation des propriétés du solvant (i.e. l'eau) circulant avec la formation de cristaux n'est pas prise en compte.

Pour résoudre le système d'équations 4.2, la connaissance du vecteur vitesse  $u$  est nécessaire pour l'estimation du flux de matière convectif. Pour cela, deux choix sont possibles :

- utiliser le module "Écoulement laminaire" disponible dans COMSOL, couplé au module "Transport d'espèces diluées" grâce à l'interface multiphysique ;
- écrire directement les équations régissant les profils de vitesse développés dans les compartiments considérés.



#### 4.1.2.2 Physique d'écoulement

Pour un fluide Newtonien, incompressible en écoulement de type laminaire, la dynamique est décrite par les équations de conservation de quantité de mouvement et de conservation de masse de Navier-Stokes [172] :

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \times \nabla) \vec{u} = -\nabla p + \mu \Delta \vec{u} \quad (4.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (4.5)$$

$\rho$	Masse volumique du fluide	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$p$	Pression	[Pa]
$\mu$	Viscosité dynamique du fluide	[Pa.s]

Ces deux équations sont celles présentées dans le module "Écoulement laminaire" de COMSOL. Il n'existe pas de solution analytique à ces équations, COMSOL utilise des solutions approximatives dont la méthode de calcul n'est pas explicitement présentée dans le logiciel.

##### a) Profil de vitesse côté lumen

La loi d'Hagen-Poiseuille propose une résolution de l'équation de Navier-Stokes dans le cas où le fluide est mis en circulation dans une conduite cylindrique et que la canalisation est suffisamment longue pour permettre le développement intégral du profil théorique. En supposant que la vitesse radiale est négligeable par rapport à la vitesse axiale, le profil de vitesse selon  $z$  est de forme parabolique, le champ de vitesse correspondant est obtenu analytiquement selon la relation suivante [172] :

$$u_{f(r)} = u_{f,max} \left( 1 - \frac{r^2}{r_{f,int}^2} \right) \quad (4.6)$$

$r$	Coordonnée radiale	[m]
$r_{f,int}$	Rayon interne de la fibre	[m]
$u_{f(r)}$	Vitesse à l'intérieur de la fibre pour un rayon $r$ donné	[m.s <sup>-1</sup> ]
$u_{f,max}$	Vitesse maximale atteinte au centre de la fibre creuse	[m.s <sup>-1</sup> ]

La vitesse maximale  $u_{f,max}$  peut être estimée à partir de la vitesse moyenne  $\langle u_f \rangle$ , aussi appelée vitesse débitante, avec :

$$\langle u_f \rangle = \frac{u_{f,max}}{2} = \frac{Q}{\Omega_{f,int,TOT}} = \frac{Q}{N_f r_{f,int}^2 \pi} \quad (4.7)$$

$Q$	Débit volumique de fluide circulant dans la fibre	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$N_f$	Nombre de fibres	[-]
$r_{f,int}$	Rayon interne d'une fibre	[m]
$\Omega_{f,int,TOT}$	Section interne totale des fibres	[m <sup>2</sup> ]

Ainsi :

$$u_{f(r)} = 2\langle u_f \rangle \left( 1 - \frac{r^2}{r_{f,int}^2} \right) \quad (4.8)$$

Dans cette étude, le fluide circulant dans la fibre creuse est un gaz, donc un fluide compressible. En supposant que l'écoulement est piston et que les pertes de charges liées à la circulation du fluide dans la fibre creuse sont négligeables, la vitesse moyenne du gaz est alors considérée comme constante.

### b) Profil de vitesse côté calandre

La vitesse du fluide circulant dans la calandre peut être estimée à l'aide de la théorie de la surface libre de Happel couplée à loi d'Hagen-Poiseuille. Cette théorie, très couramment employée dans la modélisation des contacteurs membranaires [167, 173] s'écrit [162] :

$$u_{c(r)} = 2\langle u_c \rangle \left[ 1 - \left( \frac{r_{f,ext}}{r_{c,h}} \right)^2 \right] \times \left[ \frac{\left( \frac{r}{r_{c,h}} \right)^2 - \left( \frac{r_{f,ext}}{r_{c,h}} \right)^2 + 2 \ln \left( \frac{r_{f,ext}}{r_c} \right)}{3 + \left( \frac{r_{f,ext}}{r_{c,h}} \right)^4 - 4 \left( \frac{r_{f,ext}}{r_{c,h}} \right)^2 + 4 \ln \left( \frac{r_{f,ext}}{r_{c,h}} \right)} \right] \quad (4.9)$$

$u_{c(r)}$	Vitesse du fluide côté calandre à un rayon $r$ fixé	[m.s <sup>-1</sup> ]
$r_{c,h}$	Rayon de la surface libre de Happel	[m]
$\langle u_c \rangle$	Vitesse moyenne du fluide côté calandre	[m.s <sup>-1</sup> ]

### c) Vitesses moyennes

À partir des profils de vitesse, il est possible d'estimer la vitesse moyenne  $\langle u \rangle$ . Pour une valeur de  $z$  fixée, et en considérant une géométrie cylindrique, on a alors la relation suivante (cf. Démonstrations en Annexe D.2) :

$$\langle u \rangle = 2 \frac{\int_{R_1}^{R_2} u(r) r dr}{(R_2 - R_1)^2} \quad (4.10)$$

$\langle u \rangle$	Vitesse moyenne	[m.s <sup>-1</sup> ]
$u(r)$	Vitesse locale au point de coordonnées radiale $r$	[m.s <sup>-1</sup> ]

Côté lumen, l'intégration se fait du centre de la fibre  $R_1 = 0$  au rayon interne  $R_2 = r_{f,int}$  (m). Côté calandre l'intégration s'applique du rayon externe de la fibre  $R_1 = r_{f,ext}$  (m) au rayon de Happel  $R_2 = r_{c,h}$  (m).

**c) Nombre de Reynolds**

Le nombre de Reynolds dans la fibre creuse est calculé en utilisant les propriétés du  $\text{CO}_2(g)$  proposées par COMSOL. Pour estimer le type d'écoulement s'opérant dans la fibre creuse, le nombre de Reynolds moyen entre l'entrée et la sortie de la fibre est estimé :

$$\text{Re}_{f(\text{moy})} = \frac{\rho_{\text{CO}_2} r_{f,\text{int}}}{\mu_{\text{CO}_2}} \times \left[ \langle \mathbf{u} \rangle_{f,(e)} + \langle \mathbf{u} \rangle_{f,(s)} \right] \quad (4.11)$$

$\rho_{\text{CO}_2}$  Masse volumique du  $\text{CO}_2$  [kg.m<sup>-3</sup>]  
 $\mu_{\text{CO}_2}$  Viscosité dynamique du  $\text{CO}_2$  [Pa.s]

Côté calandre, la longueur caractéristique à prendre en compte est le diamètre hydraulique. Pour rappel, la définition du diamètre hydraulique est [174] :

$$D_h = \frac{4 \times \text{section de passage}}{\text{périmètre mouillé}} \quad (4.12)$$

$$D_h = \frac{4\pi(r_{c,h}^2 - r_{f,\text{ext}}^2)}{2\pi r_{f,\text{ext}}}$$

Ainsi, le Reynolds moyen, entre l'entrée et la sortie de la calandre, est calculé de la manière suivante :

$$\text{Re}_{c(\text{moy})} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \times \left[ \langle \mathbf{u} \rangle_{c,(e)} + \langle \mathbf{u} \rangle_{c,(s)} \right] \times \frac{r_{c,h}^2 - r_{f,\text{ext}}^2}{r_{f,\text{ext}}} \quad (4.13)$$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  Masse volumique de l'eau [kg.m<sup>-3</sup>]  
 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  Viscosité dynamique de l'eau [Pa.s]

**4.1.2.3 Réaction chimique**

**a) Cinétique de précipitation du  $\text{BaCO}_3$**

La cinétique de précipitation du  $\text{BaCO}_3$  est composée d'une cinétique de nucléation primaire hétérogène et d'une vitesse de croissance données ci-dessous [133] :

$$r_{\text{N1,BaCO}_3} = 6,4 \cdot 10^{24} \exp\left(-\frac{22065}{RT}\right) \exp\left(-\frac{58,7}{(\ln S)^2}\right) \quad (4.14)$$

$$G_{\text{L,BaCO}_3} = 9,5 \cdot 10^{-7} \tanh\left(-\frac{1,35 \cdot 10^{-2}}{s}\right) s^2 \quad (4.15)$$

$r_{N1,BaCO_3}$	Fréquence de nucléation primaire du $BaCO_3$	$[nb.m^{-3}.s^{-1}]$
S	Rapport de sursaturation	[-]
s	Sursaturation relative	[-]
$G_{L,BaCO_3}$	Cinétique de croissance du $BaCO_3$	$[m.s^{-1}]$

La cinétique de nucléation (cf. Équation 4.14) est valable pour un niveau de sursaturation S compris ente 35 et 280 [133].

### b) Cinétique simplifiée dans le code de simulation

La vitesse de formation du carbonate de baryum  $R_{BaCO_3}$  (terme positif car il s'agit d'un produit) est égale à la vitesse de consommation du baryum  $R_{Ba}$  (terme négatif) et à la vitesse de consommation des ions carbonate côté calandre  $R_{CO_3^{2-}}$  (terme négatif) :

$$R_{BaCO_3} = -R_{Ba} = -R_{CO_3^{2-}} \quad (4.16)$$

L'unité de ces deux vitesses de réactions est le  $mol.m^{-3}.s^{-1}$ .

Faire une équivalence entre  $R_{BaCO_3}$ ,  $r_{N1,BaCO_3}$  et  $G_{L,BaCO_3}$  en terme d'unité n'est pas réalisable. Pour intégrer les cinétiques de nucléation et de croissance dans la vitesse de formation du  $BaCO_3$ , il faut pour cela utiliser un flux de croissance du cristal  $S_g$  exprimé en  $mol.m^{-3}.s^{-1}$ . Ce flux fait intervenir les moments de la DTC, et nécessiterait ainsi le développement d'un modèle plus complexe [97]. La méthodologie utilisée par Kieffer et al. pour la précipitation du  $BaSO_4$  [97] est reprise : la cinétique simplifiée suit une réaction du second ordre, avec un constante de cinétique k fixe. Les ordres partiels des réactifs (baryum et ions carbonate) étant de 1, leur influence sur la cinétique de formation du  $BaCO_3$  est prise en compte. Les cinétiques de croissance et de nucléation sont fonction de la sursaturation, donc de la concentration des deux espèces réactives. Ainsi :

$$R_{Ba} = R_{CO_3^{2-}} = -kC_{Ba^{2+}} C_{CO_3^{2-}} \quad (4.17)$$

Le modèle, tel que développé, ne fait pas de distinction entre les différentes formes ioniques du  $CO_2$  dissous en solution. Seule la concentration totale en  $CO_2$  dissous est considérée,  $C_{CO_2}$ , ainsi dans l'équation 4.17,  $C_{CO_2} = C_{CO_3^{2-}}$ . Ceci suppose alors que la forme  $CO_3^{2-}$  prédomine en présence des ions baryums, par effet tampon des ions  $OH^-$  initialement introduits avec la dissolution de l'hydroxyde de baryum. C'est uniquement lorsque  $C_{Ba^{2+}}$  tend vers zéro, que le  $CO_2$  dissous s'accumule majoritairement sous forme  $HCO_3^-$  puis sous forme  $H_2CO_3$ , avec la diminution du pH de la solution.

## 4.1.3 Représentation, conditions limites et maillage

### 4.1.3.1 Représentation de la membrane

La représentation de la membrane sous COMSOL se fait par un ou deux domaines, selon si la membrane est autosupportée (cas du module PDMS) ou composite (cas des modules PP-Teflon AF2400) (cf. Tableau 4.1).

TABEAU 4.1 – Équations aux interfaces pour une membrane dense ou composite

Nature de la membrane	Équations aux interfaces [175] [176]
<p>Membrane dense (MD)</p>	$C_{f(i_1)} = \frac{C_{MD(i_1)}}{S_o RT} \quad (4.18)$ $C_{c(i_2)} = \frac{C_{MD(i_2)}}{S_o H_{cp}} \quad (4.19)$
<p>Membrane composite (MS + MD)</p>	$C_{f(i_1)} = C_{MS(i_1)} \quad (4.20)$ $C_{MS(i_2)} = \frac{C_{MD(i_2)}}{S_o RT} \quad (4.21)$ $C_{c(i_3)} = \frac{C_{MD(i_3)}}{S_o H_{cp}} \quad (4.22)$
Nature de la membrane	Équations aux interfaces [175] [176]
<p>Membrane poreuse équivalente (MP)</p>	$C_{MP(i_1)} = C_{f(i_1)} \quad (4.23)$ $C_{c(i_2)} = \frac{RT}{H_{cp}} C_{MP(i_2)} \quad (4.24)$

$S_o$  Coefficient de solubilité dans membrane

$H_{cp}$  Constante de Henry

$i_1, i_2, i_3$  Interfaces n°1, 2 et 3

$$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}]$$

$$[\text{Pa} \cdot (\text{molCO}_2 / \text{m}^3_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}]$$

Lorsqu'une interface inclut une membrane dense, l'expression de la condition limite requiert la connaissance du coefficient de solubilité  $S_o$  du soluté dans la membrane (cf. Ta-

bleau 4.1). Pour les membranes poreuses, seule la connaissance de la constante de Henry est nécessaire. Ainsi, les membranes denses et composites sont modélisées sous la forme d'une membrane poreuse équivalente (cf. Tableau 4.1).

#### 4.1.3.2 Conditions limites aux interfaces et frontières

Le Tableau 4.2 récapitule les conditions limites choisies pour chacune des frontières et interfaces numérotées en Figure 4.2.

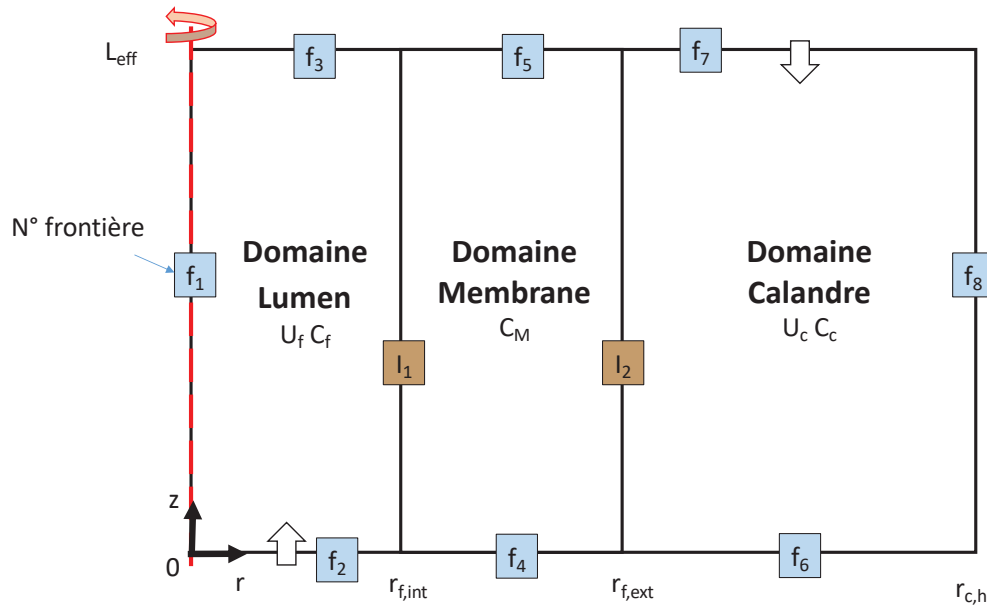


FIGURE 4.2 – Schéma de la géométrie du modèle avec la numérotation des frontières et interfaces associées

TABEAU 4.2 – Conditions limites imposées aux frontières et interfaces

N°	Localisation	Condition limite
f <sub>1</sub>	Centre de la fibre creuse	Symétrie axiale
f <sub>2</sub>	Entrée gaz	$u_{f_2}$ et $C_{f_2,CO_2}$
f <sub>3</sub>	Sortie gaz	Flux convectif
f <sub>4</sub>	Extrémité membrane	Flux nul
f <sub>5</sub>	Extrémité membrane	Flux nul
f <sub>6</sub>	Sortie du liquide	Flux convectif
f <sub>7</sub>	Entrée du liquide	$u_{c_5}$ , $C_{c_5,CO_2}$ et $C_{c_5,Ba^{2+}}$
f <sub>8</sub>	Centre de la calandre	Symétrie
i <sub>1</sub>	Interface gaz/membrane	$C_{M,i_1} = C_{f,i_1}$ Non glissement
i <sub>2</sub>	Interface membrane/liquide	$C_{c,i_2} = \frac{RT}{H_{cp}} C_{M,i_2}$ Non glissement

Pour les interfaces  $i_1$  et  $i_2$ , les frontières sélectionnées sous COMSOL sont des frontières de type "contrainte sur point". Ce type de frontière permet d'assurer la continuité du flux par utilisation d'un solveur numérique permettant de vérifier la relation imposée.

#### 4.1.3.3 Maillage

Les valeurs locales de vitesse et de concentration sont calculées dans chacun des compartiments, selon  $x$  et  $y$  aux nœuds de maillage. Le maillage s'adapte à la géométrie : le logiciel affine le maillage à proximité des interfaces et impose des espacements plus importants au centre des compartiments (cf. Figure 4.4). Le nombre de noeuds est fonction de la précision du raffinement choisie : des essais préliminaires montrent qu'une définition de type "maillage plus fin" est suffisante. Au delà, les temps de calculs sont plus longs, sans pour autant que les résultats obtenus soient significativement impactés.

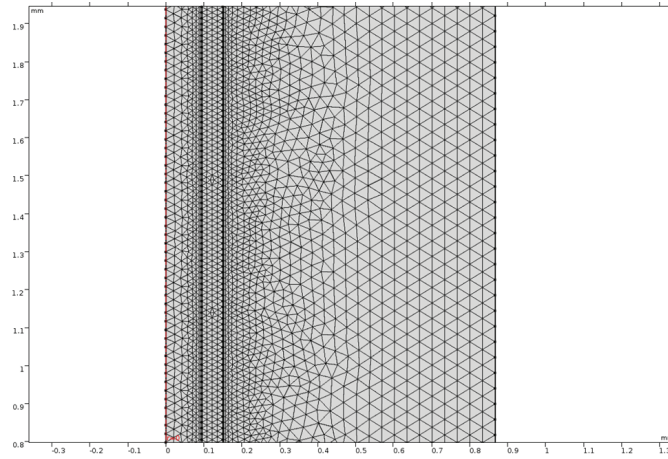


FIGURE 4.3 – Exemple de maillage "très fin"

#### 4.1.4 Bilans matière

À partir des profils de concentration obtenus, la productivité global d'une fibre, ou débit massique total de cristaux produits, est estimée à partir du bilan molaire sur le baryum entre l'entrée et la sortie du module. La masse totale de cristaux sortant du module peut être calculée en supposant que le transfert de matière, et l'écoulement se font de manière uniforme sur l'intégralité du module. La présence du solide est également négligée pour calculer le flux de baryum en sortie n'ayant pas réagi. Le volume occupé par la phase solide représente en effet moins de 1 % du volume total. Ainsi, en considérant l'ensemble des fibres creuses, c'est-à-dire en multipliant l'équation établie par le nombre total de fibre  $N_f$ , on a donc :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{BaCO}_3} &= N_f M_{\text{BaCO}_3} \times [Q_{c, \text{Ba}^{2+}(e)} - Q_{c, \text{Ba}^{2+}(s)}] \\ \dot{m}_{\text{BaCO}_3} &= N_f M_{\text{BaCO}_3} \times [Q_{c(e)} \times C_{\text{Ba}^{2+}(e)} - Q_{c(s)} \times C_{\text{Ba}^{2+}(s)}] \\ \dot{m}_{\text{BaCO}_3} &= N_f M_{\text{BaCO}_3} 2\pi \times \left[ \int_{r_{f, \text{ext}}}^{r_{c, h}} C_{\text{Ba}^{2+}(e, r)} u_{(e, r)} r dr - \int_{r_{f, \text{ext}}}^{r_{c, h}} C_{\text{Ba}^{2+}(s, r)} u_{(s, r)} r dr \right] \end{aligned} \quad (4.25)$$

Le rendement de cristallisation est calculé par bilan molaire sur le baryum consommé. Avec les hypothèses énoncées dans le paragraphe précédent, le rendement de cristallisation obtenu sur une fibre équivaut au rendement obtenu sur l'intégralité du module :

$$\eta = \frac{\int_{r_{f,ext}}^{r_{c,h}} C_{Ba^{2+}(e,r)} u_{(e,r)} r dr - \int_{r_{f,ext}}^{r_{c,h}} C_{Ba^{2+}(s,r)} u_{(s,r)} r dr}{\int_{r_{f,ext}}^{r_{c,h}} C_{Ba^{2+}(e,r)} u_{(e,r)} r dr} \times 100 \quad (4.26)$$

## 4.1.5 Paramètres du modèle

### 4.1.5.1 Paramètres géométriques

Les paramètres géométriques des modules utilisés pour les expériences dynamiques sont reprises pour le modèle (cf. Tableau 4.3). L'épaisseur de la membrane poreuse équivalente modélisée est égale à :

- l'épaisseur de la membrane dense pour le module PDMS ;
- la somme de l'épaisseur de la membrane support et de l'épaisseur de la peau dense pour les modules PP-Teflon AF2400.

TABLEAU 4.3 – Données géométriques des modules modélisés sous COMSOL

Longueur	PDMS	PP-Teflon AF2400 $\phi$ 10 %	PP-Teflon AF2400 $\phi$ 16 %	PP-Teflon AF2400 $\phi$ 25 %
$r_{c,h}$ ( $\mu\text{m}$ )	292	602	483	382
$r_{f,int}$ ( $\mu\text{m}$ )	95	140		
$r_{f,ext}$ ( $\mu\text{m}$ )	150	191		
$L_{eff}$ (cm)	7	30		

### 4.1.5.2 Paramètres thermodynamiques

La membrane poreuse modélisée sous COMSOL est une membrane fictive. C'est une représentation numérique des membranes denses et composites utilisées lors des expériences dynamiques. En reprenant les notations du schéma du Tableau 4.1, le flux de matière d'une espèce chimique quelconque traversant une membrane poreuse s'écrit :

$$\begin{aligned} J &= \frac{D_{eff,MP}}{e_{MP}} [C_{MP(i_2)} - C_{MP(i_1)}] \\ &= k_{MP} \left[ C_{c(i_2)} \frac{H_{cp}}{RT} - C_{f(i_1)} \right] \end{aligned} \quad (4.27)$$



J	Densité de flux	[mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
e <sub>MP</sub>	Épaisseur de la membrane poreuse	[m]
D <sub>eff,MP</sub>	Coefficient de diffusion effectif dans la membrane poreuse	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
k <sub>MP</sub>	Coefficient de transfert de la membrane poreuse	[m.s <sup>-1</sup> ]
C <sub>MP(i<sub>2</sub>)</sub>	Concentration de l'espèce chimique à l'interface i <sub>2</sub> côté membrane	[mol.m <sup>-3</sup> ]
C <sub>MP(i<sub>1</sub>)</sub>	Concentration de l'espèce chimique à l'interface i <sub>1</sub> côté membrane	[mol.m <sup>-3</sup> ]

Les coefficients k<sub>MP</sub> des membranes poreuses équivalentes sont estimés par égalisation des flux : le flux de matière traversant la membrane dense ou la membrane composite doit être le même que celui de la membrane poreuse équivalente.

### a) Membrane dense

Pour la membrane dense, la densité de flux est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{D}{e_{MD}} [C_{MD(i_2)} - C_{MD(i_1)}] \\
 &= \frac{D}{e_{MD}} [S_o H_{cp} C_{c(i_2)} - S_o R T C_{f(i_1)}]
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

Le réarrangement de l'équation 4.28 donne :

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{D S_o R T}{e_{MD}} \left[ \frac{C_{c(i_2)} H_{cp}}{R T} - C_{f(i_1)} \right] \\
 &= k_{MD} \left[ \frac{C_{c(i_2)} H_{cp}}{R T} - C_{f(i_1)} \right]
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

D	Coefficient de diffusion dans la membrane dense	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
e <sub>MD</sub>	Épaisseur de la membrane dense	[m]
k <sub>MD</sub>	Coefficient de transfert de matière dans la membrane dense	[m.s <sup>-1</sup> ]

Par analogie avec l'équation 4.27, le coefficient de transfert de matière de la membrane poreuse équivalente est :

$$\boxed{k_{MP} = \frac{D_{eff,MP}}{e_{MP}} = \frac{P_{erm} R T}{e_{MD}}} \tag{4.30}$$

Avec une perméabilité au CO<sub>2</sub> du PDMS de 8.89 10<sup>-13</sup> mol.m.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup> [6] (cf. Tableau 2.1) et d'une épaisseur de membrane e<sub>MD</sub> de 55 μm (cf. Tableau 3.1), le coefficient k<sub>MP</sub> est alors égal à 3,94 10<sup>-5</sup> m.s<sup>-1</sup>.

### b) Membrane composite

La densité de flux traversant la membrane support poreuse est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{D_{eff,MS}}{e_{MS}} [C_{MS(i_2)} - C_{MS(i_1)}] \\
 &= k_{MS} [C_{MS(i_2)} - C_{f(i_1)}]
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

$D_{eff,MS}$	Coefficient de diffusion de la membrane support	$[m^2.s^{-1}]$
$e_{MS}$	Épaisseur de la membrane support	$[m]$

Avec :

$$D_{eff,MP} = \frac{D_{MP}\epsilon_{MP}}{\tau_{MP}} \quad (4.32)$$

$D_{MP}$	Coefficient de diffusion de la membrane poreuse	$[m.s^{-1}]$
$\epsilon_{MP}$	Porosité de la membrane poreuse	$[-]$
$\tau_{MP}$	Tortuosité de la membrane poreuse	$[-]$

La détermination de  $D_{MP}$  est fonction de la nature de l'écoulement (cf. Paragraphe 1.2.3.2). Pour une molécule de  $CO_2$  circulant à pression atmosphérique et à une température de  $20^\circ C$ , le libre parcours moyen  $\lambda$  est de 63 nm. La membrane support ayant un diamètre de pore moyen de 88 nm (donnée fabricant), le nombre de Knudsen (cf. Équation 1.19) est de l'ordre de l'unité (0,72). L'écoulement du  $CO_2$  au travers de la membrane support s'effectue alors par combinaison de deux mécanismes : l'écoulement Knudsen et la diffusion moléculaire. De ce fait,  $D_{MS}$  est estimé par la relation suivante [177] :

$$\frac{1}{D_{MS}} = \frac{1}{D_{CO_2,G}} + \frac{3}{d_p} \left( \frac{\pi M_{CO_2}}{8RT} \right)^{-0,5} \quad (4.33)$$

$D_{CO_2,G}$	Coefficient de diffusion du $CO_2$ en phase gaz	$[1,8 \cdot 10^{-5} m.s^{-1}]$ [169]
$d_p$	Diamètre moyen de pore	$[m]$
$M_{CO_2}$	Masse molaire du $CO_2$	$[44 \cdot 10^{-3} kg.mol^{-1}]$

À  $20^\circ C$ ,  $D_{MS}$  est de  $6,84 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$ . La tortuosité et la porosité sont deux paramètres délicats à estimer. La porosité d'une membrane se situe entre 0,2 et 0,9 mais elle généralement de 0,35 [71], valeur retenue pour notre étude. La tortuosité, généralement compris entre 1 et 10, est estimée avec la relation suivante [178] :

$$\tau_{MS} = \frac{(2 - \epsilon_{MS})^2}{\epsilon_{MS}} \quad (4.34)$$

En considérant une tortuosité de 7,8 et avec l'ensemble des paramètres calculés précédemment,  $D_{eff,MS}$  est égal à  $3,08 \cdot 10^{-7} m.s^{-1}$ . Finalement, avec une épaisseur de fibre du support de  $50 \mu m$ ,  $k_{MS}$  est estimé à  $6,15 \cdot 10^{-3} m.s^{-1}$ .

La densité de flux traversant la membrane dense est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} J &= \frac{D}{e_{MD}} [C_{MD(i_3)} - C_{MD(i_2)}] \\ &= \frac{D}{e_{MD}} [S_o H_{cp} C_{c(i_3)} - S_o RT C_{MS(i_2)}] \\ &= \frac{DS_o RT}{e_{MD}} \left[ \frac{H_{cp}}{RT} C_{c(i_3)} - C_{MS,i_2} \right] \\ &= k_{MD} \left[ \frac{H_{cp}}{RT} C_{c(i_3)} - C_{MS(i_2)} \right] \end{aligned} \quad (4.35)$$

Avec une perméabilité au CO<sub>2</sub> du Teflon AF2400 de  $1,02 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  [6] (cf. Tableau 2.1) et d'une épaisseur de membrane  $e_{MD}$  de  $1 \mu\text{m}$  (cf. Tableau 3.1), le coefficient  $k_{MD}$  est alors égal à  $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ .

La densité de flux traversant l'ensemble (membrane dense + support) est donnée par la relation suivante, la phase de référence étant la phase gaz :

$$\begin{aligned} J &= k_{MC} \left[ C_{c(i_3)}^{\text{idéal}} - C_{f(i_1)} \right] \\ &= k_{MC} \left[ C_{c(i_3)} \frac{H_{cp}}{RT} - C_{f(i_1)} \right] \end{aligned} \quad (4.36)$$

$C_{c(i_3)}^{\text{idéal}}$  est la concentration idéale en phase gaz à l'équilibre avec la concentration à l'interface n°3  $C_{c(i_3)}$ . Par application du modèle des résistances en série on obtient :

$$k_{MC} = \frac{1}{\frac{1}{k_{MD}} + \frac{1}{k_{MS}}} \quad (4.37)$$

En égalisant l'équation 4.36 avec l'équation 4.27, on obtient alors l'expression du coefficient de transfert de matière de la membrane poreuse équivalent au coefficient de transfert de matière d'une membrane composite :

$$k_{MP} = \frac{1}{\frac{1}{k_{MD}} + \frac{1}{k_{MS}}} \quad (4.38)$$

Compte tenu des valeurs estimées de  $k_{MD}$  et de  $k_{MS}$ ,  $k_{MP}$  est de  $1,80 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ .

### c) Récapitulatif des données thermodynamiques

Finalement, l'ensemble des paramètres thermodynamiques utilisés dans le modèle sont reportées dans le Tableau 4.4. À noter que le coefficient de diffusion du baryum dans la phase liquide,  $D_{Ba^{2+},L}$ , est supposé être du même ordre que celui du CO<sub>2</sub>, noté  $D_{CO_2,L}$ .

TABLEAU 4.4 – Données thermodynamiques utilisées dans COMSOL

Paramètre	Valeur	Référence
$D_{CO_2,L} \text{ (m}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$	$2,35 \cdot 10^{-6} e^{\frac{-2199}{T}}$	[179]
$D_{Ba^{2+},L} \text{ (m}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$	$10^{-9}$	[-]
$D_{CO_2,G} \text{ (m}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	[169]
$k_{MP} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$ (PDMS) $1,80 \cdot 10^{-3}$ (PP-Teflon AF2400)	[-]
$H_{CO_2,CP} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$18 \cdot 10^{-6} \exp \left[ -6,8346 + \frac{1,281 \cdot 10^4}{T} - \frac{3,7668 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{2,997 \cdot 10^8}{T^3} \right]$	Annexe A.2

## 4.2 Résultats numériques

### 4.2.1 Validation des hypothèses

Les équations d'écoulement utilisées dans le modèle supposent que les fluides circulent en régime laminaire dans les deux compartiments : côté lumen et côté calandre. Pour le vérifier, des simulations sont réalisées sur la gamme de débits consignés testés lors des expériences dynamiques : de 10 à 40 mL.min<sup>-1</sup>. La concentration de baryum en entrée est de 31,71 mol.m<sup>-3</sup> (i.e concentration de référence à 10 g.L<sup>-1</sup>). Côté gaz, les débits d'entrée propres à chacun des modules sont repris (cf. Tableau 4.5). Les volumes molaires correspondants  $V_{m,CO_2(e)}$ , utilisés pour les simulations numériques (cf. Tableau 4.5), sont calculés à la pression atmosphérique (pression lue sur le manomètre en entrée du module) et à la température de 23°C (température ambiante moyenne lors des expériences). L'impact de la formation de la phase solide sur l'écoulement ne pouvant être évalué sur le modèle développé, la vérification des hypothèses est faite en imposant une constante cinétique  $k$  à zéro. Les résultats issus de ces simulations numériques sont présentés dans les Tableaux 4.5 et 4.6.

TABLEAU 4.5 – Résultats sur la validation des hypothèses côté lumen

	PDMS	PP-Teflon AF400 $\phi$ 10%	PP-Teflon AF400 $\phi$ 16%	PP-Teflon AF400 $\phi$ 25%
$Q_{f(e)}$ (mL(NTP).min <sup>-1</sup> )	40	40	63	100
$\langle u \rangle_{f(e)}$ (m.s <sup>-1</sup> )	0,8	0,08	0,08	0,08
$V_{m,CO_2(e)}$ (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$
$Re_{f,moy}$ (-)	19	3	3	3
$\Delta P$ (mbar)	7	1	1	1

TABLEAU 4.6 – Résultats sur la validation des hypothèses côté calandre

		PDMS	PP-Teflon AF400 $\phi$ 10%	PP-Teflon AF400 $\phi$ 16%	PP-Teflon AF400 $\phi$ 25%
$Q_{c(e)}$ 10 mL.min <sup>-1</sup>	$\langle u \rangle_{c(e)}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	$Re_{c,moy}$ (-)	24	4	3	2
	$\Delta P$ (mbar)	2	0	0	0
$Q_{c(e)}$ 40 mL.min <sup>-1</sup>	$\langle u \rangle_{c(e)}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
	$Re_{c,moy}$ (-)	95	17	11	7
	$\Delta P$ (mbar)	8	0	0	1

Les nombres de Reynolds moyens obtenus sont largement inférieurs à 2100, le maximum est de 95 (cf. Tableau 4.6). Le régime est donc laminaire sur toute la longueur effective du module membranaire et ceci dans les deux compartiments considérés. Cette observation est concordante avec les autres travaux de cristallisation membranaire référencés dans la littérature : les nombres de Reynolds caractérisant l'écoulement de la solution à cristalliser vont de 4 [163] à 500 [64]. En effet, le régime laminaire est généralement préféré pour que le temps de passage de la solution liquide à cristalliser ne soit pas limitant. Toutefois, le régime turbulent permettrait aussi de limiter le colmatage, en créant un meilleur brassage de la solution liquide à proximité de la membrane, et d'améliorer ainsi le transfert de matière.

Le régime laminaire étant vérifié, il est possible d'utiliser les équations établies précédemment côté fibre creuse (cf. équation 4.8) et côté calandre (cf. équation 4.9) pour l'obtention des profils de vitesses. Les solutions analytiques issues de ces équations (cf. Figure 4.4) sont comparées aux profils de vitesse obtenus sous COMSOL.

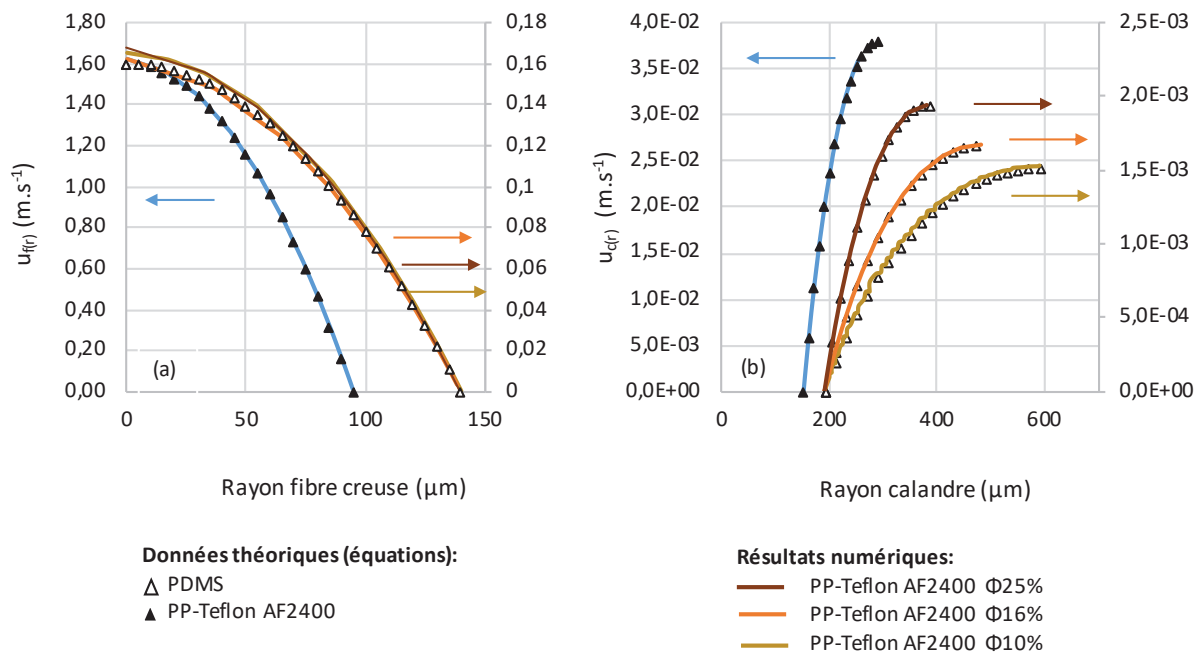


FIGURE 4.4 – Profils de vitesses côté lumen side (a) et côté calandre (b) à  $L = \frac{1}{2}L_{eff}$ , pour  $Q_{L(e)} = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Les profils de vitesses obtenus selon les deux méthodes sont de forme parabolique et se superposent bien. Le même résultat est observé pour  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ces analyses permettent d'affirmer que :

- le régime d'écoulement est laminaire : les équations caractérisant un régime d'écoulement de type laminaire dans COMSOL sont appropriées.
- les pertes de charges liées à la circulation des fluides sont négligeables et n'ont pas d'impact sur les profils de vitesses. L'hypothèse que les propriétés du  $\text{CO}_2$  circulant côté lumen sont constantes est vérifiée.

## 4.2.2 Influence des paramètres opératoires

### 4.2.2.1 Débit de liquide

L'influence du débit de liquide est étudiée sur le PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %. Les paramètres opératoires utilisés lors des expériences en dynamique sont implémentés dans le modèle (débits en entrée, température, concentration initiale de baryum). Les simulations sont réalisées :

- avec une valeur de  $k$  ajustée afin de corréliser la productivité globale expérimentale avec la productivité globale simulée ;
- avec une valeur de  $k$  fixé à  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (valeur du  $k$  ajusté pour  $Q_{L(e)}$  de  $11 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4.5.

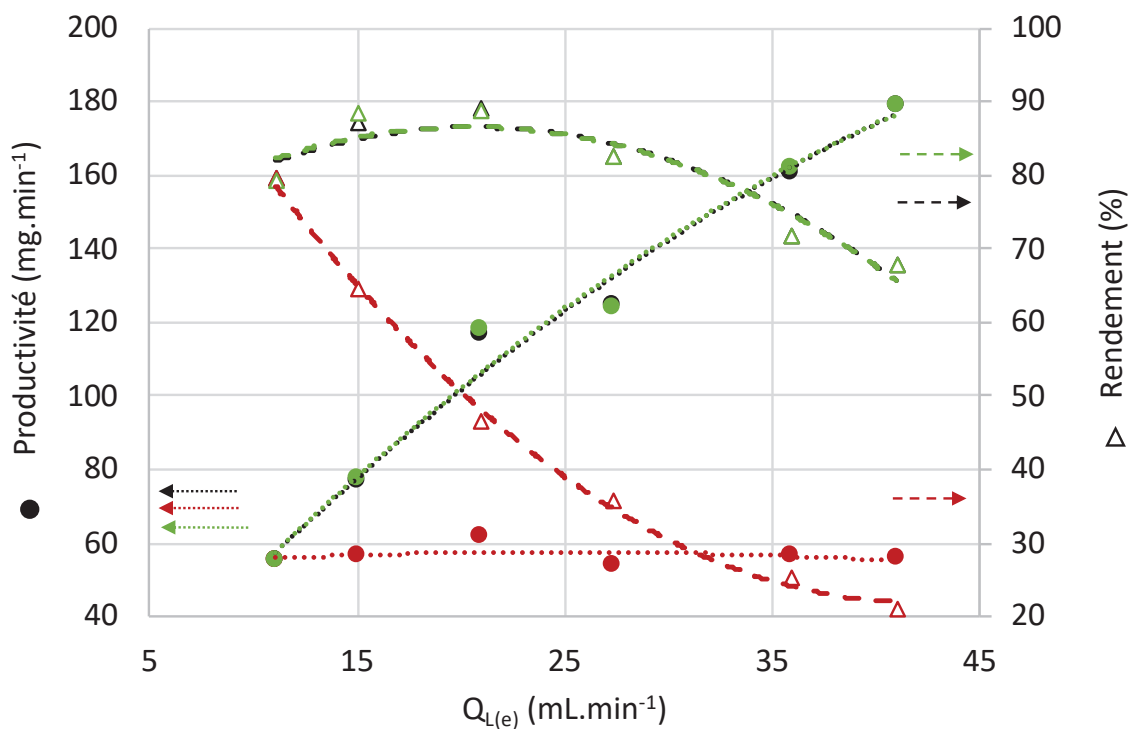


FIGURE 4.5 – Performances obtenues numériquement pour le module PP-Teflon AF2400 10% dans le cas d'une constante cinétique  $k$  fixe à  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et dans le cas d'une constante  $k$  ajustée aux résultats expérimentaux - étude  $Q_{L(e)}$

Plus le débit augmente et plus la valeur de la constante cinétique  $k$  doit être augmentée afin de corréliser les résultats expérimentaux aux résultats numériques (cf. Figure 4.5). Sans ajustement de la valeur de  $k$ , l'écart relatif entre productivité expérimentale et productivité simulée atteint 74 % (débit de  $41 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Avec une valeur de  $k$  ajustée, l'écart relatif maximal observé entre la productivité expérimentale et la productivité simulée est de 1 %.

Les mêmes résultats sont obtenus pour les écarts observés entre rendements expérimentaux et rendements simulés.

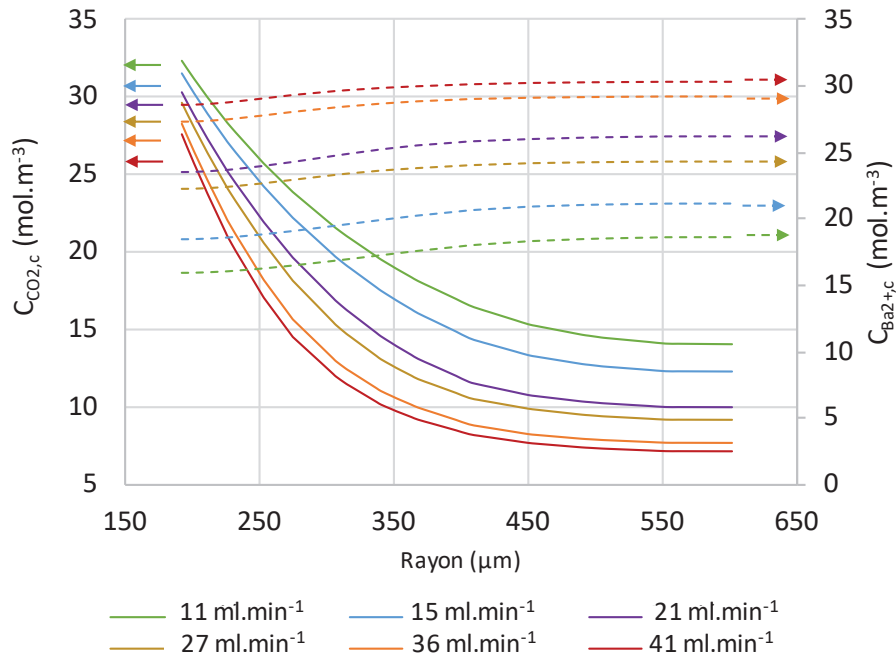


FIGURE 4.6 – Profils de concentrations de CO<sub>2</sub> (trait pleins) et de baryum (trait pointillé) côté calandre à  $L = \frac{1}{2}L_{eff}$  en fonction du débit de liquide d'entrée  $Q_{L(e)}$  - Module PP-Teflon AF2400 10% - valeur de  $k$  fixé à  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Le débit de liquide d'entrée a un fort impact sur le profil de concentration en CO<sub>2</sub> total dissous : plus le débit augmente et moins le CO<sub>2</sub> a le temps de "s'accumuler" dans la phase liquide à proximité de la surface de la membrane (cf. Figure 4.6). Cette observation est concordante avec les résultats expérimentaux : la résistance côté liquide est relativement importante et cette dernière conditionne fortement la quantité de CO<sub>2</sub> pouvant être transférée en phase liquide.

De plus, les valeurs de  $k$  ajustées étant très faibles, le produit de solubilité est largement dépassé en tout point du rayon (pour rappel  $K_{s,BaCO_3}$  est  $2,58 \cdot 10^{-3}$  à 20°C [133]). Ainsi, dans le cas d'une cinétique lente, plus le CO<sub>2</sub> a le temps de diffuser au cœur de la calandre et meilleure est la consommation de baryum (courbes sur le rendement avec  $k$  à  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , Figure 4.5) : le rendement simulé diminue avec l'augmentation du débit de liquide.

Des simulations avec une valeur de  $k$  ajustée sont aussi effectuées pour le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 25 %. Les courbes de tendance, permettant de déterminer la valeur de  $k$  en fonction du débit de liquide d'entrée pour deux modules (PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 % et 25 %), sont présentées en Figure 4.7. Les équations de tendance associées aux deux courbes obtenues sont de forme exponentielle.

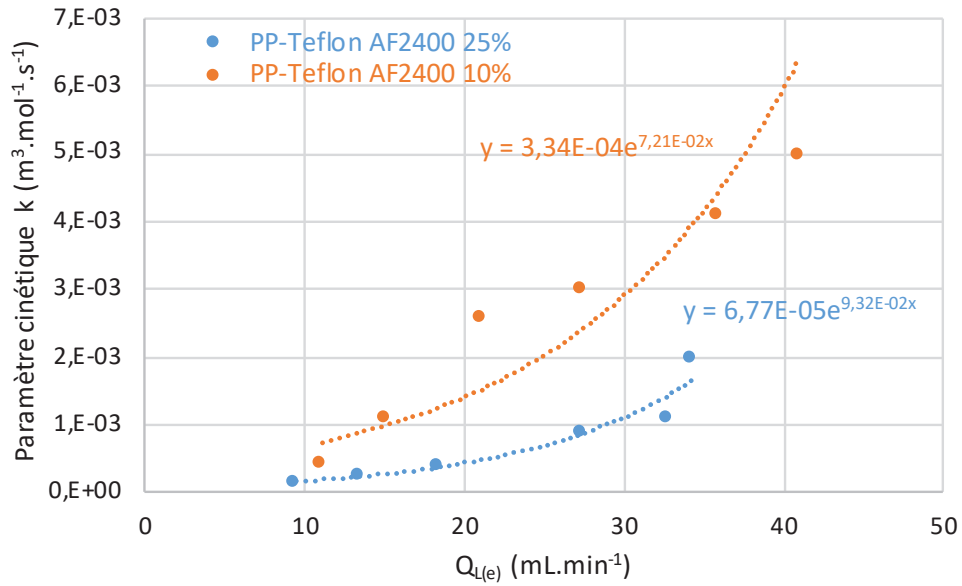


FIGURE 4.7 – Effet du débit de liquide sur la valeur de la constante cinétique k ajustée

#### 4.2.2.2 Concentration initiale de baryum

Les expériences en mode dynamique réalisées sur le module PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 10% pour l'étude de l'influence de la concentration initiale de baryum sont modélisées par implémentation des paramètres opératoires utilisés. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4.8.

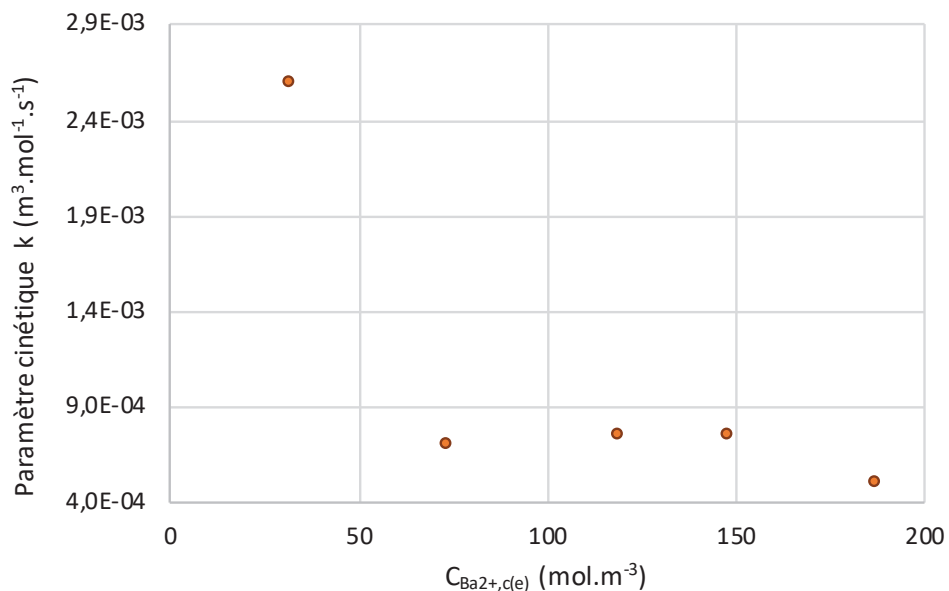


FIGURE 4.8 – Effet de la concentration initiale en baryum sur la valeur de la constante cinétique k ajustée

Les résultats démontrent que le point à 32 mol.m<sup>-3</sup> se situe bien au dessus des autres k ajustés (cf. Figure 4.8). Ce point correspond à l'expérience faite à 21 mL.min<sup>-1</sup>, expérience pour laquelle la productivité est au dessus de la tendance (cf. Figure 3.15). La productivité étant plus grande, le k ajusté est alors surestimé.



À l'exception de ce point à  $32 \text{ mol.m}^{-3}$ , la constante  $k$  varie peu avec la concentration. Une analyse de la sensibilité de la variation de  $k$  sur la gamme des paramètres étudiés est reportée dans le Tableau 4.7.

TABLEAU 4.7 – Analyse de sensibilité de la constante cinétique  $k$  en fonction du paramètre opératoire analysé (débit de liquide d'entrée ou concentration initiale de baryum)

Paramètre	$\Delta k$ $\text{m}^{-3}.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$k_{\text{moyen}}$ $\text{m}^{-3}.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\frac{\Delta k}{k_{\text{moyen}}} \times 100$
$Q_{L(e)}$ PP-Teflon AF2400 25 %	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	87 %
$Q_{L(e)}$ PP-Teflon AF2400 10 %	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	64 %
$C_{\text{Ba}^{2+},c(e)}$ PP-Teflon AF2400 10 %	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	18 %

Le Tableau 4.7 montre que le débit de liquide conditionne fortement la valeur de  $k$  imposé dans le modèle : la variation de ce paramètre peut atteindre 87 % de sa valeur moyenne sur la gamme de débits testés. En revanche, la concentration initiale de baryum a moins d'influence sur l'ajustement de la valeur de  $k$  nécessaire pour que les simulations numériques rendent compte des résultats expérimentaux. Ainsi, une corrélation du type " $k=f(Q_{L(e)})$ " suffit pour une approximation des performances du module membranaire.

#### 4.2.2.3 Débit de gaz

L'objectif est de simuler la série d'essais visant à étudier l'effet du débit de gaz sur les performances du procédé. Pour rappel, les essais ont été conduits avec le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %, avec un même débit de liquide en entrée  $Q_{L(e)}$ . Ainsi, la valeur de la constante  $k$  est unique et est déduite de la corrélation présentée en Figure 4.7 :  $k = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3}.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Les résultats des simulations sont présentés dans le Tableau 4.8.

TABLEAU 4.8 – Résultats des simulations numériques des expériences dynamiques réalisées sur "l'étude de l'influence du débit de gaz" -  $k = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3}.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$Q_{G(e)}$ ( $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ )	$\dot{m}_{\text{BaCO}_3}$ ( $\text{mg}.\text{min}^{-1}$ )		
	Expérience	Simulation	Écart (%)
50	67	58	15
100	56	56	0
150	64	57	12

Les résultats des simulations numériques sont en accord avec les résultats expérimentaux : les performances du procédé (i.e. la productivité) ne sont pas influencées par le débit de gaz en entrée du module.

### 4.2.3 Perspectives d'évolution et limites du modèle

#### 4.2.3.1 Profils de concentration dans la membrane

Les résultats numériques présentés sont obtenus en considérant les membranes composite et dense comme un seul compartiment équivalent à une membrane de type poreuse. Cette représentation simplifiée sous forme d'une "boîte noire" est assez récurrente dans la littérature : peu importe les phénomènes s'opérant à l'intérieur de la membrane, la quantification du flux de matière traversant la membrane [175] et l'expression des différentes résistances au transfert de matière dans chacun des compartiments considérés [180] sont les deux éléments recherchés. Avec cette méthode, les profils de concentration présentés sont simplifiés mais non représentatifs de la réalité.

Les coefficients de solubilité et de diffusion du soluté dans les polymères considérés sont disponibles dans la littérature (PDMS [90, 181, 6], Teflon AF2400 [135, 182, 183, 6]). À partir des données sélectionnées (cf. Tableau 4.9), il est alors possible d'utiliser des modèles plus détaillés pour une analyse des profils de concentration dans la membrane.

TABLEAU 4.9 – Données thermodynamiques détaillées des matériaux PDMS et Teflon AF2400 sélectionnées pour l'étude [6]

	Perméabilité au CO <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> .m.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	Coefficient de solubilité (mol.m <sup>-3</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
PDMS	1,99 10 <sup>-14</sup>	1,02 10 <sup>-3</sup>	8,69 10 <sup>-10</sup>
Teflon AF2400	2,35 10 <sup>-14</sup>	3,88 10 <sup>-3</sup>	2,70 10 <sup>-10</sup>

Les temps de calculs étant relativement longs pour les modules PP-Teflon AF2400 (supérieurs à une journée), seul l'exemple du module PDMS est présenté. Les conditions opératoires choisies lors de l'expérience sur ce module sont reprises pour la simulation (cf. Tableau 4.10). La constante k est choisie arbitrairement, sa valeur n'ayant pas d'importance pour cette étude.

TABLEAU 4.10 – Conditions opératoires pour la simulation du fonctionnement du module PDMS et l'obtention du profil de concentration dans la membrane

Q <sub>G(e)</sub> (mL.min <sup>-1</sup> ) (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )		Q <sub>L(e)</sub> (mL.min <sup>-1</sup> ) (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )		k (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	T (°C)	C <sub>Ba<sup>2+</sup>,c(e)</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )
20	3,4 10 <sup>-7</sup>	40	6,67 10 <sup>-7</sup>	0,01	23	30,34

Deux cas, avec une même perméabilité du PDMS (cf. Tableau 4.9) sont simulés :

- Cas n°1 : les données thermodynamiques de la littérature sont utilisées (cf. Tableau 4.9);
- Cas n°2 : la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la membrane est diminuée d'un facteur 10,  $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$  et le coefficient de diffusion augmenté à  $8,69 \cdot 10^{-9} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour avoir la même perméabilité qu'au cas n°1.

Le profil de concentration du cas n°1 est concordant avec la littérature (cf. Figure 4.9) : lorsque le soluté est fortement soluble dans la membrane, sa concentration dans la membrane est supérieure à celles des fluides situés de part et d'autre de la membrane [184].

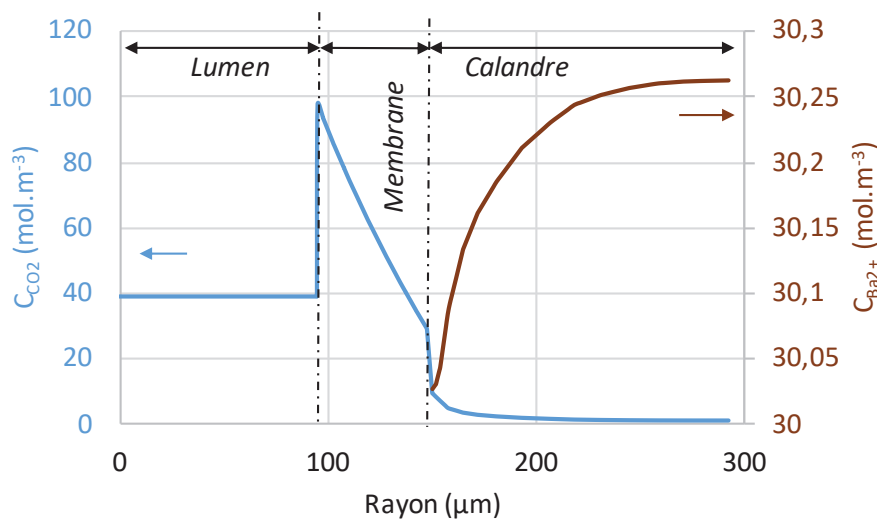


FIGURE 4.9 – Profils de concentration : côté lumen, dans la membrane et côté calandre à  $L = \frac{1}{2}L_{eff}$  pour le module PDMS - Cas n°1

Lorsque la solubilité est abaissée, le profil est alors caractéristique d'un soluté faiblement soluble dans la membrane [185] (cf. Figure 4.10). La pente du profil de concentration dans la membrane, qui dépend de la vitesse de diffusion du soluté dans la membrane, s'aplanit : le CO<sub>2</sub> diffuse plus vite.

Les profils de concentration côté calandre sont identiques pour les deux cas étudiés. En effet, le transfert global caractéristique à travers la membrane est le même (i.e. même perméabilité au CO<sub>2</sub>). Ceci se traduit par des performances strictement identiques en sortie du module dans les deux cas : une productivité de  $239,45 \text{ mg.min}^{-1}$  et un rendement de cristallisation de 99,93 %. Ainsi, quelles que soient les valeurs imposées aux coefficients de diffusion et de solubilité, si la valeur de perméabilité est la même alors les performances estimées numériquement sont identiques.

Une modélisation plus détaillée des profils de concentration dans la membranes peut s'avérer utile si l'objectif est d'analyser les phénomènes de transfert dans la membrane. Cette modélisation plus détaillée peut aussi être utile si l'écriture du coefficient de solubilité dans la membrane n'est plus une simple constante mais une fonction de la concentration du soluté dans les fluides adjacents (cf. Paragraphe 1.2.3.3 c)).

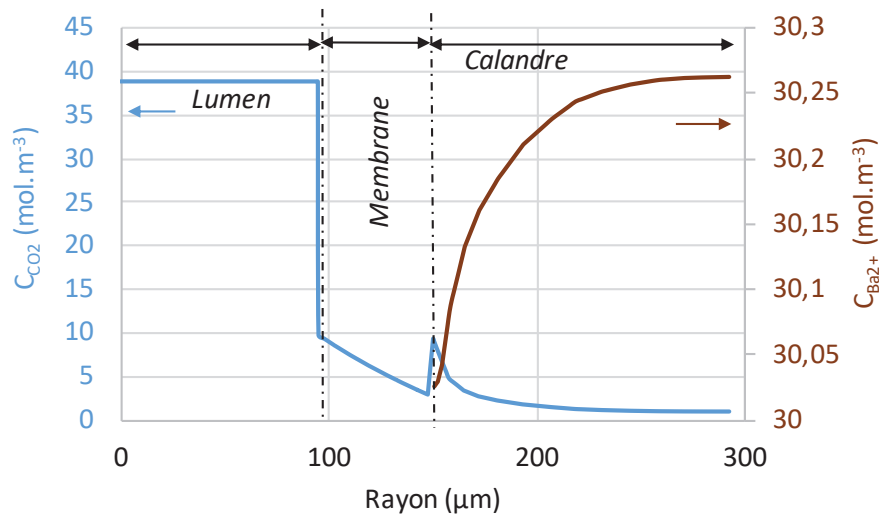


FIGURE 4.10 – Profils de concentration : côté lumen, dans la membrane et côté calandre à  $L = \frac{1}{2}L_{eff}$  pour le module PDMS - Cas n°2

#### 4.2.3.2 Limites du paramètre ajustable

Les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline ne peuvent être prises en compte simplement avec le jeu d'équations proposées sous COMSOL (cf. Paragraphe 4.1.2.3). La valeur de la constante cinétique  $k$ , qui est le seul paramètre ajustable, n'est pas reportée dans la littérature. Lors des simulations réalisées, les valeurs ajustées de  $k$  sont très faibles, ce qui a pour conséquence :

- une cinétique de réaction lente alors que celle-ci est supposée très rapide ;
- des profils de concentration côté calandre fortement dépendant de la valeur de  $k$ , et non représentatifs de la réalité (cf. Figure 4.11).

Plus la valeur de  $k$  est augmentée, meilleure est la consommation du baryum. À partir de  $k = 1$  (cf. Figure 4.11), l'influence de la constante cinétique sur les profils de concentration est moindre. La cinétique semble assez rapide. Pour confirmer cette hypothèse, il faut tester des valeurs de  $k$  plus grande : 10, 100, 1000. L'une des limites de convergence du modèle n'a pas permis de poursuivre cette analyse : lorsque la concentration en  $CO_2$  dissous devient trop faible (de l'ordre de  $10^{-12}$  mol.m<sup>-3</sup>), le calcul ne converge pas. Cette problématique se réitère lorsque la concentration de baryum atteint un niveau trop faible en un point donné du module. Diverses conditions peuvent amener à rencontrer cette limite du modèle :

- une valeur de  $k$  trop élevée ;
- une augmentation de la longueur effective du module ;
- des concentrations initiales trop faibles des deux réactifs ;
- un débit en liquide très lent ;
- une perméabilité au  $CO_2$  de la membrane trop faible.

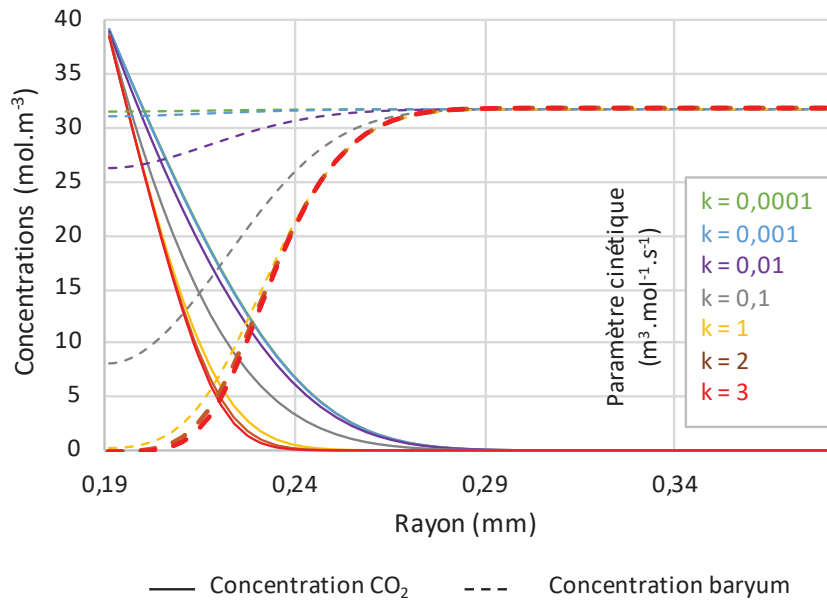


FIGURE 4.11 – Effet de valeur de la constante cinétique  $k$  sur les profils de concentration côté calandre. Module : PP-Teflon AF2400 d’une compacité de 25 %;  $L = 0,5\text{mm}$ ;  $C_{B_{a^{2+}}(e)} 31,7 \text{ mol.m}^{-3}$ ;  $Q_{L(e)} 2,20 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ ;  $Q_{G(e)} 1,97 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ ;  $T 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Ainsi, avant même de s’intéresser à l’amélioration du modèle par intégration d’une cinétique de précipitation plus proche de la réalité, il convient de trouver une solution à ce problème de convergence lorsque l’une des concentrations des espèces chimiques devient extrêmement faible.

Une fois cette problématique résolue, il sera possible d’affiner le modèle afin d’obtenir des profils de concentration représentatifs des phénomènes limitant les performances du module membranaire. De nouveaux paramètres ajustables plus pertinents pourraient être envisagés tels que :

- une diminution progressive des coefficients de diffusion des réactifs en phase liquide à mesure de l’avancement de la réaction. En effet, plus les cristaux se développent en solution, et plus les propriétés de la phase liquide vont changer (viscosité, masse volumique...) ce qui modifie intrinsèquement le transfert de matière,
- l’ajout d’une résistance au transfert supplémentaire dans la phase liquide, liée au colmatage de surface, dont l’épaisseur varie en fonction de l’avancement de la réaction. Plus les cristaux s’accumulent en solution, à proximité de la membrane, et plus cette accumulation crée une résistance supplémentaire au transfert du  $\text{CO}_2$  au travers de la membrane.

### 4.3 Conclusion

Les résultats expérimentaux obtenus lors des expériences dynamiques sont modélisés sous COMSOL avec une géométrie 2D simplifiée.

L'étude préliminaire des profils de vitesses des fluides circulant côté lumen et côté candre valident les hypothèses énoncées lors de l'établissement des équations du modèle, à savoir :

- un écoulement laminaire;
- des pertes de charges liées à l'écoulement des fluides négligeables.

Les expériences réalisées sur l'étude de l'influence des paramètres opératoires sont sélectionnées pour vérifier la possibilité de prédire les performances des modules membranaires denses utilisés pour la cristallisation. La cinétique de précipitation du  $\text{BaCO}_3$  est trop complexe : il n'est pas possible d'introduire simplement sous COMSOL la cinétique de nucléation et la cinétique de croissance des cristaux. Ainsi, la cinétique réactionnelle du  $\text{BaCO}_3$  est représentée dans le modèle par une cinétique linéaire du second ordre. La valeur de la constante cinétique  $k$  est choisie comme paramètre ajustable pour corrélérer les résultats numériques avec les résultats expérimentaux. Les résultats numériques montrent que :

- le débit de liquide ainsi que la compacité du module sélectionné ont une forte influence sur la valeur de  $k$ . Une courbe de tendance exponentielle, spécifique à chaque compacité de module membranaire, permet de sélectionner la constante appropriée pour prédire les performances du système;
- la concentration initiale de baryum a une influence plus modérée sur le paramètre ajustable  $k$ ;
- les résultats simulés concernant l'influence du débit de gaz sont en adéquation avec les résultats expérimentaux : ce paramètre n'a pas d'impact sur les performances du procédé.

Les valeurs ajustées de  $k$  sont faibles : de l'ordre de  $10^{-3} \text{ m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 % et de  $10^{-4}$  à  $10^{-3} \text{ m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %. Pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %, une analyse à proximité de l'entrée de la phase liquide ( $L = 0,5\text{mm}$ ) montre que si la constante est inférieure à 1, le profil de concentration du baryum est fortement dépendant de cette valeur.

Il serait préférable d'imposer une constante cinétique bien plus grande et de travailler avec un autre paramètre ajustable tel que l'ajout d'une résistance supplémentaire au transfert de matière dans la phase liquide. Des limites en matière de convergence du calcul ne permettent pas pour l'instant d'exploiter cette alternative. Il est donc indispensable de trouver une solution à cette limite du modèle développé sous COMSOL avant d'envisager de travailler avec des cinétique de réaction plus élevées.



# Conclusion générale

Les cristaux sont des produits solides avec des propriétés d'usage souvent bien spécifiques et dont l'utilité est avérée dans de nombreux domaines notamment dans l'industrie chimique ou dans l'industrie pharmaceutique. Un grand nombre de paramètres opératoires peut affecter le bon déroulement de la cristallisation, et donc la qualité finale des cristaux. Pour obtenir la taille, le faciès désirés, il convient d'assurer un contrôle permanent des conditions expérimentales, afin de maîtriser la force motrice induisant la cristallisation : la sursaturation.

Le réacteur agité, bien que largement mis en œuvre dans les installations industrielles, possède des limites en matière de contrôle fin des conditions de mélange. Les problématiques de macro et de micromélange rencontrées sont responsables de niveaux de sursaturations parfois hétérogènes et mal contrôlés. Dans une optique d'intensification, avec des procédés plus performants, fonctionnant en continu et facilement extrapolables, différentes alternatives s'appuyant sur une réduction de volume des zones de mélange ont été étudiées. Les principales possibilités exploitées à ce jour sont : les micromélangeurs, les systèmes microfluidiques et les procédés membranaires.

Les travaux réalisés sur les contacteurs membranaires utilisés en cristallisation se sont majoritairement tournés vers l'emploi de membranes poreuses. En effet, à épaisseurs membranaires égales, les matériaux poreux présentent une résistance au transfert de matière plus faible que les matériaux denses et sont à première vue plus intéressants à exploiter. Cependant, des limitations en termes de bouchage des pores ont été relevées à plusieurs reprises. Ce phénomène induit une baisse des performances du module membranaire avec le temps. L'utilisation de matériaux denses permettrait de s'affranchir du colmatage interne mais le risque de colmatage de surface ne peut être exclu. Ainsi, l'utilisation de membranes composites pourrait être un bon compromis entre diminution du risque de colmatage et maintien d'une bonne productivité pour ce qui est du transfert de matière. En effet, si la peau dense est suffisamment fine, la résistance au transfert est fortement abaissée et l'effet "barrière" est maintenu. L'objectif de cette thèse est d'étudier les possibilités et les limites associées à l'utilisation de matériaux denses pour les contacteurs membranaires en cristallisation.



### ◇ Résultats expérimentaux :

L'emploi de membranes denses pour la cristallisation est une solution encore très peu explorée à ce jour. Une compréhension approfondie des phénomènes et des interactions mis en jeu est indispensable avant de prouver en conditions réelles l'efficacité du concept. C'est l'enjeu de la première partie expérimentale de cette thèse dans laquelle sont mises en place des expériences en mode statique dans une cellule de diffusion. L'emploi de ce dispositif est nécessaire pour s'affranchir de l'influence de l'hydrodynamique. Par criblage de divers matériaux polymères disponibles commercialement, cette première partie expérimentale a permis de répondre à deux problématiques :

- comprendre où, quand, comment et pourquoi la cristallisation a lieu;
- sélectionner les matériaux appropriés au cas d'étude (i.e. la précipitation du composé modèle  $\text{BaCO}_3$ ) pour les expériences en mode dynamique réalisées dans la deuxième partie de la thèse.

Les résultats des expériences, réalisées en système G-L et en système L-L, ont permis de déterminer les propriétés des membranes denses ayant un impact majeur sur le lieu de formation et de développement des cristaux de  $\text{BaCO}_3$ . Ainsi :

- **l'état du polymère** (vitreux ou caoutchouteux) : les mêmes résultats sont obtenus avec le PDMS (caoutchouteux) et le Teflon AF2400 (vitreux); deux matériaux hydrophobes aux propriétés similaires à l'exception près de leur état à la température opératoire. Ce paramètre n'a pas d'influence;
- **les charges en surface** : aucune relation directe n'a pu être établie entre les résultats expérimentaux obtenus et le potentiel zêta initial des membranes testées.
- **l'épaisseur de la membrane** : cette caractéristique conditionne la quantité de  $\text{CO}_2$  transférée par unité de temps à travers la membrane mais n'influence pas la nature du colmatage. La localisation de la cristallisation est la même pour toutes les épaisseurs de membrane d'AC évaluées.

Deux propriétés jouent un rôle clé sur la localisation de la cristallisation :

- **l'hydrophobicité de la membrane** : les matériaux hydrophobes ont permis de limiter l'adhérence des cristaux à la surface; lorsque la couche formée à la surface est suffisante celle-ci arrive à se détacher spontanément (cas du PDMS et du Teflon AF2400). À contrario, l'adhérence des cristaux en surface de matériaux hydrophiles tels que l'AC est importante. Un simple lavage à l'eau ne suffit pas pour retrouver la membrane dans son état initial;
- **la perméabilité des deux espèces réactives** : le  $\text{CO}_2$  sous forme gazeuse est la seule espèce réactive capable de traverser l'intégralité des membranes testées alors que le baryum lui ne diffuse pas. La cristallisation s'effectue alors uniquement en solution et/ou à la surface de la membrane. Seule la membrane en Nafion présente une cristallisation *in situ* du fait de sa capacité à échanger des ions. Cette propriété lui confère la particularité de transférer les deux espèces réactives impliquées dans la précipitation du  $\text{BaCO}_3$ . Ce matériau n'est donc pas adapté à la précipitation du  $\text{BaCO}_3$  du fait de l'apparition d'un colmatage interne. L'intégration de particules solides dans la matrice polymère a été validée lors d'analyses réalisées avant/après utilisation de la membrane (i.e. par des essais mécaniques et par des analyses du potentiel zêta), et par des observations visuelles.

De cette première partie sur l'analyse des interactions mises en jeu, le PDMS et le Teflon AF2400 sont les deux matériaux prometteurs retenus pour la conception des modules membranaires. Les ions carbonates transférant beaucoup plus lentement que le CO<sub>2</sub> gazeux, le système G-L est retenu pour les expériences en mode dynamique. La suite des expérimentations consiste à évaluer les performances des matériaux sélectionnés en conditions opératoires réelles. Plus précisément, les expériences en dynamique ont pour but :

- de comprendre le fonctionnement et les phénomènes limitant les performances du procédé en matière de production et de rendement de cristallisation ;
- de prouver la faisabilité du concept proposé, notamment par la limitation des risques potentiels de colmatage.

Dans un premier temps, différentes orientations du module sont testées : le placement du module à l'horizontale, légèrement incliné vers le haut a permis de limiter l'accumulation des cristaux dans la calandre tout en assurant son remplissage permanent par la phase liquide.

Plusieurs paramètres opératoires sont explorés. L'analyse de l'influence du débit de gaz, du débit de liquide et de la concentration initiale en baryum ont mis en avant un comportement équivalent aux contacteurs membranaires G-L utilisés pour le captage du CO<sub>2</sub> : la cinétique de précipitation est très rapide et **les performances du procédé sont limitées par la qualité de transfert en phase liquide**. Les nombres de Reynolds extrêmement faibles (inférieurs à 100) dans la phase liquide, expliquent cette résistance au transfert. Ainsi, plus le débit de liquide augmente, et plus le flux de CO<sub>2</sub> transféré à travers la membrane est important. L'augmentation de ce débit a permis de conserver le même rendement, d'environ 80-90 %, pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %, jusqu'à ce que le temps de passage de la solution liquide dans le module devienne limitant induisant une diminution du rendement. Dans le cas du module PP-Teflon AF2400  $\phi$  25 %, le rendement est amélioré avec l'augmentation du débit de liquide traversant la calandre par augmentation du pH en solution. Plus le débit de liquide augmente, moins l'effet de polarisation de concentration en CO<sub>2</sub> dissous est important, et moins le pH diminue. Pour le module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %, la quantité de CO<sub>2</sub> dissous en solution est moindre, limitant l'acidification de la solution, donc l'influence du pH sur les performances du procédé. Du fait de cette résistance localisée en phase liquide, l'augmentation du débit de gaz ne présente pas grand intérêt.

Le module membranaire PP-Teflon AF2400 d'une compacité de 10 % présente de bonnes performances : la production est stable sur les temps d'expériences et l'accumulation des cristaux dans la calandre est seulement liée au phénomène de décantation. Cependant, les modules de compacité supérieure, 16 et 25 %, n'ont pas permis l'obtention de performances stables et l'apparition du phénomène de colmatage de surface et/ou interfibre a été observé. La même problématique s'est réitérée de manière encore plus prononcée avec le module en PDMS. Le diamètre du raccord en sortie de la solution liquide, visiblement trop petit pour permettre l'évacuation des cristaux, a conduit à un bouchage instantané du module.

Ainsi, l'implémentation de matériaux denses pour les contacteurs membranaires utilisés en cristallisation est une alternative envisageable si **la géométrie du module, sa compacité et les vitesses d'écoulement sont adaptées pour permettre une évacuation continue des cristaux**.

◇ **Apport de la modélisation :**

Le développement d'un procédé novateur est associé à la prédiction de ses performances. Les expériences en dynamique ont permis d'obtenir des données de productivité et le rendement de cristallisation. L'étude de l'impact de divers paramètres opératoires a aussi permis de distinguer les phénomènes limitant les performances du système. Dans l'idéal, la modélisation doit permettre de prédire ces deux types de données. Le choix du modèle s'est porté sur une géométrie 2D simplifiée et une résolution des équations différentielles par éléments finis (logiciel COMSOL). Le modèle prend en compte les équations liées à l'hydrodynamique en régime laminaire, au transfert de matière dans chacune des phases et dans la membrane, et la réaction chimique entre le  $\text{CO}_2$  et le baryum. La complexité de la cinétique de précipitation du  $\text{BaCO}_3$  ne permet pas de l'intégrer dans le module réactionnel disponible dans COMSOL. Le choix s'est donc porté sur une cinétique simplifiée, du second ordre par rapport aux deux espèces réactives mises en jeu.

Le modèle peut être ajusté aux résultats expérimentaux en jouant uniquement sur la constante cinétique réactionnelle  $k$ . Pour ce faire, la productivité globale moyenne expérimentale a été utilisée comme référence. En effet, bien que l'accumulation en cristaux soit parfois fluctuante d'une manipulation à l'autre, la productivité globale moyenne n'est pas impactée sur la durée d'expérience choisie.

Les simulations ont permis de prédire de manière acceptable les performances du procédé. Les écarts, avec des constantes cinétiques parfaitement ajustées, ne dépassent pas 1 %.

Cependant, le modèle possède de fortes lacunes en matière de représentativité des profils de concentrations et des phénomènes à l'origine des limitations des performances rencontrés expérimentalement. Ceci peut être expliqué par la cinétique de précipitation du  $\text{BaCO}_3$  introduite, qui est beaucoup trop simplifiée. Le modèle permet malgré tout de suggérer que le paramètre opératoire d'influence majeure sur la valeur de  $k$  est le débit de liquide. Une courbe de tendance reliant la constante  $k$  au débit de liquide, pour un module membranaire donné, permet de choisir la valeur de  $k$  à introduire dans le modèle pour une bonne estimation de la productivité.

◇ **Perspectives :**

Les travaux expérimentaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'explorer le potentiel des contacteurs membranaires denses pour la cristallisation mais les pistes d'améliorations pour valoriser ce procédé sont nombreuses.

La faisabilité du concept a pu être vérifiée dans le cas du module PP-Teflon AF2400  $\phi$  10 %, module pour lequel le fonctionnement était stable. Les expériences réalisées lors des études en dynamique étaient relativement courtes. Mais qu'en serait-il pour des temps d'utilisation plus longs et lors d'une succession de plusieurs cycles d'utilisation et de lavage? Une analyse de la stabilité des performances sur de plus grandes périodes d'utilisation est indispensable pour conclure définitivement sur la viabilité du procédé. Une conception optimisée des modules membranaires serait intéressante pour faciliter la récupération des cristaux. Il serait possible d'envisager des raccords aux diamètres plus étroits de façon à ce que la solution circulant dans la calandre s'écoule vers le bas et ainsi favoriser l'évacuation complète des cristaux. Pour cette même raison, l'utilisation d'un débit de liquide plus important serait préférable, jusqu'à ce que le temps de contact soit limitant, afin de créer des conditions plus cisailantes dans la calandre. Une autre solution serait de monter le module membranaire sur une boucle de recirculation afin de travailler à fort débits et d'avoir des temps de contact suffisamment longs. De plus, l'effet de la pression du gaz n'a pas été testé et mériterait d'être étudié, si le transfert à travers la membrane devient limitant. Par ailleurs, une comparaison des performances par rapport à la technologie conventionnelle serait intéressante afin d'appuyer les plus-values apportées par ce procédé. Toute la difficulté de cette tâche réside dans la détermination des données et conditions expérimentales comparables entre les deux technologies.

Enfin, un point crucial reste à aborder pour valoriser ce procédé à des applications de cristallisation : la qualité du produit obtenu. En effet, l'objectif premier de la partie expérimentale était de vérifier la viabilité du concept par élimination du risque de colmatage. Ce phénomène est l'une des grandes problématiques communes à tous types de procédés membranaires. Pour y répondre, les résultats expérimentaux ont été analysés par la mesure du débit massique de cristaux sortant du module et vérifier ainsi sa stabilité au cours du temps. Or l'un des grands enjeux de la cristallisation est de fournir un produit aux caractéristiques bien définies. Est-ce que le procédé développé permet l'obtention de cristaux à la DTC plus étroite comme mis en avant dans les quelques travaux déjà effectués en cristallisation membranaire [163, 65]? Est-ce que les paramètres opératoires permettront de modifier les caractéristiques finales du produit [163]? Une analyse de la qualité du produit est donc nécessaire et devra être traitée dans les travaux à venir.

Du point de vue de la modélisation, plusieurs pistes d'amélioration mériteraient d'être regardées pour accroître la validité du modèle. La première nécessité consiste à trouver une solution à la problématique de convergence du solveur pour des concentrations en espèces chimiques réactives extrêmement faibles. Sans cela, il sera impossible d'envisager d'autres améliorations par des cinétiques réactionnelles plus rapides. De plus, la cinétique réactionnelle utilisée dans le modèle est très simplifiée et très éloignée des relations établies sur la nucléation et la croissance du  $\text{BaCO}_3$ . L'intégration de ces relations sous COMSOL a déjà été effectuée mais requiert la connaissance du flux de croissance des cristaux et l'utilisation des équations de transfert pour la résolution des équations associées aux moments de la DTC [97]. Enfin, l'intégration des équilibres ioniques entre les diffé-

rentes formes du  $\text{CO}_2$  dissous permettrait de rendre compte du gradient de pH généré en solution. Un profil de concentration par espèce ionique considérée serait alors obtenu, à la place d'un profil de concentration unique en  $\text{CO}_2$  total dissous.

# Annexe A

## Chapitre 1

### A.1 Démonstration : Transfert de matière dans un milieu non stagnant

#### ◇ Définition de la densité de flux dans un repère fixe

Par définition, la densité de courant de particules  $N_i$  définit le nombre de particules  $i$  traversant une surface  $dS$  à un instant  $t$ . Cette densité de courant est donc ramenée à une surface et à un temps. Elle peut s'écrire soit en masse ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) soit en moles ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le vecteur associé à cette densité de courant  $N_i$  est orienté dans le sens de l'écoulement des particules. En se plaçant dans un repère fixe, la densité de flux absolue d'une espèce chimique  $i$  d'un mélange est alors exprimée comme suit :

$$\begin{aligned}\vec{N}_i^* &= \rho_i \vec{u}_i \\ \vec{N}_i &= C_i \vec{u}_i\end{aligned}\tag{A.1}$$

$\rho_i$	Masse volumique du constituant $i$	$[\text{kg}_i \cdot \text{m}_{\text{mél}}^{-3}]$
$C_i$	Concentration molaire du constituant $i$	$[\text{mol}_i \cdot \text{m}_{\text{mél}}^{-3}]$
$u_i$	Vitesse absolue du constituant $i$ dans le repère fixé	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$

Pour un mélange à plusieurs constituants, la vitesse moyenne barycentrique  $u$  ( $u^*$  pour la vitesse barycentrique massique) du mélange est définie par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}\rho \vec{u}^* = \vec{N}^* &= \sum \vec{N}_i^* = \sum \rho_i \vec{u}_i \\ C \vec{u} = \vec{N} &= \sum \vec{N}_i = \sum C_i \vec{u}_i\end{aligned}\tag{A.2}$$

Soit :

$$\begin{aligned}\vec{u}^* &= \sum w_i \vec{u}_i \\ \vec{u} &= \sum x_i \vec{u}_i\end{aligned}\tag{A.3}$$

$w_i$	Fraction massique de l'espèce $i$	$[\text{kg}_i \cdot \text{kg}_{\text{mél}}^{-1}]$
$x_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$	$[\text{mol}_i \cdot \text{mol}_{\text{mél}}^{-1}]$

◇ **Définition de la densité de flux dans un repère mobile**

En prenant comme référence un repère mobile suivant le mouvement global macroscopique du mélange, il est alors possible de définir la densité de flux relative de chacun des constituants du mélange par rapport à la vitesse barycentrique moyenne :

$$\begin{aligned}\vec{J}_i^* &= \rho_i(\vec{u}_i - \vec{u}^*) \\ \vec{J}_i &= C_i(\vec{u}_i - \vec{u})\end{aligned}\tag{A.4}$$

$J_i^*$	Densité de flux massique relative du constituant i	$[\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
$J_i$	Fraction molaire de l'espèce i	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$

Cette densité de flux relative est égale à la densité de flux absolue auquel est soustrait le transfert par convection résultant du mouvement globale du mélange. Ainsi cette densité de flux relative correspond à une densité de flux purement diffusive et est donc égale à la définition proposée par Fick.

◇ **Définition de la densité de flux séparant le terme convectif et le terme diffusif**

En couplant les équations de densité de flux absolue et de densité de flux relative (Equation A.1 et A.4) présentées précédemment, il est possible d'obtenir une expression de la densité de flux totale faisant apparaître les deux contributions au transfert de matière de l'espèce i considérée :

$$\begin{aligned}\vec{N}_i^* &= \vec{J}_i^* + \rho_i \vec{u}^* \\ \vec{N}_i &= \vec{J}_i + C_i \vec{u}\end{aligned}\tag{A.5}$$

Ainsi, on distingue la densité de flux liée au transfert de matière purement diffusif (terme de gauche) de la densité de flux liée au transfert de matière par convection (terme de droite). Le terme diffusif tient compte du mouvement de l'espèce i par rapport au mouvement global du mélange, alors que le terme convectif prend en compte son mouvement dans le mouvement global du mélange.

Si on revient maintenant à un système binaire, en substituant dans l'équation A.6 la définition donnée par Fick pour  $J_i$  et la relation donnée pour la vitesse moyenne barycentrique  $u$  (Équation A.3), on obtient finalement la relation générale suivante :

$$\begin{aligned}\vec{N}_1^* &= -\rho D_{12} \nabla w_1 + w_1(\vec{N}_1^* + \vec{N}_2^*) \\ \vec{N}_1 &= -C D_{12} \nabla x_1 + x_1(\vec{N}_1 + \vec{N}_2)\end{aligned}\tag{A.6}$$

## A.2 Loi de Henry et définitions associées

La loi de Henry est applicable sur des solutions idéales diluées. Ainsi, pour de faible concentration en soluté ( $x_i \rightarrow 0$ ), à une température fixée, la quantité de gaz pouvant être dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression exercée par ce même gaz au-dessus du liquide [186] :

$$P_i = x_i H_{i,xp} = \frac{x_i}{K_i} \quad (\text{A.7})$$

$P_i$	Pression partielle du soluté i	[Pa <sub>i</sub> ]
$x_i$	Fraction molaire du soluté dans le liquide	[mol <sub>i</sub> ·mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>-1</sup> ]
$K_i$	Constante de volatilité du soluté i	[Pa <sub>i</sub> <sup>-1</sup> ]
$H_{i,xp}$	Constante de Henry du soluté i	[Pa·(mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ) <sup>-1</sup> ]

Pour la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau, la constante de Henry correspondante est estimée par [187] :

$$\ln(H_{\text{CO}_2,xp}) = -6,8346 + \frac{1,281 \cdot 10^4}{T} - \frac{3,7668 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{2,997 \cdot 10^8}{T^3} \quad (\text{A.8})$$

Avec  $H_{\text{CO}_2,xp}$  en MPa·mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>·mol<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>.

Plusieurs déclinaisons de cette définition existent [186], amenant alors à des unités de la constante de Henry qui diffèrent. La première variante proposée dans la littérature [186] est une relation entre la pression partielle du gaz et la concentration du soluté dans la phase liquide :

$$H_{i,xp} = \frac{P_i}{x_i} = \frac{n_{\text{tot,L}}}{n_i} P_i \quad (\text{A.9})$$

$n_i$	Nombre de mole de i en phase liquide	[mol]
$n_{\text{tot,L}}$	Nombre total de mole en phase liquide (solvant + soluté)	[mol]

Pour une solution diluée, l'hypothèse que le nombre total de moles dans la phase liquide est égal au nombre de mole  $n_L$  de solvant est faite :

$$H_{i,xp} \approx \frac{n_L}{n_i} P_i \quad (\text{A.10})$$

Pour un fluide incompressible (masse volumique invariante avec l'évolution de la température et de la pression) :

$$n_L = \frac{V_L \rho_L}{M_L} \quad (\text{A.11})$$



$V_L$	Volume de la phase liquide	$[m^3]$
$\rho_L$	Masse volumique du liquide	$[kg.m^{-3}]$
$M_L$	Masse molaire du liquide	$[kg.mol^{-1}]$

Ainsi :

$$\begin{aligned}
 H_{i,xp} &= \frac{\rho_L}{M_L} \frac{V_L}{n_i} P_i \\
 H_{i,xp} \frac{M_L}{\rho_L} &= \frac{P_i}{C_{i,L}} \\
 H_{i,cp} &= \frac{P_i}{C_{i,L}}
 \end{aligned}
 \tag{A.12}$$

$H_{i,cp}$  en  $Pa.(mol_{CO_2}/m^3_{H_2O})^{-1}$ .

La deuxième variante reportée dans la littérature [186] concerne l'expression de la constante de Henry reliant la concentration en soluté dans la phase liquide à la concentration de ce même soluté en phase gaz :

$$\begin{aligned}
 H_{i,cp} &= P_i \frac{1}{C_{i,L}} = \frac{n_i RT}{V_G} \frac{1}{C_{i,L}} \\
 \frac{H_{i,cp}}{RT} &= \frac{C_{i,G}}{C_{i,L}} \\
 H_{i,cc} &= \frac{C_{i,G}}{C_{i,L}}
 \end{aligned}
 \tag{A.13}$$

$H_{i,cc}$  la constante de Henry du soluté  $i$  en  $m^3_L.m_G^{-3}$  aussi appelé coefficient de partage.

# Annexe B

## Chapitre 2

### B.1 Préparation de la solution de baryum

Trois essais de préparation d'une solution d'hydroxyde de baryum à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  ont été réalisés afin de déterminer les conditions optimales pour la préparation de la solution. L'objectif est de limiter au maximum la formation initiale de  $\text{BaCO}_3$  au cours de la dissolution du  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

$$K_{\text{BaCO}_3} = 2,58 \cdot 10^{-9} \quad (25^\circ\text{C}) \quad [133] \quad (\text{B.1})$$

$$C_{\text{Ba}^{2+}, \text{in}} = 31,7 \text{ mol.m}^{-3} \quad (\text{B.2})$$

Le pH final de la solution, après dissolution du  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , est supérieur à 12,3 (cf. Tableau B.1). Ainsi, lorsque le  $\text{CO}_2$  commence à se dissoudre en solution, l'espèce  $\text{CO}_3^{2-}$  est l'espèce prédominante car le pH de la solution est supérieur à  $\text{pKa}_2 + 1$  (cf. Figure B.1).



FIGURE B.1 – Diagramme de prédominance des espèces lors de la dissolution du  $\text{CO}_2$  en fonction du pH

Ainsi, compte tenu du produit de solubilité et de la concentration initiale de la solution de baryum préparée, une faible quantité de  $\text{CO}_2$  en solution suffit pour initier la précipitation du  $\text{BaCO}_3$  :

$$C_{\text{CO}_3^{2-}, \text{eq}} = 8,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-3} \quad (\text{B.3})$$

Pour limiter la formation de  $\text{BaCO}_3$  lors de la préparation de la solution, trois protocoles de dissolution sont expérimentés :

- dissolution à l'air libre pendant 3 h;
- bullage initial de l'eau distillée à l'air comprimé, puis dissolution du  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  toujours sous air comprimé durant 3 h;
- bullage initial de l'eau distillée à l'azote, puis dissolution du  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  toujours sous azote durant 3 h.

TABLEAU B.1 – Conditions de bullage et masses de  $\text{BaCO}_3$  obtenues lors de la préparation des solutions en baryum à  $10 \text{ g.L}^{-1}$

Gaz de bullage	Air libre	Air comprimé	Azote
Temps de bullage initial de l'eau distillée (min)	(-)	30	30
Temps de dissolution sous bullage (h)	3	3	
Masse $\text{BaCO}_3$ récoltée (mg)	18,2	7,0	7,9
$\frac{\text{masse BaCO}_3 \text{ formée}}{\text{masse BaCO}_3 \text{ maximale}}$ (%)	3	1	1
pH de la solution en fin d'expérience	12,31	12,37	12,51

Les résultats obtenus montrent que la concentration en  $\text{CO}_2$  résiduelle dans l'eau distillée ne peut être réduite significativement par bullage à l'azote avec le matériel à disposition dans le laboratoire. En effet, la même quantité de  $\text{BaCO}_3$  est formée par bullage à l'air comprimé ou à l'azote. En revanche, le bullage durant la dissolution de l'hydroxyde de baryum limite l'entrée supplémentaire de  $\text{CO}_2$ .

Pour toutes les expériences, un temps de bullage initial de 30 min suivi d'un temps de dissolution de 30 min sont retenus pour le protocole final de préparation de la solution de baryum. En effet, il a été vu lors des premières expériences statiques que la réduction du temps de bullage durant la dissolution (30 min au lieu de 3 h) n'augmente pas la quantité de solide récupéré en fin de dissolution. En 30 min le  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a donc le temps d'être dissous intégralement.

## B.2 Débitmètre massique SLA 5850S

### a) Données constructeurs

Le débitmètre massique installé sur le montage expérimental est un débitmètre thermique Brooks, contrôleur et régulateur de débit. Il a été étalonné par le fournisseur de manière à fonctionner avec un débit maximal de CO<sub>2</sub> de 500 NmL.min<sup>-1</sup>, débit dit de pleine échelle (FullScale FS). La précision de l'appareil est de 0,9% de la valeur consigne (SP) si celle-ci est comprise entre 20 et 100% de la FS et de 0,18% de la FS si le débit réglé est entre 2 et 20% de la FS. Finalement compte tenu de l'étalonnage spécifique de l'appareil utilisé, la précision théorique est de :

- 1 NmL.min<sup>-1</sup> pour un débit situé dans la gamme 10-100 NmL.min<sup>-1</sup>
- 1 à 4,5 NmL.min<sup>-1</sup> pour un débit situé dans la gamme 100-500 NmL.min<sup>-1</sup>

### b) Courbes étalonnages

La courbe d'étalonnage, reliant la lecture faite avec le débitmètre à bulle de savon du débit de gaz consigne imposé au débitmètre massique thermique, est réalisée pour une gamme de débit allant de 10 à 50 NmL.min<sup>-1</sup> (voir Figure B.2).

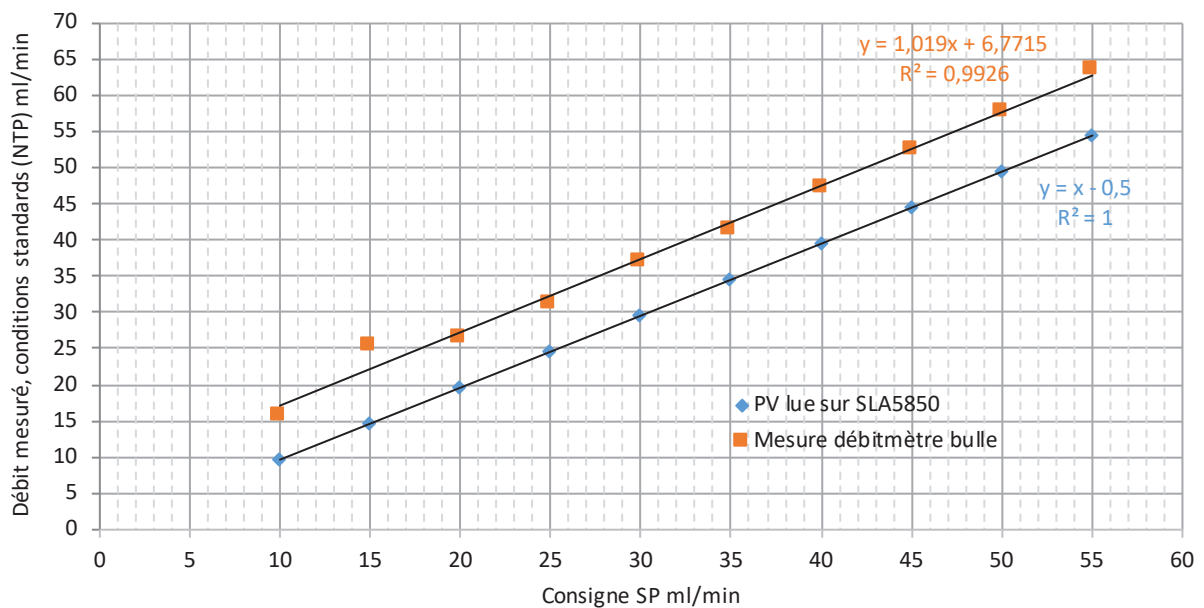


FIGURE B.2 – Courbe d'étalonnage du débitmètre SLA 5850S

### c) Stabilité du débit

Il est conseillé de travailler avec un débit compris entre 2 et 100 % de la FS. En effet, en dessous, le débitmètre n'effectue pas correctement la régulation. C'est pour cette raison que le débit est difficilement stabilisé lorsque le débit consigne choisi est de 10 NmL.min<sup>-1</sup>. Comme le montre la Figure B.3, lorsque le débit consigne est fixé à 10 NmL.min<sup>-1</sup>, le débit mesuré en sortie avec le débitmètre à bulle de savon diminue constamment et

ne se stabilise pas autour d'une valeur moyenne. En revanche, lorsque le débit consigne choisi est de  $30 \text{ NmL.min}^{-1}$ , les mesures se stabilisent dans une gamme de débit située entre  $34\text{-}35 \text{ NmL.min}^{-1}$  (cf. Figure B.4).

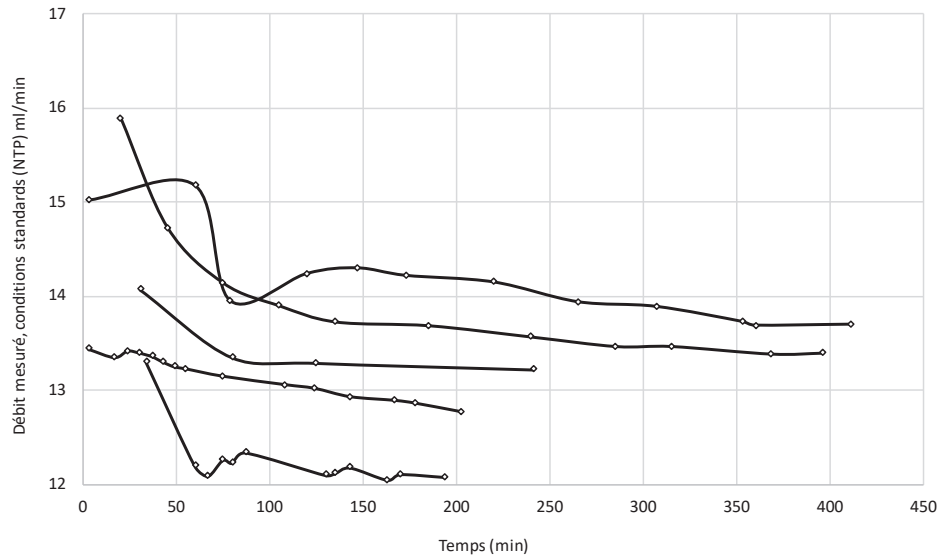


FIGURE B.3 – Répétabilité des mesure de débit au débitmètre à bulle de savon en fonction du temps pour un débit consigne de  $10 \text{ NmL.min}^{-1}$

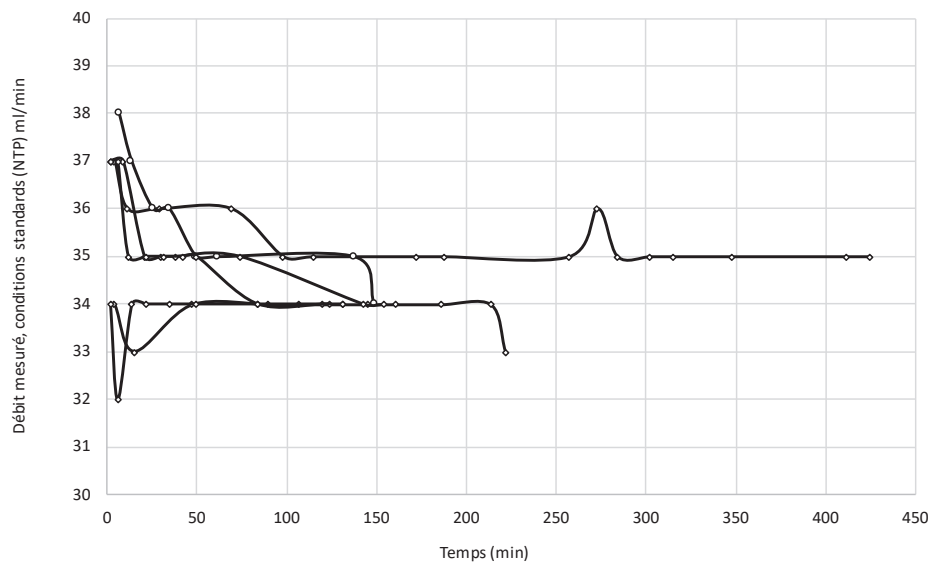


FIGURE B.4 – Répétabilité des mesures de débit au débitmètre à bulle de savon en fonction du temps pour un débit consigne de  $30 \text{ NmL.min}^{-1}$

De part ces observations et compte tenu des conseils donnés par le fournisseur, le débit consigne choisi pour les expériences statiques est de  $30 \text{ NmL.min}^{-1}$ .

### B.3 Essais mécaniques - tests préliminaires

#### ◇ Influence de la vitesse de traction :

Des essais préliminaires sur l'influence de la vitesse de traction sont réalisés sur des membranes natives d'AC de 35  $\mu\text{m}$  et de Nafion.

Les résultats montrent que lorsque la vitesse augmente, l'échantillon présente une fracture prématurée (cf. Figure B.5). Il y a donc un compromis à trouver pour la vitesse de traction : suffisamment lente pour que le matériau ait le temps de modifier sa structure interne avant la rupture mais suffisamment rapide pour que le temps de mesure ne soit pas trop long. Finalement, deux vitesses consignées sont fixées : 10  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les matériaux peu étirables (AC et Teflon AF2400) et 40  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les matériaux très extensibles (PDMS, Nafion, PEBAX).

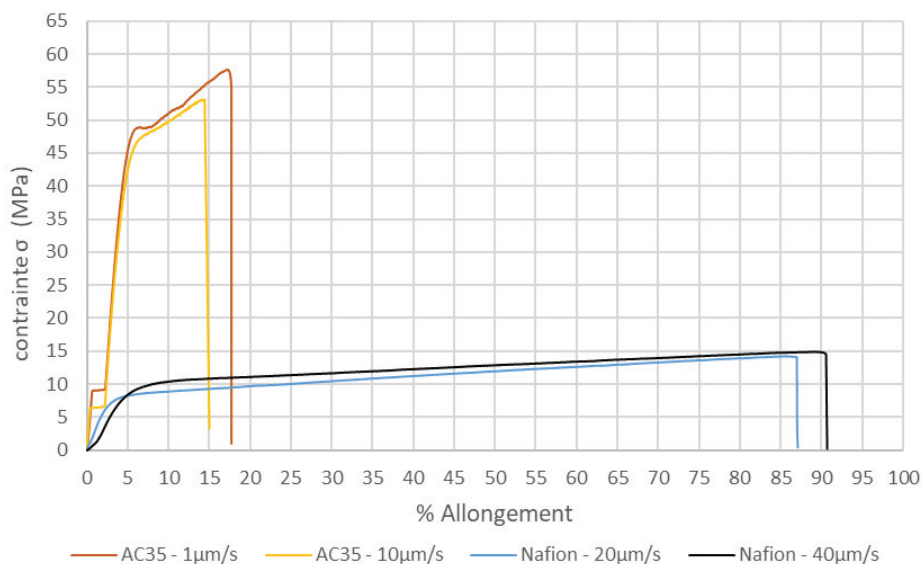


FIGURE B.5 – Impact de la vitesse de traction sur la mesure de la résistance mécanique

#### ◇ Influence de la géométrie (longueur interne de la section réduite) :

L'influence de la section de l'éprouvette est étudiée pour des échantillons de membranes natives d'AC et de Teflon AF2400. La longueur de l'échantillon est sensiblement la même pour la série de mesures réalisées (entre 1 et 1,3 cm). La vitesse de traction de la machine est fixée à 10  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'ensemble des analyses.

Pour le Teflon AF2400, si la section est trop faible (0,12  $\text{mm}^2$ , soit une longueur interne de la section réduite de 2,5 mm) l'allure de la courbe n'est pas représentative de l'échantillon (plateau initial inexistant) et la contrainte à la rupture bien plus faible que pour les deux autres échantillons ayant une section interne plus grande (environ 0,5  $\text{mm}^2$ , soit une longueur interne de la section réduite de 10 mm). La même observation est faite sur les échantillons d'AC. Lorsque la section est trop faible (courbe en pointillés gris sur le graphique B.6) le plateau tend à disparaître. L'influence sur la contrainte à la rupture est en revanche moins sensible pour ce matériau que dans le cas du Teflon AF2400.

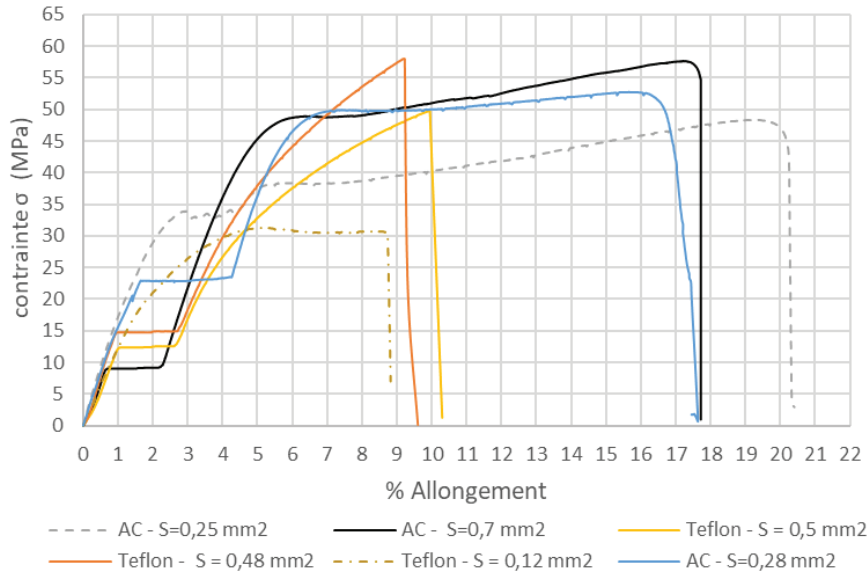


FIGURE B.6 – Influence de la section de l'échantillon sur la mesure de la résistance mécanique

◇ **Influence de la géométrie (hauteur de la section réduite) :**

Cette étude est faite sur des échantillons d'AC : la série 1, notée AC(1), sur des membranes d'AC de 100  $\mu\text{m}$  et la série 2, notée AC(2) sur des membranes d'AC de 50  $\mu\text{m}$ . De nouveau, la vitesse de traction est fixée à 10  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'ensemble des analyses.

Les résultats obtenus sont similaires pour les deux séries réalisées : la contrainte à la rupture augmente avec l'augmentation de la longueur de l'échantillon. L'allongement à la rupture est quant à lui moins impacté par ce paramètre.

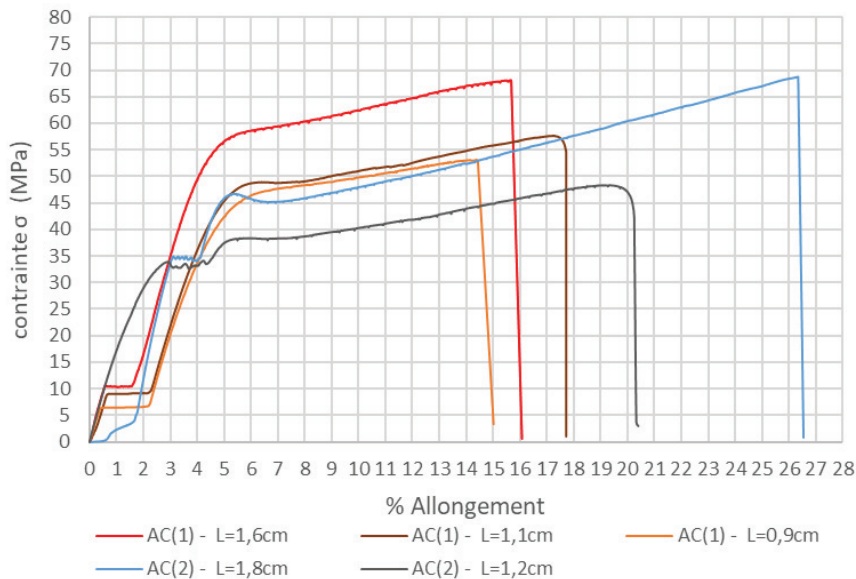


FIGURE B.7 – Influence de la longueur de l'échantillon sur les résultats obtenus lors des essais mécaniques

◇ **Conclusion :**

La vitesse de traction a un impact sur les résultats expérimentaux obtenus. Le maintien d'une vitesse constante entre chaque série d'échantillons est donc primordial.

D'une manière générale, les échantillons disposant d'une trop faible section intérieure (largeur de la section réduite) ne permettent pas d'obtenir des courbes représentatives. Il faut une section suffisamment large pour que l'ensemble des modifications internes pouvant s'opérer dans les matériaux aient lieu. De même, plus la longueur est importante, plus la contrainte à la rupture risque d'augmenter. Il faut ainsi assurer au mieux la répétabilité de la mise en forme des échantillons pour effectuer des comparaisons fiables entre plusieurs séries de mesures. Pour cette même raison les découpes des échantillons doivent être nettes et précises. Tout défaut pourrait initier une fracture prématurée par réduction de la section vraie où s'exerce la force de traction.



## B.4 Estimation des erreurs expérimentales

### a) Calcul de $C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}$

La réécriture de la relation permettant le calcul de la concentration initiale en baryum aboutie à l'équation suivante :

$$C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}} = \frac{m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3} - m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} V_{\text{préparée}}} \quad (\text{B.4})$$

L'équation B.4 est ensuite réécrite sous forme logarithmique :

$$\ln C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}} = \ln(m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3} - m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}) - \ln(M_{\text{BaCO}_3}) - \ln(M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}) - \ln(V_{\text{préparée}}) \quad (\text{B.5})$$

Soit :

$$\frac{\Delta C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}}{C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}} = \frac{\Delta(m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3} - m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3} - m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\Delta M_{\text{BaCO}_3}}{M_{\text{BaCO}_3}} + \frac{\Delta M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\Delta V_{\text{préparée}}}{V_{\text{préparée}}} \quad (\text{B.6})$$

Le terme  $\Delta(m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3} - m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}})$  fait donc appel à une incertitude dite composée qui peut être écrite comme suit :

$$\sqrt{[\Delta(m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3})]^2 + [\Delta(m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}})]^2} \quad (\text{B.7})$$

Avec dans l'équation B.7 :

$$\begin{aligned} [\Delta(m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3})]^2 &= m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3} * \left[ \left( \frac{\Delta m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta M_{\text{BaCO}_3}}{M_{\text{BaCO}_3}} \right)^2 \right] \\ [\Delta(m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}})]^2 &= m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} * \left[ \left( \frac{\Delta m_{\text{BaCO}_3}}{m_{\text{BaCO}_3}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Pour les constantes, les masse molaires  $M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$  et  $M_{\text{BaCO}_3}$ , l'incertitude est nulle alors le terme développé dans l'équation B.7 devient :

$$A = \sqrt{m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} M_{\text{BaCO}_3} * \left( \frac{\Delta m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 + m_{\text{BaCO}_3} M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} * \left( \frac{\Delta m_{\text{BaCO}_3}}{m_{\text{BaCO}_3}} \right)^2} \quad (\text{B.9})$$

En le remplaçant dans l'équation initiale B.9 et en prenant en considération les incertitudes nulles des constantes, on obtient la relation finale suivante :

$$\frac{\Delta C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}}{C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}} = A + \frac{\Delta V_{\text{préparée}}}{V_{\text{préparée}}} \quad (\text{B.10})$$

Avec l'ensemble du matériel de laboratoire utilisé pour la préparation de la solution (fiolle jaugée de 100 mL, précision de la balance à 0,01 g), le tableau B.2 concernant, les masses et volumes manipulés ainsi que les incertitudes associées, est établi.

TABLEAU B.2 – Masses et volumes manipulés lors de la préparation de la solution de baryum et les incertitudes associées

Terme de l'équation B.10	Valeur théorique	Valeur expérimentale	$\Delta$
$M_{\text{BaCO}_3}$	197,34 g.mol <sup>-1</sup>	-	-
$M_{\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$	315,46 g.mol <sup>-1</sup>	-	-
$m_{\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$	-	1 g	0,01 g
$m_{\text{BaCO}_3}$	-	38 mg*	4 + 0,1 mg
$V_{\text{préparé}}$	-	100 mL	0,1 mL

(\*) moyenne obtenue sur 54 expériences réalisées

Dans le Tableau B.2, l'incertitude sur la masse de BaCO<sub>3</sub> formé lors de la préparation de la solution est elle même composée de deux incertitudes qui s'additionnent : celle liée à l'expérience, plus ou moins de BaCO<sub>3</sub> est formé en fonction du CO<sub>2</sub> initialement présent dans l'eau distillée, et celle liée à la précision de la balance utilisée. Pour l'incertitude liée à l'expérience, un calcul d'écart type sur 54 expériences statiques est effectué.

La prise en compte des valeurs fournies dans le Tableau B.2 dans l'équation B.10 permet d'obtenir l'incertitude relative suivante sur la concentration estimée en baryum :

$$\frac{\Delta C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}}{C_{\text{Ba}^{2+},\text{in}}} = 3,55 \cdot 10^{-3} \quad (\text{B.11})$$

### b) Masses de BaCO<sub>3</sub> récupérées

Les expériences statiques sont répétées à minima 2 fois. D'un point de vue chronologique, les expériences en systèmes G-L sont les premières réalisées. C'est donc sur ce système que la cohérence des premiers résultats et des écarts types obtenus est analysée. Par ailleurs, c'est également en G-L que le nombre de répétitions d'expériences est le plus élevé. Ainsi, l'analyse de l'erreur relative expérimentale est menée en considérant trois matériaux présentant des masses de cristaux formés très différentes : l'AC 50 µm (4 expériences), le Nafion (5 expériences) et le Teflon AF2400 (3 expériences). Le Tableau B.3 présente les résultats obtenus.

TABLEAU B.3 – Répétabilité des expériences statiques sur les masses de cristaux récupérés

		AC	Nafion	Teflon AF2400
		2,39	6,5	0,08
		2,44	7,53	0,17
Masse des cristaux sur la membrane (mg)		2,79	5,03	0,08
		2,46	6,83	(-)
		(-)	5,9	(-)
Membrane (Moy)	Masse (mg)	2,52 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,18	6,36 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,85	0,11 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,05
	% <sub>err</sub> (%)	7	13	47
		3,10	6,00	43,49
		2,90	4,69	47,06
Masse des cristaux dans la cellule (mg)		2,00	6,63	45,91
		3,60	3,40	(-)
		(-)	4,69	(-)
Cellule liq. (Moy)	Masse (mg)	1,75 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 0,38	5,08 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 1,26	45,49 <sup>+</sup> / <sub>-</sub> 1,82
	% <sub>err</sub> (%)	11	25	4

Les résultats présentés dans le tableau B.3 montrent que l'écart de masses des cristaux récupérés au niveau de la membrane est relativement faible pour l'AC et le Teflon AF2400 (< 0,2 mg). En revanche, la masse récoltée est extrêmement faible, de ce fait l'écart relatif est fortement augmenté. Côté cellule de diffusion, c'est l'inverse, la masse récupérée étant très grande pour les expériences réalisées avec le Teflon AF2400, l'écart relatif devient très faible. Pour l'AC, les masses produites étant sensiblement les mêmes, les deux écarts relatifs sont similaires. Pour le Nafion, les écarts augmentent (> 10%). L'analyse des résultats montre que la répartition des cristaux produits, entre membrane et cellule de diffusion, est plus aléatoire et s'explique par le fonctionnement particulier de ce matériau.

# Annexe C

## Chapitre 3

### C.1 Courbe d'étalonnage de la pompe

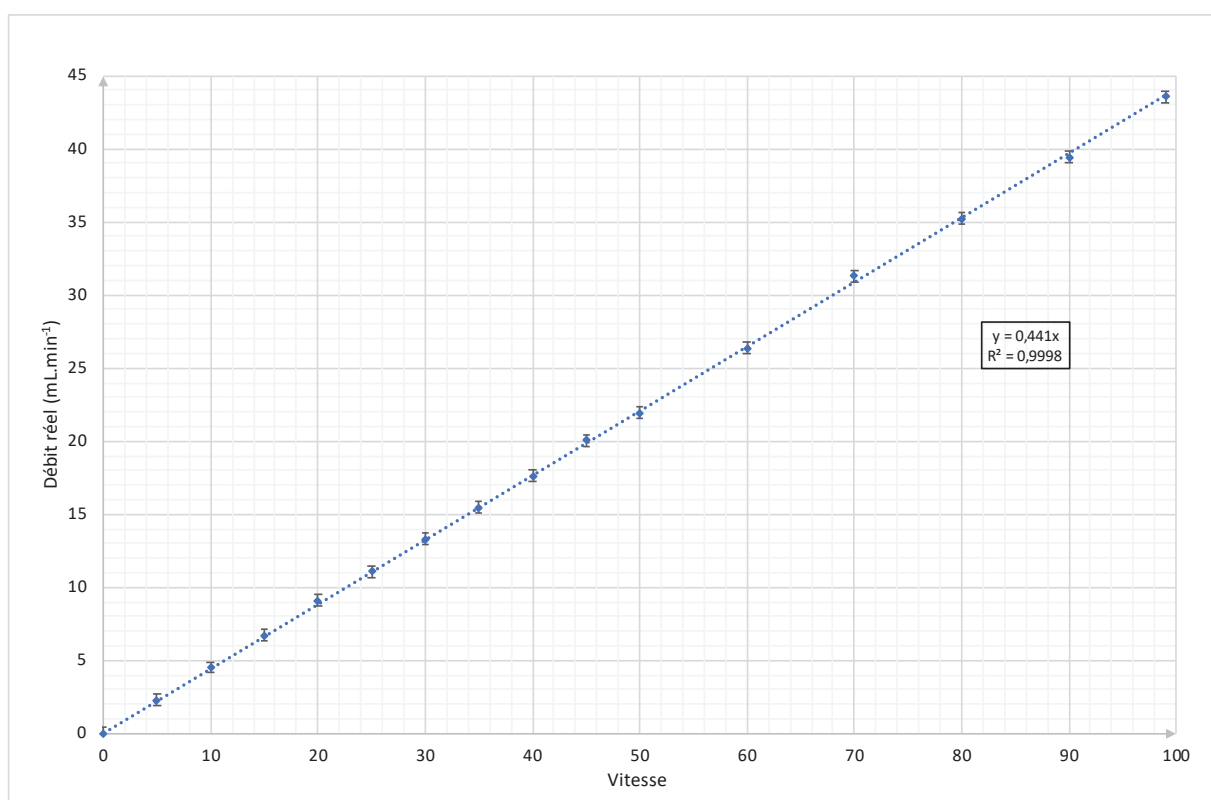


FIGURE C.1 – Courbe d'étalonnage de la pompe

## C.2 Dosage du baryum

### a) Échelle pH de l'indicateur coloré

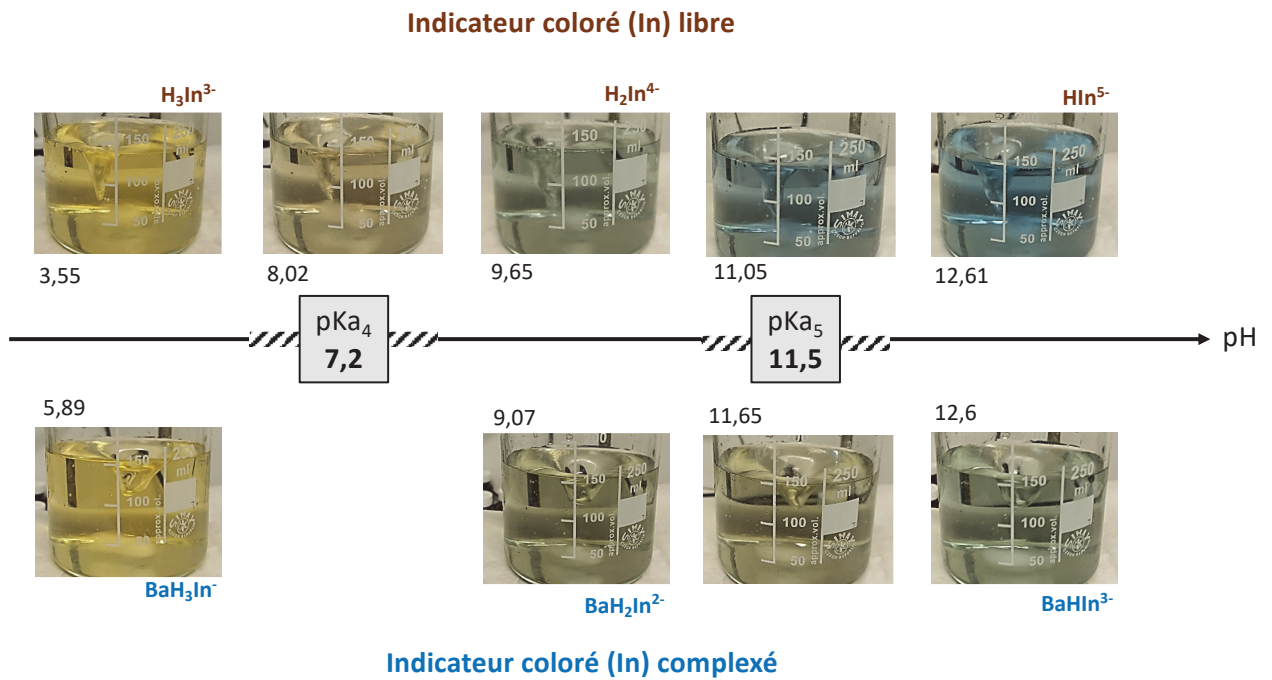


FIGURE C.2 – Échelle pH de l'indicateur coloré [5] avec les variations de couleur associées lorsque celui-ci est sous sa forme libre ou complexée

### b) Calcul de la concentration en baryum

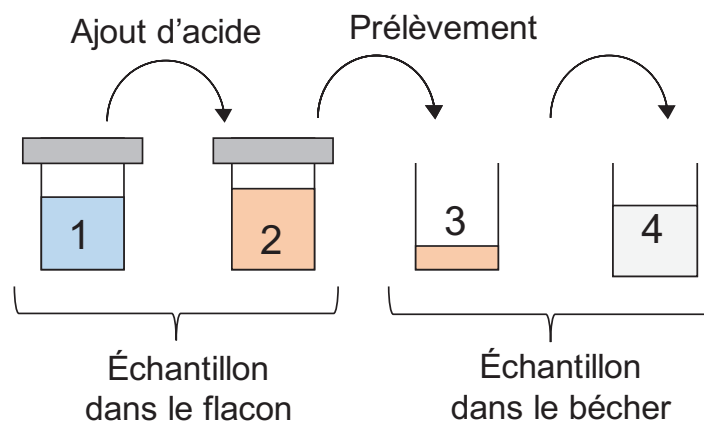


FIGURE C.3 – Étapes de préparation de l'échantillon avant dosage

À l'équivalence, le nombre de moles d'EDTA dans le bécher est égal au nombre de moles de baryum ayant réagi :

$$C_{\text{EDTA}}V_{\text{eq}} = [\text{Ba}^{2+}]_4V_4 \quad (\text{C.1})$$

Après dilution, la quantité totale de baryum présente dans le bécher est identique :

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}]_4V_4 &= [\text{Ba}^{2+}]_3V_3 \\ C_{\text{EDTA}}V_{\text{eq}} &= [\text{Ba}^{2+}]_3V_3 \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Au moment du transfert de l'échantillon acidifié du flacon dans le bécher, la concentration est identique :

$$C_{\text{EDTA}}V_{\text{eq}} = [\text{Ba}^{2+}]_2V_3 \quad (\text{C.3})$$

La dilution créée par ajout des quelques gouttes d'acide dans le flacon ne modifie pas de nouveau le nombre de total de moles de baryum présent :

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}]_1V_1 &= [\text{Ba}^{2+}]_2V_2 \\ [\text{Ba}^{2+}]_2 &= \frac{[\text{Ba}^{2+}]_1V_1}{V_2} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

En remplaçant l'équation C.4 dans l'expression de l'équation C.3, et en supposant que la masse volumique des solutions est égale à celle de l'eau, la relation suivante est alors obtenue pour le calcul de la concentration de baryum de l'échantillon analysé  $[\text{Ba}^{2+}]_1$  :

$$[\text{Ba}^{2+}]_1 = \frac{C_{\text{EDTA}}V_{\text{eq}}\rho_{\text{eau}}}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (\text{C.5})$$

$C_{\text{EDTA}}$	Concentration de la solution d'EDTA	$[\text{mol.mL}^{-1}]$
$V_{\text{eq}}$	Volume d'EDTA versé à l'équivalence	$[\text{mL}]$
$m_3$	Masse d'échantillon acidifié transféré dans le bécher de mesure	$[\text{g}]$
$\rho_{\text{eau}}$	Masse volumique de l'eau	$[\text{g.m}^{-3}]$
$m_2$	Masse totale d'échantillon acidifié dans le flacon	$[\text{mg}]$
$m_1$	Masse totale d'échantillon dans le flacon avant acidification	$[\text{mg}]$

## c) Estimation de l'erreur expérimentale

TABLEAU C.1 – Masses et volumes des solutions préparées pour l'analyse de l'incertitude expérimentale sur le dosage du baryum

Essai n°	Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O			EDTA		
	m (g)	V (mL)	C <sub>Ba<sup>2+</sup>,i</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	m (g)	V (mL)	C <sub>EDTA</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )
Essai n°1	0,7912	250	10,03	0,7326	250	10,03
Essai n°2	0,7842	250	9,94	0,7340	250	10,05

TABLEAU C.2 – Résultats des essais réalisés pour l'estimation de l'incertitude expérimentale sur le dosage du baryum

	Essai n°1		Essai n°2	
	V <sub>eq</sub> (mL)	[Ba <sup>2+</sup> ] (mol.m <sup>-3</sup> )	V <sub>eq</sub> (mL)	[Ba <sup>2+</sup> ] (mol.m <sup>-3</sup> )
	9,6	9,63	9,2	9,23
	9,7	9,73	9,3	9,33
	9,75	9,78	9,15	9,18
Moyenne	9,68	9,71	9,22	9,24
Δ	0,1	0,06	0,1	0,06
%err (%)	-	0,6	-	0,6

Les deux essais réalisés présentent une erreur expérimentale inférieure à 1 %. L'écart avec la concentration attendue à partir des pesées, C<sub>Ba<sup>2+</sup>,i</sub>, est de l'ordre de 3 % avec l'essai n°1 et de l'ordre de 8 % avec l'essai n°2. Cet écart est la conséquence de deux effets :

- une partie du solide Ba(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O introduit n'est pas totalement dissous;
- une certaine quantité de BaCO<sub>3</sub> est initialement précipitée par la présence de CO<sub>2</sub> dans l'eau.

Ces deux phénomènes sont à l'origine d'une concentration mesurée par dosage légèrement plus faible que celle attendue. La précision du dosage est alors estimée à 0,06 mol.m<sup>-3</sup>.

### C.3 Incertitudes sur la lecture du débit de gaz

#### a) Incertitude théorique

Le calcul de l'incertitude théorique se base sur le fait que l'incertitude globale de la chaîne de mesure est le résultat de l'incertitude liée aux appareils et de l'incertitude liée à l'opérateur. Ainsi, trois incertitudes sont à prendre en compte sur l'incertitude totale de mesure du débit :

- l'incertitude sur le débit réellement délivré par le débitmètre massique thermique ;
- l'incertitude liée au débit mesuré par le débitmètre à bulle de savon.

L'incertitude liée au débit mesuré par le débitmètre à bulle de savon est liée à deux lectures :

- la lecture sur le volume déplacé qui correspond à deux lectures de graduation (une au début et une en fin de mesure) soit 0,06 mL compte tenu de la précision de la burette de 25 mL ;
- la mesure du temps qui correspond à 2 appuis sur le chronomètre soit 0,4 s si on estime un temps de réaction moyen de l'opérateur de 0,2 s.

L'incertitude est donc de type composé. Lorsque la mesure s'écrit de la forme d'un produit  $x = x_1 * x_2$ , l'incertitude composée s'écrit comme suit :

$$\frac{\Delta_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_{x1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{x2}}{x_2}\right)^2} \quad (\text{C.6})$$

Appliquée à la mesure de débit au débitmètre à bulle, on a alors :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{Q_{v,G}}}{Q_{v,G}} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_v}{v}\right)^2} \\ \frac{\Delta_{Q_{v,G}}}{Q_{v,G}} &= \sqrt{\left(\frac{0.4}{t_{\text{sec}}}\right)^2 + \left(\frac{0.06}{v_{\text{ml}}}\right)^2} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Plus la mesure se fait sur un temps relativement long et sur un grand volume et moins l'incertitude globale sur la mesure est élevée. C'est pourquoi les mesures de débits sont faites sur l'intégralité du volume disponible dans la burette (25 mL). L'application de l'équation C.7 sur la gamme de débits testés donne le tableau d'incertitude C.3. Pour avoir l'incertitude intégrale de la mesure de débit, il faut rajouter l'incertitude de l'appareil SLA 5850S, soit 1 NmL.min<sup>-1</sup> pour un débit situé dans la gamme 10-100 NmL.min<sup>-1</sup> et de 1 à 1,35 NmL.min<sup>-1</sup> pour un débit situé dans la gamme 100-150 NmL.min<sup>-1</sup>.



TABLEAU C.3 – Incertitudes théoriques sur la mesure du débit

Débit (mL.min <sup>-1</sup> )	%incertitude	Incertitude absolue (mL.min <sup>-1</sup> )	Incertitude absolue globale (mL.min <sup>-1</sup> )
10	0,36	0,036	1
15	0,47	0,070	1
20	0,58	0,117	1
25	0,71	0,177	1
30	0,84	0,251	1
35	0,96	0,337	1
40	1,09	0,437	1
45	1,22	0,551	2
50	1,35	0,677	2
55	1,49	0,817	2
60	1,62	0,971	2
65	1,75	1,137	2
70	1,88	1,317	2
75	2,01	1,511	3
80	2,15	1,717	3
85	2,28	1,937	3
90	2,41	2,171	3
95	2,54	2,417	3
100	2,68	2,677	4
105	2,81	2,951	4
110	2,94	3,237	4
115	3,08	3,537	5
120	3,21	3,851	5
125	3,34	4,177	5
130	3,47	4,517	6
135	3,61	4,871	6
140	3,74	5,237	6
145	3,87	5,617	7
150	4,01	6,011	7

### b) Incertitude expérimentale

L'incertitude expérimentale est déterminée par une méthode de calcul de type statistique. Le principe est de faire une même mesure un certain nombre de fois de façon à obtenir une estimation expérimentale de la précision de la mesure. L'avantage de cette méthode est qu'elle est "vraie" car elle englobe l'intégralité des incertitudes cumulées de l'installation à savoir : le débitmètre massique thermique, le débitmètre à bulle de savon, et l'opérateur. L'inconvénient est qu'elle peut être assez vite laborieuse et chronophage en fonction du nombre de mesures nécessaires dans son estimation.

Considérons une valeur  $x_i$  mesurée à  $n$  reprises au cours d'une expérience. On calcul d'abord la moyenne arithmétique de  $x_{\text{moy}}$  :

$$x_{\text{moy}} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (\text{C.8})$$

Ensuite, l'écart type expérimental  $s_{exp}$  est estimé avec l'équation suivante :

$$s_{exp} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{moy})^2}{n - 1}} \quad (C.9)$$

Lors des expériences menées, des vérifications du débit d'entrée ont systématiquement été réalisées en branchant directement le débitmètre thermique massique au débitmètre à bulle de savon. En rassemblant les mesures faites pour un débit consigne de 100 NmL.min<sup>-1</sup> et de 30 NmL.min<sup>-1</sup> (cf. Tableau C.4), on obtient les écarts types expérimentaux suivants :

- 2 NmL.min<sup>-1</sup> pour un débit consigne à 100 NmL.min<sup>-1</sup>
- 1 NmL.min<sup>-1</sup> pour un débit consigne à 40 NmL.min<sup>-1</sup>

TABLEAU C.4 – Calculs des incertitudes expérimentales pour des débits consignés de 40 NmL.min<sup>-1</sup> et 100 NmL.min<sup>-1</sup>

N°manip	Q <sub>G,e</sub> consigne (mL.min <sup>-1</sup> )	Q <sub>G,e</sub> vrai (mL.min <sup>-1</sup> )	Température (K)	Q <sub>G,e</sub> vrai (mL(NTP).min <sup>-1</sup> )
MM2-174	100	123	296,15	113
MM2-195	100	124	295,15	114
MM2-170	100	119	293,15	111
MM2-181	100	120	297,15	111
MM2-178	100	122	294,65	113
EC1-19	100	119	295,15	111
EC1-17	100	117	294,15	108
EC1-21	100	119	294,15	111
MM3-038	100	115	296,65	106
MM2-190	100	120	298,15	110
MM2-186	100	120	297,15	110
<b>Moyenne</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>/</b>	<b>111</b>
<b>Ecart type</b>	<b>/</b>	<b>3</b>	<b>/</b>	<b>2</b>
MM3-018	40	51	294,15	48
MM3-030	40	51	296,65	47
MM3-014	40	54	295,15	50
EC1-23	40	51	297,15	47
MM3-034	40	51	297,15	47
MM3-042	40	50	298,15	46
MM3-046	40	51	297,15	46
<b>Moyenne</b>	<b>40</b>	<b>51</b>	<b>/</b>	<b>47</b>
<b>Ecart type</b>	<b>/</b>	<b>1</b>	<b>/</b>	<b>1</b>



# Annexe D

## Chapitre 4

### D.1 Transfert de matière

#### a) Dans un système dilué

La variation de quantité de matière d'une espèce  $i$ , au sein d'un volume élémentaire  $dV$  est représentée par l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = R_i \quad (D.1)$$

$C_i$	Concentration de l'espèce $i$	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$t$	Temps	$[\text{s}]$
$N_i$	Densité de flux molaire	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
$R_i$	Vitesse de réaction, avec un signe négatif pour les deux réactifs	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}]$

La densité de flux molaire  $N_i$  combine deux types de transfert : le transfert de matière diffusif  $J_i$  et le transfert de matière convectif  $C_i u$ . Cette densité de flux  $N_i$  se décompose :

$$N_i = J_i + C_i u \quad (D.2)$$

$J_i$	Densité de flux molaire transmis par diffusion	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
$u$	Vitesse	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$

Réintroduit dans l'expression D.1, l'équation devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i \vec{u}) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad (D.3)$$

Par ailleurs, le flux molaire de matière diffusif est défini par la loi de Fick. Il peut être exprimé sous la forme vectorielle suivante :

$$\vec{J}_i = -C D_i \nabla x_i = -D_i \nabla C_i \quad (D.4)$$

$D_i$	Coefficient de diffusion de l'espèce chimique $i$	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$C$	Concentration molaire du mélange	$[\text{mol}_{\text{mél}} \cdot \text{m}_{\text{mél}}^{-3}]$
$x_i$	Fraction molaire de l'espèce chimique $i$	$[\text{mol}_i \cdot \text{mol}_{\text{mél}}^{-1}]$

L'expression D.3 devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i \vec{u}) = -\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + R_i \quad (D.5)$$

Finalement en régime permanent, le terme d'accumulation,  $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ , est négligé et on retrouve alors le système d'équations défini dans le logiciel COMSOL pour le « Transport d'espèces chimiques diluées » :

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + \vec{u} \cdot \nabla C_i = R_i \quad (D.6)$$

$$N_i = -D_i \nabla C_i + C_i \vec{u} \quad (D.7)$$

### b) Dans un système concentré

Lorsque dans un mélange, ni solvant ni soluté ne peuvent être distingués, les propriétés de ce mélange peuvent alors fluctuer en fonction des proportions de chacune des espèces chimiques le composant. Il est alors nécessaire de prendre en considération ces variations dans les équations bilans posées précédemment. Pour se faire le raisonnement utilise les fractions au lieu des concentrations afin de prendre en compte les propriétés globales du mélange :

$$C_i = x_i C \quad (D.8)$$

Par ailleurs, COMSOL utilise la masse volumique de mélange  $\rho$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) au lieu de la concentration de mélange  $C$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ), pour les bilan massiques :

$$\rho_i = w_i \rho \quad (D.9)$$

Par analogie avec les équations du transport d'espèces chimiques diluées, la variation de quantité de matière est définie par :

$$\nabla \cdot (-\rho D_i \nabla w_i) + \nabla \cdot (\rho w_i \vec{u}) = R_i \quad (D.10)$$

$$\vec{N}_i^* = -\rho D_i \nabla w_i + w_i \rho \vec{u} \quad (D.11)$$

Soit :

$$\nabla \cdot \vec{J}_i^* + \rho \vec{u} \cdot \nabla w_i = R_i \quad (D.12)$$

$$\vec{N}_i^* = \vec{J}_i^* + w_i \rho \vec{u} \quad (D.13)$$

## D.2 Calculs des grandeurs globales

Considérons un cercle de rayon  $R$  représentant une coupe plane à une hauteur  $z$  de la fibre creuse modélisée. L'aire développée par ce cercle,  $\Omega$ , est égale à  $\pi R^2$ . Considérons une section élémentaire à l'intérieur de ce même cercle, partant du point de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$ . L'aire développée par cette section  $d\Omega$  délimitée par deux cercles concentriques de rayon  $r$  et  $r + dr$  est de :

$$\begin{aligned} d\Omega &= \pi(r + dr)^2 - \pi r^2 \\ d\Omega &= \pi(r^2 + 2rdr + dr^2 - r^2) \\ d\Omega &= 2\pi r dr \end{aligned} \quad (D.14)$$

Sur cette coupe circulaire sont définies les grandeurs locales d'écoulement et de transfert de matière de l'espèce  $i$  calculées par COMSOL aux noeuds de maillage. De ces grandeurs locales sont établies les grandeurs globales avec les relations données dans le Tableau D.1.

TABLEAU D.1 – Grandeurs locales et globales de transfert et d'écoulement

Physique :	Écoulement	Transfert de matière
Grandeur globale	$\langle u \rangle = \frac{Q}{\Omega}$	$C_{i(\text{moy})} = \frac{Q_i}{Q}$
Grandeur locale	$u_{(r)} = \frac{Q_{(r)}}{d\Omega}$	$C_{i(r)} = \frac{Q_{i(r)}}{Q_{(r)}}$
Relation grandeur locale et globale	$Q = \iint Q_{(r)}$	$Q_i = \iint C_{i(r)} Q_{(r)}$

La géométrie est circulaire, l'intégrale double est donc simplifiée. Compte tenu des relations du Tableau D.1 et de la définition de  $d\Omega$  (cf. Équation D.14), il est possible de réécrire les grandeurs globales de la manière suivante :

$$\langle u \rangle = \frac{\iint u_{(r)} d\Omega}{\Omega} = \frac{\int_{R_1}^{R_2} u_{(r)} 2\pi r dr}{\pi(R_2 - R_1)^2} \quad (D.15)$$

$$\boxed{\langle u \rangle = 2 \frac{\int_{R_1}^{R_2} u_{(r)} r dr}{(R_2 - R_1)^2}}$$

$$C_{i(\text{moy})} = \frac{\iint C_{i(r)} u_{(r)} d\Omega}{\iint u_{(r)} d\Omega} \quad (D.16)$$

$$\boxed{C_{i(\text{moy})} = \frac{\int_{R_1}^{R_2} C_{i(r)} u_{(r)} r dr}{\int_{R_1}^{R_2} u_{(r)} r dr}}$$



# Bibliographie

- [1] F. Puel, S. Veessler, and D. Mangin. Crystallisation - Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, J2710 V2, 2005.
- [2] E. Schaer, P. Guichardon, L. Falk, and E. Plasari. Determination of local energy dissipation rates in impinging jets by a chemical reaction method. *Chemical Engineering Journal*, 72(2) :125–138, 1999.
- [3] K-I. Sotowa, K. Irie, T. Fukumori, K. Kusakabe, and S. Sugiyama. Droplet Formation by the Collision of Two Aqueous Solutions in a Microchannel and Application to Particle Synthesis. *Chemical Engineering & Technology*, 30(3) :383–388, 2007.
- [4] D. Weckesser and A. König. Particle Shape and Purity in Membrane Based Crystallization. *Chemical Engineering & Technology*, 31(1) :157–162, 2008.
- [5] R. Pribil. *Applied Complexometry : Pergamon Series in Analytical Chemistry*. Pergamon, 2013.
- [6] C. Makhloufi, D. Roizard, and E. Favre. Reverse selective NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation. *Journal of Membrane Science*, 441 :63–72, 2013.
- [7] W. H. Streng, S. K. Hsi, P. E. Helms, and H. G. Tan. General treatment of pH-solubility profiles of weak acids and bases and the effects of different acids on the solubility of a weak base. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 73(12) :1679–1684, 1984.
- [8] W. Beckmann. Nucleation phenomena during the crystallisation and precipitation of Abecarnil. *Journal of Crystal Growth*, 198-199 :1307–1314, 1999.
- [9] D. Chen, K. Sirkar, C. Jin, and D.S.R. Pfeffer. Membrane-Based Technologies in the Pharmaceutical Industry and Continuous Production of Polymer-Coated Crystals/Particles. *Current Pharmaceutical Design*, 23 :242 – 249, 2016.
- [10] Z. Zhu, Q. Zhou, and D-W. Sun. Measuring and controlling ice crystallization in frozen foods : A review of recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, 90 :13–25, 2019.
- [11] F. Fan and Y. H. Roos. Structural strength and crystallization of amorphous lactose in food model solids at various water activities. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 40 :27–34, 2017.
- [12] D. A. Corona-Martinez, J. C. Rendon-Angeles, L. A. Gonzalez, Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, A. Tamayo, and J. R. Alonso. Controllable synthesis of BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> fine particles via a one-pot hydrothermal reaction with enhanced violet colour hue. *Advanced Powder Technology*, 30(8) :1473–1483, 2019.



- [13] K. Fang, Y. Zhang, Z. Zhang, and N. Chen. Crystallization-induced semiconductor-metal transition in an amorphous CoFeTaBO magnetic semiconductor nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 797 :606–611, 2019.
- [14] A. Myerson. *Handbook of Industrial Crystallization - 2nd Edition*. Butterworth-Heinemann, 2nd edition, 2001.
- [15] J. Kuhn, R. Lakerveld, Herman J. M. Kramer, J. Grievink, and Peter J. Jansens. Characterization and Dynamic Optimization of Membrane-Assisted Crystallization of Adipic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11) :5360–5369, 2009.
- [16] G. Di Profio, E. Curcio, and E. Drioli. Supersaturation Control and Heterogeneous Nucleation in Membrane Crystallizers : Facts and Perspectives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(23) :11878–11889, 2010.
- [17] J. Bernstein, R.J. Davey, and J-O. Henck. Concomitant Polymorphs. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(23) :3440–3461, 1999.
- [18] R. Boistelle and J. P. Astier. Crystallization mechanisms in solution. *Journal of Crystal Growth*, 90(1) :14–30, 1988.
- [19] D. Kashchiev. *Nucleation*. Elsevier, 2000.
- [20] D. Mangin, F. Puel, and S. Veessler. Polymorphisme et transitions de phases solides en solution. *Techniques de l'Ingénieur*, J2160 v1, 2008.
- [21] J-P Klein, R. Boistelle, and J. Dugua. Cristallisation : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, J1500 v1, 1989.
- [22] C.Y. Tai, J-F. Wu, and R.W. Rousseau. Interfacial supersaturation, secondary nucleation, and crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 116(3) :294–306, 1992.
- [23] L. Maret, K. Tuomas, and A. Juhani. Secondary nucleation due to crystal–impeller and crystal–vessel collisions by population balances in CFD-modelling. *Journal of Crystal Growth*, 237-239(Part 3) :2188–2193, 2002.
- [24] A.M. Neumann, S.K. Bermingham, H.J. M. Kramer, and G.M. Van Rosmalen. Modeling the Attrition Process in a 22 Liter Draft Tube Crystallizer. In *Mixing and Crystallization*, pages 267–279. Springer, 2000 edition edition, 2013.
- [25] J.W Mullin. *Crystallization*. Butterworth & Co Publishers Ltd, 1972.
- [26] A. Mersmann and M. Dekker. Activated nucleation. In *The Crystallization Technology Handbook*, volume 2, pages 46–76. A. Mersmann, 1ère édition edition, 2001.
- [27] A. Mersmann and M. Dekker. *The Crystallization Technology Handbook*, volume 2. A. Mersmann, 1ère édition edition, 2001.
- [28] J. Garside. Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science*, 40(1) :3–26, 1985.
- [29] Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation - [https ://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme\\_1.html](https://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme_1.html), 2015.
- [30] P. Marchal, R. David, J. P. Klein, and J. Villermaux. Crystallization and precipitation engineering—I. An efficient method for solving population balance in crystallization with agglomeration. *Chemical Engineering Science*, 43(1) :59–67, 1988.

- [31] A. Bhakta and E. Ruckenstein. Ostwald ripening : A stochastic approach. *The Journal of Chemical Physics*, 103(16) :7120–7135, 1995.
- [32] L.N. Schultz, K. Dideriksen, L. Lakshtanov, S.S. Hakim, F. Hauber, K. Bechgaard, and S. L. S. Stipp. From Nanometer Aggregates to Micrometer Crystals : Insight into the Coarsening Mechanism of Calcite. *Crystal Growth & Design*, 14(2) :552–558, 2014.
- [33] A. G. Jones. 6 - Crystal agglomeration and disruption. In A. G. Jones, editor, *Crystallization Process Systems*, pages 155–189. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- [34] A. G. Jones. 5 - Crystal formation and breakage. In A. G. Jones, editor, *Crystallization Process Systems*, pages 123–154. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- [35] A. G. Jones. 7 - Crystallizer design and performance. In A. G. Jones, editor, *Crystallization Process Systems*, pages 190–214. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- [36] N.S. Tavaré. Micromixing limits in an MSMPR crystallizer. *Chemical Engineering & Technology*, 12(1) :1–11, 1989.
- [37] N. Di Patrizio. *Précipitation continue de produits minéraux : étude de l'influence des conditions de mélange à la précipitation sur les caractéristiques d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 2015.
- [38] D. Mangin and J-P. Klein. Fluid dynamic concepts for a phosphate precipitation reactor design. In *Phosphorus in environmental technologies - principles and applications*, page 656. E Valsami-Jones, iwa publishing edition, 2004.
- [39] N. Variankaval and A.S. Cote. From form to function : Crystallization of active pharmaceutical ingredients. *Wiley InterScience*, 2008.
- [40] A. Mersmann. Crystallization and precipitation - ScienceDirect. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 38(4-6) :354–353, 1999.
- [41] E. Chabanon, D. Mangin, and C. Charcosset. Membranes and crystallization processes : State of the art and prospects. *Journal of Membrane Science*, 509 :57–67, 2016.
- [42] K. Cheng, C. Liu, T. Guo, and L. Wen. CFD and experimental investigations on the micro-mixing performance of single countercurrent-flow microchannel reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(5) :1079–1088, 2019.
- [43] Y. Liu and R.O. Fox. CFD predictions for chemical processing in a confined impinging-jets reactor. *AIChE Journal*, 52(2) :731–744, 2006.
- [44] Y. Ouyang, Y. Xiang, X-Y. Gao, H-K. Zou, G-W. Chu, R.K. Agarwal, and J-F. Chen. Micromixing efficiency optimization of the premixer of a rotating packed bed by CFD. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 142 :107543, 2019.
- [45] L. Wei, H. Muhr, and E. Plasari. Use of different rapid mixing devices for controlling the properties of magnetite nanoparticles produced by precipitation. *Journal of Crystal Growth*, 342(1) :21–27, 2012.
- [46] A. F. Blandin, D. Mangin, V. Nallet, J. P. Klein, and J. M. Bossoutrot. Kinetics identification of salicylic acid precipitation through experiments in a batch stirred vessel and a T-mixer. *Chemical Engineering Journal*, 81(1) :91–100, 2001.
- [47] K. Robertson. Using flow technologies to direct the synthesis and assembly of materials in solution. *Chemistry Central Journal*, 11, 2017.

- [48] A.J. Alvarez and A.S. Myerson. Continuous Plug Flow Crystallization of Pharmaceutical Compounds. *Crystal Growth & Design*, 10(5) :2219–2228, 2010.
- [49] S. Zhang, C.J. J. Gerard, A. Ikni, G. Ferry, L.M. Vuillard, J.A. Boutin, N. Ferte, R. Grossier, N. Candoni, and S. Veessler. Microfluidic platform for optimization of crystallization conditions. *Journal of Crystal Growth*, 472 :18–28, 2017.
- [50] M. Van der Woerd, D. Ferree, and M. Pusey. The promise of macromolecular crystallization in microfluidic chips. *Journal of Structural Biology*, 142(1) :180–187, 2003.
- [51] P. Abgrall, A. Bancaud, and P. Joseph. Systèmes nanofluidiques. Technologies et applications. *Techniques de l'ingénieur*, V1(NM250), 2009.
- [52] M. Ildefonso, N. Candoni, and S. Veessler. A Cheap, Easy Microfluidic Crystallization Device Ensuring Universal Solvent Compatibility. *Organic Process Research & Development*, 16(4) :556–560, 2012.
- [53] E.L. Paul, V.A. Atiemo-Obeng, and Suzanne M. Kresta. *Handbook of Industrial Mixing : Science and Practice*. John Wiley & Sons, 2004. Google-Books-ID : s4SsrvmEc7QC.
- [54] A. Llinas and J.M. Goodman. Polymorph control : past, present and future. *Drug Discovery Today*, 13(5) :198–210, 2008.
- [55] G. Di Profio, C. Stabile, A. Caridi, E. Curcio, and E. Drioli. Antisolvent membrane crystallization of pharmaceutical compounds. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98(12) :4902–4913, 2009.
- [56] G. Di Profio, A. Caridi, R. Caliandro, A. Guagliardi, E. Curcio, and E. Drioli. Fine Dosage of Antisolvent in the Crystallization of l-Histidine : Effect on Polymorphism. *Crystal Growth & Design*, 10(1) :449–455, 2010.
- [57] E. Curcio, A. Criscuoli, and E. Drioli. Membrane Crystallizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(12) :2679–2684, 2001.
- [58] S.I. Ruiz and P. Luis. Membrane crystallization via membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 123 :258–271, 2018.
- [59] Y. Wu, Y. Kong, J. Liu, J. Zhang, and J. Xu. An experimental study on membrane distillation-crystallization for treating waste water in taurine production. *Desalination*, 80(2) :235–242, 1991.
- [60] E. Drioli, G. Di Profio, and E. Curcio. Progress in membrane crystallization. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2) :178–182, 2012.
- [61] D.M. Zarkadas and K.K. Sirkar. Solid Hollow Fiber Cooling Crystallization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(22) :7163–7180, 2004.
- [62] R. Othman, G.T. Vladislavljević, E. Simone, Z.K. Nagy, and R.G. Holdich. Preparation of Microcrystals of Piroxicam Monohydrate by Antisolvent Precipitation via Microfabricated Metallic Membranes with Ordered Pore Arrays. *Crystal Growth & Design*, 17(12) :6692–6702, 2017.
- [63] D.M. Zarkadas and K. Sirkar. Antisolvent crystallization in porous hollow fiber devices. *Chemical Engineering Science*, 61(15) :5030–5048, 2006.
- [64] Z. Jia, S. Hao, and Z. Liu. Synthesis of BaSO<sub>4</sub> nanoparticles with a membrane reactor : Parameter effects on membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 543 :277–281, 2017.

- [65] R. Kieffer, D. Mangin, F. Puel, and C. Charcosset. Precipitation of barium sulphate in a hollow fiber membrane contactor : Part II The influence of process parameters. *Chemical Engineering Science*, 64(8) :1885–1891, 2009.
- [66] R. Kieffer. *Contacteurs à Membrane pour la Précipitation du BaSO<sub>4</sub> : simulations numériques et résultats expérimentaux*. Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.
- [67] G. Mauviel, J. Berthiaud, C. Vallieres, D. Roizard, and E. Favre. Dense membrane permeation : From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model. *Journal of Membrane Science*, 266(1) :62–67, 2005.
- [68] L. Sidney and S. Srinivasa. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. In *Saline Water Conversion—II*, volume 38, pages 117–132. Robert F. Gould, acs editorial library edition, 1963.
- [69] M. Mudler. *Basic Principles Of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, second edition edition, 1996.
- [70] J. R. Backhurst, J. F. Richardson, and J. H. Harker. Membrane separation processes. In *Chemical Engineering*, volume 2, page 1232. Butterworth-Heinemann, 5th edition, 2013.
- [71] A Gabelman and S-T Hwang. Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159(1–2) :61–106, 1999.
- [72] C. Makhloufi, E. Lasseguette, J.C. Remigy, B. Belaïssaoui, D. Roizard, and E. Favre. Ammonia based CO<sub>2</sub> capture process using hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 455 :236–246, 2014.
- [73] N.C. Wright and A.G. Winter. Design of spiral-wound electro dialysis modules. *Desalination*, 458 :54–65, 2019.
- [74] S. Verstraete, J. Hermia, and S. Vigneron. VOC Separation on Membranes : A Review. In S. Vigneron, J. Hermia, and J. Chaouki, editors, *Studies in Environmental Science*, volume 61 of *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*, pages 359–373. Elsevier, 1994.
- [75] K.W. Lawson and D.R. Lloyd. Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 124(1) :1–25, 1997.
- [76] E. Drioli and Y. Wu. Membrane distillation : An experimental study. *Desalination*, 53(1) :339–346, 1985.
- [77] E. Drioli, Y. Wu, and V. Calabro. Membrane distillation in the treatment of aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 33(3) :277–284, 1987.
- [78] D.Y. Cheng and S.J. Wiersma. Composite membrane for a membrane distillation system, 1983. U.S. Classification 210/500.29, 210/500.37, 210/500.3, 159/DIG.27, 210/500.41, 210/500.42; International Classification B32B27/08, B01D61/36, B01D67/00, B01D3/14; Cooperative Classification Y10S159/27, B01D61/364, B01D69/12, B32B27/08; European Classification B32B27/08, B01D69/12, B01D61/36D.
- [79] J. Kim, H. Kwon, S. Lee, S. Lee, and S. Hong. Membrane distillation (MD) integrated with crystallization (MDC) for shale gas produced water (SGPW) treatment. *Desalination*, 403 :172–178, 2017.

- [80] F. Meng, S-R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H-S. Shin, and F. Yang. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs) : Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, 43(6) :1489–1512, 2009.
- [81] H. Cai, H. Fan, L. Zhao, H. Hong, L. Shen, Y. He, H. Lin, and J. Chen. Effects of surface charge on interfacial interactions related to membrane fouling in a submerged membrane bioreactor based on thermodynamic analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465 :33–41, 2016.
- [82] E. Drioli, L. Giorno, and E. Fontananova. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Elsevier Science, 2nd edition edition, 2017.
- [83] R. Ash, R.M. Barrer, and T. Foley. Transport of binary gas mixtures in microporous membranes : transient-state separation factors. *Journal of Membrane Science*, 1 :355–370, 1976.
- [84] A. Stern. Polymers for gas separations : the next decade. *Journal of Membrane Science*, 94(1) :1–65, 1994.
- [85] L.K. Massey. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers. A Guide to Packaging and Barrier Materials*. Plastics Design Library, 2nd edition edition, 2002.
- [86] E. Ricci and M.G. De Angelis. Modelling Mixed-Gas Sorption in Glassy Polymers for CO<sub>2</sub> Removal : A Sensitivity Analysis of the Dual Mode Sorption Model. *Membranes*, 9(1) :8, 2019.
- [87] A. C. Puleo, D. R. Paul, and S. S. Kelley. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*, 47(3) :301–332, 1989.
- [88] Y. Kamiya, Y. Naito, T. Hirose, and K. Mizoguchi. Sorption and partial molar volume of gases in poly (dimethyl siloxane). *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 28(8) :1297–1308, 1990.
- [89] L.W. McKeen. 1 - Introduction to Permeation of Plastics and Elastomers. In L.W. McKeen, editor, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Fourth Edition)*, Plastics Design Library, pages 1–19. William Andrew Publishing, 2017.
- [90] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, and I. Pinnau. Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(dimethylsiloxane). *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 38(Issue 3) :415–434, 2000.
- [91] M. Mukaddam, E. Litwiller, and I. Pinnau. Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Nafion. *Macromolecules*, 49(1) :280–286, 2016.
- [92] W. R. Vieth, J. M. Howell, and J. H. Hsieh. Dual sorption theory. *Journal of Membrane Science*, 1 :177–220, 1976.
- [93] P.A. Kober. Pervaporation, perstillation and percrystallization.1. *Journal of the American Chemical Society*, 39(5) :944–948, 1917.
- [94] H. Tauber and I.S. Kleiner. Needle-Shaped Crystals of Sodium Chloride Obtained by Per-crystallization. *Journal of the American Chemical Society*, 54(6) :2392–2393, 1932.
- [95] R. Azoury, J. Garside, and W.G. Robertson. Crystallization processes using reverse osmosis. *Journal of Crystal Growth*, 79(1-3) :654–657, 1986.
- [96] J. Borden, J. Gilron, and D. Hasson. Analysis of RO flux decline due to membrane surface blockage. *Desalination*, 66 :257–269, 1987.

- [97] R. Kieffer, D. Mangin, F. Puel, and C. Charcosset. Precipitation of barium sulphate in a hollow fiber membrane contactor, Part I : Investigation of particulate fouling. *Chemical Engineering Science*, 64(8) :1759–1767, 2009.
- [98] M. Mayer. Processes Involving the Use of Antisolvent Crystallisation, 2006. U.S. Classification 117/2, 117/3; International Classification B01D61/02, C01D3/16, C01D3/24, B01D9/00, H01L21/322, C30B15/14; Cooperative Classification C01D3/24, B01D61/027, C01D3/16, B01D61/022, B01D9/0054, B01D61/025; European Classification C01D3/24.
- [99] F. Edwie and T-S. Chung. Development of simultaneous membrane distillation–crystallization (SMDC) technology for treatment of saturated brine. *Chemical Engineering Science*, 98 :160–172, 2013.
- [100] X. Ji, E. Curcio, S. Al Obaidani, G. Di Profio, E. Fontananova, and E. Drioli. Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines. *Separation and Purification Technology*, 71(1) :76–82, 2010.
- [101] P. Luis and B. Van der Bruggen. The role of membranes in post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Greenhouse Gases : Science and Technology*, 3(5) :318–337, 2013.
- [102] Z. Jia, Z. Liu, and F. He. Synthesis of nanosized BaSO<sub>4</sub> and CaCO<sub>3</sub> particles with a membrane reactor : effects of additives on particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(2) :322–327, 2003.
- [103] B.R. Bodell. Distillation of saline water using silicone rubber membrane, 1968. U.S. Classification 202/177, 202/197, 203/10, 159/DIG.170, 202/236, 159/DIG.270, 203/49; International Classification C02F1/00, B01D3/14; Cooperative Classification Y10S159/17, Y10S159/27, B01D63/06, B01D61/362; European Classification B01D63/06, B01D61/36B.
- [104] F.A. Banat and J. Simandl. Theoretical and experimental study in membrane distillation. *Desalination*, 95(1) :39–52, 1994.
- [105] K Smolders and A.C.M Franken. Terminology for Membrane Distillation. *Desalination*, (72) :249–262, 1989.
- [106] M. Khayet, P. Godino, and J.I. Mengual. Theory and experiments on sweeping gas membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 165(2) :261–272, 2000.
- [107] R. Bouchrit, A. Boubakri, T. Mosbahi, A. Hafiane, and S.A-T. Bouguecha. Membrane crystallization for mineral recovery from saline solution : Study case Na<sub>2</sub>so<sub>4</sub> crystals. *Desalination*, 412 :1–12, 2017.
- [108] M. Gryta. Direct Contact Membrane Distillation with Crystallization Applied to NaCl Solutions. *Chemical Papers*, 56(1) :14–19, 2001.
- [109] C. A. Quist-Jensen, J. M. Sørensen, A. Svenstrup, L. Scarpa, T. S. Carlsen, H. C. Jensen, L. Wybrandt, and M. L. Christensen. Membrane crystallization for phosphorus recovery and ammonia stripping from reject water from sludge dewatering process. *Desalination*, 440 :156–160, 2018.
- [110] L. Zaheed and R. J. J. Jachuck. Review of polymer compact heat exchangers, with special emphasis on a polymer film unit. *Applied Thermal Engineering*, 24(16) :2323–2358, 2004.
- [111] S. Kaneko, Y. Yamagami, H. Tochihara, and I. Hirasawa. Effect of Supersaturation on Crystal Size and Number of Crystals Produced in Antisolvent Crystallization. *Journal of chemical engineering of Japan*, 35(11) :1219–1223, 2002.

- [112] A. McLeod, P. Buzatu, and B. Autin. Controlling shell-side crystal nucleation in a gas-liquid membrane contactor for simultaneous ammonium bicarbonate recovery and biogas upgrading. *Journal of Membrane Science*, 473 :146–156, 2014.
- [113] N. Boucif, P.T. Nguyen, D. Roizard, and E. Favre. Theoretical Studies on Carbon Dioxide Removal from a Gas Stream in Hollow Fiber Membrane Contactors. *Desalination and Water Treatment*, 14(1-3) :146–157, 2010.
- [114] K. Kamide and M. Saito. Thermal Analysis of Cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92. *Polymer Journal*, 17(8) :919–928, 1985.
- [115] T. Hocine. Acétate de cellulose, synthèse, propriétés et applications. Mémoire de Master en Chimie, LAEPO Université Abou-bakr belkaid, Tlemcen, 2013.
- [116] C. Bao. *Cellulose acetate / plasticizer systems : structure, morphology and dynamics*. Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- [117] C. Bordes and P. Lanteri. *Formulation des composés siliconés et fluorés*. EDP Sciences, 2012.
- [118] J-N. Paquien, J. Galy, J-F. Gérard, and A. Pouchelon. Rheological studies of fumed silica–polydimethylsiloxane suspensions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 260(1) :165–172, 2005.
- [119] J-P. Cohen Addad. *Adsorption of PDMS on Bare Fumed Silica Surfaces*. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [120] J.E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 1999, illustrée edition, 1999.
- [121] R. Dams and K. Hintzer. Chapter 1 Industrial Aspects of Fluorinated Oligomers and Polymers. volume 2, pages 1–31. 2016.
- [122] J-F. Bonnet. Polymères fluorés. *Techniques de l'ingénieur*, V1(AM3390), 2004.
- [123] An introduction to DuPont Fluoropolymers, part of DuPont Chemicals & Fluoroproducts - <http://advancedpolymers.co.za/brochures/Dupont%20fluoropolymers%20brochure.pdf>.
- [124] A.R. Sunarti and M.S. Wahab. Development of PEBAX Based Membrane for Gas Separation : A Review. *International Journal of Membrane Science and Technology*, 2(2) :78–84, 2015.
- [125] S. Armstrong, B. Freeman, A. Hiltner, and E. Baer. Gas permeability of melt-processed poly(ether block amide) copolymers and the effects of orientation. *Polymer*, 53(6) :1383–1392, 2012.
- [126] H. B. Attia, C. Iojoiu, J-C. Leprêtre, J. Guindet, N. Bellakhal, and J-Y. Sanchez. Elaboration and characterizations of Nafion composite membranes based on Phosphatoantimonic Acid. *Energy Procedia*, 14 :1717–1722, 2012.
- [127] R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, L. Chaabane, L. Dammak, C. Larchet, S. Deabate, E. Nevakshenova, V. Nikonenko, and D. Grande. Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis : A structural and physicochemical investigation. *Journal of Membrane Science*, 436 :68 – 78, 2013.
- [128] S. H. Almeida and Y. Kawano. Thermal Behavior of Nafion Membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58(3) :569–577, 1999.
- [129] X. Li. *Principles of Fuel Cells*. Taylor and Francis Group, 1st edition edition, 2005.

- [130] M. Polino, A.L. Carvalho, L. Juknaitė, C.A. M. Portugal, I.M. Coelho, M.J. Romão, and J.G. Crespo. Ion-Exchange Membranes for Stable Derivatization of Protein Crystals. *Crystal Growth & Design*, 17(9) :4563–4572, 2017.
- [131] P. Nore and A. Mersmann. Batch precipitation of barium carbonate. *Chemical Engineering Science*, 48(17) :3083–3088, 1993.
- [132] N. Kubota, T. Sekimoto, and K. Shimizu. Precipitation of BaCO<sub>3</sub> in a semi-batch reactor with double-tube gas injection nozzle. *Journal of Crystal Growth*, 102(3) :434–440, 1990.
- [133] F. Salvatori, H. Muhr, E. Plasari, and J-M. Bossoutrot. Determination of nucleation and crystal growth kinetics of barium carbonate. *Powder Technology*, 128(2–3) :114–123, 2002.
- [134] P.W. Majsztik, A.B. Bocarsly, and J.B. Benziger. Viscoelastic Response of Nafion. Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep. *Macromolecules*, 41(34) :9849–9862, 2008.
- [135] D. Langevin. *La séparation des gaz et des vapeurs par membranes*. Les cahiers du CFM n°3, 2003.
- [136] X. Ren, T.D. Myles, K.N. Grew, and W.K. S. Chiu. Carbon Dioxide Transport in Nafion 1100 EW Membrane and in a Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(10) :F1221–F1230, 2015.
- [137] Q. Duan, H. Wang, and J. Benziger. Transport of liquid water through Nafion membranes. *Journal of Membrane Science*, 392-393 :88–94, 2012.
- [138] J.P. Sheth, J. Xu, and G. L. Wilkes. Solid state structure–property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBA thermoplastic elastomers. *Polymer*, 44(3) :743–756, 2003.
- [139] E.C. Lugert, T.P. Lodge, and P. Buhlmann. Plasticization of amorphous perfluoropolymers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 46(5) :516–525, 2008.
- [140] A. I. M. Greer, I. Vasiev, B. Della-Rosa, and N. Gadegaard. Fluorinated ethylene–propylene : a complementary alternative to PDMS for nanoimprint stamps. *Nanotechnology*, 27(15) :155301, 2016.
- [141] W. Ye, J. Wu, F. Ye, H. Zeng, Anh T. K. Tran, J. Lin, P. Luis, and B. Van der Bruggen. Potential of Osmotic Membrane Crystallization Using Dense Membranes for Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Production in a CO<sub>2</sub> Capture Scenario. *Crystal Growth & Design*, 15(2) :695–705, 2015.
- [142] S. Brinckmann, J-Y. Kim, A. Jennings, and J. R. Greer. Effects of Sample Geometry on the Uniaxial Tensile Stress State at the Nanoscale. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 7(3), 2009.
- [143] A. V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, and J. Lyklema. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2) :194–224, 2007.
- [144] P. Martinon. Caractéristiques des élastomères. *Techniques de l'ingénieur*, V2(K380), 1998.
- [145] J. Grenet and B. Legendre. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Techniques de l'ingénieur*, (P1205 V1), 2010.
- [146] J-I. Halary, F. Laupretre, and L. Monnerie. *Mécanique des matériaux polymères*. Echelles. Belin, 2008.



- [147] M. Pontié, H. Essis-Tomé, A. Elana, and T.Q. Nguyen. Élaboration et caractérisations physico-chimiques d'une nouvelle membrane de dialyse par adsorption de nanocouches de poly-électrolytes inverses. *Comptes Rendus Chimie*, 8(6-7) :1135-1147, 2005.
- [148] S. Wu. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 34(1) :19-30, 1971.
- [149] G.S. Hwang, D.Y. Parkinson, A. Kusoglu, A. MacDowell, and A.Z. Weber. Understanding Water Uptake and Transport in Nafion Using X-ray Microtomography. *ACS Macro Letters*, 2(4) :288-291, 2013.
- [150] X. Jiang, D. Lu, W. Xiao, G. Li, R. Zhao, X. Li, G. He, and X. Ruan. Interface-based crystal particle autoselection via membrane crystallization : From scaling to process control. *AIChE Journal*, 65(2) :723-733, 2019.
- [151] M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, and V. Freger. Surface Structure of Nafion in Vapor and Liquid. *The journal of physical chemistry. B*, 114 :3784-90, 2010.
- [152] D. Breite, M. Went, A. Prager, and A. Schulze. The critical zeta potential of polymer membranes : how electrolytes impact membrane fouling. *RSC Advances*, 6(100) :98180-98189, 2016.
- [153] L. Palacio, P. Pradanos, J. I. Calvo, G. Kherif, A. Larbot, and A. Hernandez. Fouling, structure and charges of a composite inorganic microfiltration membrane. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 138(2) :291-299, 1998.
- [154] A. Martin, F. Martinez, J. Malfeito, L. Palacio, P. Pradanos, and A. Hernandez. Zeta potential of membranes as a function of pH : Optimization of isoelectric point evaluation. *Journal of Membrane Science*, 213(1) :225-230, 2003.
- [155] P. Izak, S. Hovorka, T. Bartovsky, L. Bartovska, and J. G. Crespo. Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids. *Journal of Membrane Science*, 296(1) :131-138, 2007.
- [156] S. Ma, M. Odgaard, and E. Skou. Carbon dioxide permeability of proton exchange membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 176(39) :2923-2927, 2005.
- [157] K. Myer. *Applied Plastics Engineering Handbook - Processing, Materials, and Applications*. Plastics Design Library, second edition edition, 2017.
- [158] Y. Doi, Y. Kanesawa, N. Tanahashi, and Y. Kumagai. Biodegradation of microbial polyesters in the marine environment. *Polymer Degradation and Stability*, 36(2) :173-177, 1992.
- [159] J. Mendham. *Analyse chimique quantitative de Vogel*. De Boeck Supérieur, 2005.
- [160] S. Chang, A. G. Fane, and S. Vigneswaran. Modeling and optimizing submerged hollow fiber membrane modules. *AIChE Journal*, 48(10) :2203-2212, 2002.
- [161] J. Happel and H. Brenner. *Low Reynolds number hydrodynamics*, volume 1. Martinus Nijhoff Publishers, mechanics of fluids and transport processes edition, 1983.
- [162] J. Happel. Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE Journal*, 5(2) :174-177, 1959.
- [163] X. Zhou, X. Zhu, B. Wang, J. Li, Q. Liu, X. Gao, K.K. Sirkar, and D. Chen. Continuous production of drug nanocrystals by porous hollow fiber-based anti-solvent crystallization. *Journal of Membrane Science*, 564 :682-690, 2018.

- [164] E. Chabanon, C. Bouallou, J. C. Remigy, E. Lasseuguette, Y. Medina, E. Favre, P. T. Nguyen, and D. Roizard. Study of an innovative gas-liquid contactor for CO<sub>2</sub> absorption. *Energy Procedia*, 4 :1769–1776, 2011.
- [165] S-H. Yeon, B. Sea, Y-I. Park, and K-H. Lee. Determination of Mass Transfer Rates in PVDF and PTFE Hollow Fiber Membranes for CO<sub>2</sub> Absorption. *Separation Science and Technology*, 38(2) :271–293, 2003.
- [166] S. Khaisri, D. deMontigny, P. Tontiwachwuthikul, and R. Jiraratananon. Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 65(3) :290–297, 2009.
- [167] M. Farjami, A. Moghadassi, and V. Vatanpour. Modeling and simulation of CO<sub>2</sub> removal in a polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane contactor with computational fluid dynamics. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 98 :41–51, 2015.
- [168] N. Ghasem, M. Al-Marzouqi, and N. Abdul Rahim. Modeling of CO<sub>2</sub> absorption in a membrane contactor considering solvent evaporation. *Separation and Purification Technology*, 110 :1–10, 2013.
- [169] R. Faiz, M. H. El-Naas, and M. Al-Marzouqi. Significance of gas velocity change during the transport of CO<sub>2</sub> through hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering Journal*, 168(2) :593–603, 2011.
- [170] S. Boributh, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, and R. Jiraratananon. A modeling study on the effects of membrane characteristics and operating parameters on physical absorption of CO<sub>2</sub> by hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 380(1) :21–33, 2011.
- [171] D. Chen, B. Wang, and K. Sirkar. Hydrodynamic modeling of porous hollow fiber anti-solvent crystallizer for continuous production of drug crystals. *Journal of Membrane Science*, 556 :185–195, 2018.
- [172] Y. Nakayama. *Introduction to Fluid Mechanics*. R. F. BOUCHER, butterworth-heinemann edition, 2000.
- [173] Z. Dai, M. Usman, M. Hillestad, and L. Deng. Modelling of a tubular membrane contactor for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture using ionic liquids : Influence of the membrane configuration, absorbent properties and operation parameters. *Green Energy & Environment*, 1(3) :266–275, 2016.
- [174] M-C. Yang and E. L. Cussler. Designing hollow-fiber contactors. *AIChE Journal*, 32(11) :1910–1916, 1986.
- [175] E. Nagy. 11 - Pervaporation. In *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*, pages 267–291. Elsevier, Oxford, 2012.
- [176] R.W. Baker. *Membrane Technology and Applications*. Wiley, second edition edition, 2004.
- [177] N. Boucif, J.P. Corriou, D. Roizard, and E. Favre. Carbon dioxide absorption by monoethanolamine in hollow fiber membrane contactors : A parametric investigation. *AIChE Journal*, 58(9) :2843–2855, 2012.
- [178] R. Prasad and K. K. Sirkar. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules. *AIChE Journal*, 34(2) :177–188, 1988.

- 
- [179] G.F. Versteeg and W. P. M. Van Swaaij. Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 33(1) :29–34, 1988.
- [180] P.T. Nguyen. *Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés : application à la capture du CO<sub>2</sub> en post combustion*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011.
- [181] P. Tremblay, M.M. Savard, J. Vermette, and R. Paquin. Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus. *Journal of Membrane Science*, 282(Issues 162) :245–256, 2006.
- [182] A. Yu. Alentiev, V. P. Shantarovich, T. C. Merkel, V. I. Bondar, B. D. Freeman, and Yu. P. Yampolskii. Gas and Vapor Sorption, Permeation, and Diffusion in Glassy Amorphous Teflon AF1600. *Macromolecules*, 35(25) :9513–9522, 2002.
- [183] M. Minelli and G.C. Sarti. Gas permeability in glassy polymers : A thermodynamic approach. *Fluid Phase Equilibria*, 424(25) :44–51, 2016.
- [184] E. Nagy. 1 - On Mass Transport Through a Membrane Layer. In E. Nagy, editor, *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*, pages 1–34. Elsevier, Oxford, 2012.
- [185] A.P. Sinha and Parameswar De. *Mass Transfer : Principles and Operations*. New Delhi, phi learning private limited edition, 2012.
- [186] M. Roustan. Absorption en traitement d'air. *Techniques de l'ingénieur*, G1750 v1, 2004.
- [187] J. J. Carroll, J. D. Slupsky, and A. E. Mather. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6) :1201–1209, 1991.

# Communications scientifiques

## ◇ Article :

M. Michaud, D. Mangin, C. Charcosset, E. Chabanon. Dense membrane crystallization in gas-liquid systems : key parameters influencing fouling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (43) : 20134-20146, 2019.

## ◇ Présentations de posters :

M. Michaud, C. Charcosset, D. Mangin, E. Chabanon, Understand fouling's mechanisms : application to membrane crystallization processes, ICOM 2017, San Francisco, CA, USA, 29th July to 4th August 2017.

M. Michaud, C. Charcosset, D. Mangin, E. Chabanon, Understand fouling's mechanisms : application to membrane crystallization processes, ISIC20, Dublin, Ireland, 3-6th September 2017.

M. Michaud, C. Charcosset, D. Mangin, E. Chabanon, Prevent membrane fouling by selecting appropriate dense membranes, Euromembrane 2018, Valencia, Spain, 9-13th July 2018.

## ◇ Présentations Orales :

M. Michaud, C. Charcosset, D. Mangin, E. Chabanon, Prevent membrane fouling by selecting appropriate dense membranes, Melpro 2018, Prague, Czech Republic, 13-16th May 2018.

M. Michaud, C. Charcosset, D. Mangin, E. Chabanon, Prevent membrane fouling by selecting appropriate dense membranes, FPS 2018, Lyon, France, 15-17th October 2018.

M. Michaud, C. Charcosset, D. Mangin, E. Chabanon, Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation, Cristal9, Nancy, France, 16-17 Mai 2019.

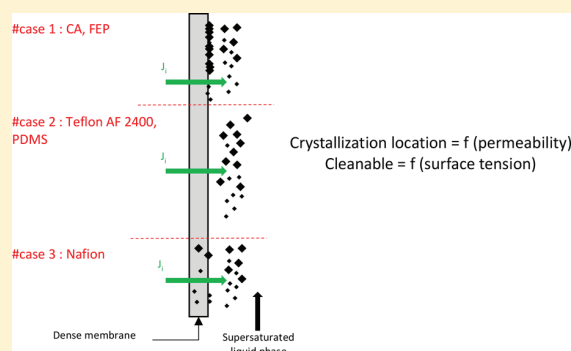
M. Michaud, C. Charcosset, D. Mangin, E. Chabanon, Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation, CNRIUT'2019, Toulon, France, 6-7 Juin 2019.

# Dense Membrane Crystallization in Gas–Liquid Systems: Key Parameters Influencing Fouling

Maïté Michaud, Denis Mangin, Catherine Charcosset, and Elodie Chabanon\*<sup>✉</sup>

Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, LAGEPP UMR 5007, 43 boulevard du 11 novembre 1918, F-69100 Villeurbanne, France

**ABSTRACT:** Membranes have been increasingly considered as a promising technology to conventional crystallization processes. One of the most significant benefits would be to control the supersaturation by fine-tuning the mass transfer throughout the membrane. Several investigations on this topic have already been proposed using porous materials. However, numerous authors dealt with scaling phenomena with either pore blocking or surface fouling. To reduce this issue, the use of dense skin membranes seems to be an interesting alternative while keeping other membrane advantages. The present study aims at analyzing the potential of nonporous materials in membrane contactors used for crystallization purposes. More specifically, two major scientific challenges are investigated closely: how to avoid membrane fouling by choosing appropriate membrane materials and to predict, potentially, the crystallization location in/on a dense polymeric material. The global aim of this study is to better understand the fouling mechanisms in dense membranes. Several commercially available materials are screened and experiments are conducted under a strict diffusion regime in a gas–liquid system with a stagnant liquid phase at 20 °C. Impact of no-hydrodynamics parameters on the crystallization location is studied, namely, changes in gas flowrate, membrane thickness, polymer type, physical state, and initial moisture. It is shown that the first major key parameter to be considered to prevent fouling is the surface energy of the material. The results obtained highlight that hydrophilic membranes such as cellulose acetate are much more difficult to clean than hydrophobic membranes, such as fluorinated ethylene propylene (FEP). This material property will impact the adherence of a solid compound on the membrane. The permeability of all chemical reactants and their interaction with the membrane materials are the second key parameter to investigate carefully. The results obtained show that no crystals are present on the surface of hydrophobic and highly permeable polymers, such as polydimethylsiloxane (PDMS) or Teflon AF 2400; meanwhile, large amounts of crystals are recovered in the solution. On the contrary, crystals are dropped off the membrane surface of hydrophobic but less permeable polymers like FEP, although the amount of crystals recovered in the solution compartment is at least 10 times lower by using FEP than PDMS or Teflon AF 2400. These two parameters have a crucial incidence on the solid deposit location in/on the membrane. In the context of this study, membrane fouling is expected to be avoided by using appropriate hydrophobic and highly permeable dense membranes such as Teflon AF 2400 and PDMS.



## 1. INTRODUCTION

Intensified, continuous, and easy to scale-up processes are part of the actual challenges, especially in crystallization/precipitation applications where the stirred reactor is the most implemented at the industrial scale.<sup>1</sup> Despite its robustness, the later suffers from macro/micromixing heterogeneities, affecting both the production repeatability from batch to batch and the final homogeneity in the product characteristics.<sup>2</sup>

Among the different growing breakthrough technology candidates, membranes are considered as one of the most promising to overcome this issue.<sup>3</sup> Indeed, numerous publications about different membrane applications are available in the literature and there has been a significant increasing interest for specific crystallization/membrane processes during the last few years.<sup>4–8</sup> The combination of these two processes was reported, for the first time, in 1917 by Kober<sup>9</sup> who unexpectedly observed the crystals apparition. However, it is

only in 1986 that the performance of crystallization by using a membrane was studied by Azoury et al.,<sup>10</sup> who investigated reverse osmosis membranes for the precipitation of calcium oxalate. Since then, the range of membrane crystallizer processes has widened to other membrane contactor applications such as the well-known membrane distillation.<sup>11–13</sup> Membrane crystallizers aim at intensifying mass transfer operations with perfect control of mixing conditions and can be applied with both gas–liquid<sup>14,15</sup> and liquid–liquid<sup>15,16</sup> systems. Supporting this concept, systematic merits are put forward in the different reviews on this topic, in addition to the easiest scale-up ability.<sup>16</sup> First, it is commonly accepted that the additional mass transfer

**Received:** July 18, 2019

**Revised:** September 17, 2019

**Accepted:** October 2, 2019

**Published:** October 2, 2019

Table 1. Dense Membranes Selected in the Study

membrane material	polymer condition	polymer state at 20 °C	H <sub>2</sub> O permeability (barrer)	CO <sub>2</sub> permeability (barrer)	thickness (μm)
CA	hydrophilic	glassy	5333–6667 <sup>a</sup>	23 <sup>a</sup>	35–50–100
Nafion	hydrophilic	glassy	60 <sup>d</sup> (dry)	4.75 <sup>c</sup> (dry)	50
Teflon AF 2400	hydrophobic	glassy	4026 <sup>b</sup>	2800 <sup>b</sup>	≈40 (0.0016 <sup>e</sup> )
FEP	hydrophobic	glassy	17 <sup>a</sup>	13 <sup>a</sup>	50
PDMS	hydrophobic	rubbery	42 667 <sup>a</sup>	3333 <sup>a</sup>	50

<sup>a</sup>Datas from supplier: GoodFellow. <sup>b</sup>Datas from supplier: Biogeneral. <sup>c</sup>I. Pinnau et L. G. Toy, "Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene", *J. Membr. Sci.*, **1996**, *109*, pp. 125–133. <sup>d</sup>Qiongjuan D. et al., "Transport of liquid water through Nafion membranes", *J. Membr. Sci.*, **2012**, *392–393*, pp. 88–94.

resistance induced by the membrane is well balanced by the large interfacial contact area developed. On the other hand, it is also highlighted that, the fine local control of both (i) hydrodynamics in the solution within the vicinity of the membrane and (ii) mass transfer throughout the membrane thickness is easily achievable in such technology.<sup>4</sup> As it is considered as a key parameter for the process efficiency and product quality,<sup>17</sup> the fine control of the mass transfer is truly an improvement of great matter, especially for sectors with high-added-value products like in the pharmaceutical field. Well-controlled crystallization using membranes has been proven several times by mastering the polymorph form as desired.<sup>18,19</sup> The other major advantage of such control over the supersaturation level within the membrane fiber volume is the resulting narrower crystal size distribution compared to the stirred tank reference.

Since the late 80s, porous membranes have been extensively studied in the literature<sup>20</sup> for diverse applications such as water purification by membrane distillation<sup>13,21–23</sup> or gas–liquid absorption for CO<sub>2</sub> capture.<sup>16,24,25</sup> Porous membranes are subjected to fouling by both surface scaling and pore blocking by crystal formation.<sup>15,26,27</sup> According to the literature, the membrane roughness<sup>28</sup> and the adhesion forces<sup>29</sup> that can exist between the membrane and the solute are influent parameters. The membrane chemistry is also to be considered.<sup>30</sup> For example, Wu et al. reported that carboxylic functional groups induce an increase of the absorption rate of alginate.<sup>31</sup>

However, the fouling phenomenon is also influenced by the wetting issue and both are difficult to decouple.<sup>27,32</sup> The consequence of the fouling event is the decrease of the permeate flux through the membrane, leading to drastic decrease in the process performances over time. Despite a lot of research efforts, the occurrence of membrane fouling is still at this time a deadlock to make the membrane crystallization a reality at the industrial scale<sup>4</sup> and the mechanisms governing this phenomenon remain unknown.<sup>33</sup> Recent development of slippery membrane materials has been proposed in the literature.<sup>33,34</sup> These materials are mainly microporous with a plasma surface treatment and are dedicated to membrane distillation applications. Xiao et al.<sup>33</sup> assume that the surface treatment allows the development of a gas layer between the solution and the polymer surface, which would help to prevent membrane fouling.

In the case of this study, the use of a dense membrane is investigated. Probably because of lower mass transfer rate, using a dense membrane instead of a microporous membrane for crystallization purposes has been scarcely proposed so far. Dense membranes are more commonly employed in gas separation or CO<sub>2</sub> capture systems for instance.<sup>14,35</sup> However, using a sufficiently thin layer of dense membrane can lead to similar permeance values as with classical porous membranes.<sup>36</sup>

Besides, implementing this type of membrane for crystallization applications appears to be an interesting compromise between stability over time and process performances, as the recurrent pore blocking issue would be circumvented while benefiting from the membrane process advantages. Indeed, although the formation of gas bubbles on the membrane surface is unlikely to take place as the surface is not microporous, it is expected that this nonporous surface state can reduce the risk of solid deposit inside and on the surface of the membrane.

However, some rare examples of intrascaling in dense membranes have been addressed in the literature.<sup>14,26,37</sup> This intrascaling might be linked to the polymer matrix and its morphology. However, this phenomenon has not been more deeply studied since then, to our knowledge. Thus, it seems clear that fundamental studies on the risks and the causes of fouling are first needed to make proper choices of dense membrane materials for future crystallization applications. This is a complex subject because of the multiple interplays between the crystal properties, the operating conditions, and the membrane material characteristics.<sup>4</sup>

This study intends to address this scientific challenge by investigating dense membrane crystallization systems. Hence, from the analysis of the local phenomena explaining, how, where, why, and when crystallization takes place in/on the polymer material, the study intends to develop a rational knowledge of the interactions between the crystals and the membrane only, without being influenced by hydrodynamics.

## 2. MATERIALS AND METHODS

In order to reach the aim of this study, the precipitation of a model compound, BaCO<sub>3</sub>, is investigated in a gas–liquid (G/L) system using several dense membranes commercially available.

**2.1. Dense Membranes.** The spectrum of dense membrane material candidates is extremely large and a series of solid permeable matrices has been selected, with different properties, which are expected to have a significant influence on the crystallization mechanism and location:

- Hydrophilic and hydrophobic properties will strongly modify the water flux (water permeability in polymers ranges over 6 orders of magnitudes) and intramembrane water concentration. This is expected to affect the location of nucleation and crystallization through solubility product and supersaturation effects. The selected hydrophilic membrane (cf. Table 1) exhibits higher selectivity [ $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2} = 232\text{--}290$  for cellulose acetate (CA)] than the hydrophobic membranes selected [ $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2} = 1.43$  for Teflon AF 2400, 1.31 for fluorinated ethylene propylene (FEP) or 12.8 for polydimethylsiloxane (PDMS)]. Then, the local supersaturation in the liquid phase close to the membrane surface will be highly

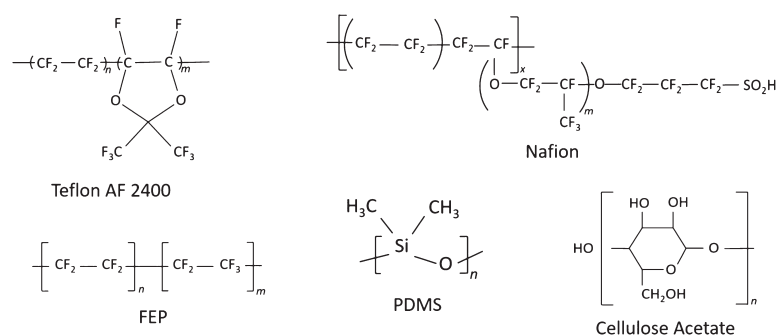


Figure 1. Monomer structures of the polymer materials selected.

increased by the water flux through the membrane and thus favor the fouling.

- Hydrophilic and hydrophobic materials also differ in terms of surface energy, which is known to play a key role in adhesion effects.<sup>38</sup> The search for nonadhesive and membrane surface crystallization conditions is of primary importance to avoid fouling.
- Mechanical resistance of the polymer is also likely to modify the nucleation and crystal formation kinetics. It has been shown that glassy polymers enable membrane surface crystallization, whereas a rubbery, low mechanical resistance polymer like PDMS leads to intramembrane crystallization.<sup>14</sup>
- CO<sub>2</sub> and water permeabilities are straight responsible of the mass transfer through the membrane. Their influence on the crystallization location, in the membrane or at its surface, would strongly influence the fouling phenomena.

Moreover, it might be interesting to evaluate an ion exchange material, which combines selectivity toward ionic reactants, a high water permeability, and large mechanical resistance.

Hence, the selected materials, available as films of different thicknesses, are reported in Table 1. The monomer structures of the polymer materials are reported in Figure 1.

Flat-sheet membranes of CA, PDMS, and FEP are supplied by Goodfellow SARL. Films of Teflon AF 2400 (0.0016", ~40 μm) are purchased from Biogeneral and films of Nafion from Ion Power Inc.

It has to be noted that in order to compare the results of different polymer materials, the experiments are performed with the same membrane thickness: 50 μm. Besides, it has to be noted that FEP material was only used to understand the permeability influence on the membrane fouling localization. Thus, some analytical results and experiments reported below do not include this material.

**2.2. Characterization.** The membrane properties are investigated before and after membrane crystallization experiments by several measurements:

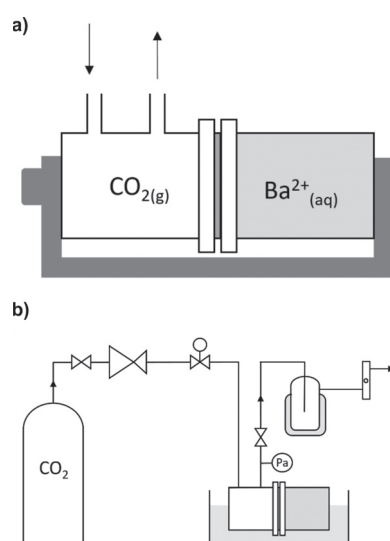
- The contact angle and the surface tension are measured with a goniometer DSA10 (Krüss). Diiodomethane is used, as the nonpolar liquid, to measure the surface tension. To achieve the analysis, samples are previously dried in a desiccator for a day in order to avoid residual moisture which would impact the contact angle measurement. For native membranes, the films are washed with deionized water (DI water) then dried in a desiccator for a day.
- The surface and the crystal morphology are imaged using scanning electron microscopy (SEM). The analyses are

performed with an FEI Quanta 250 FEG microscope at the "Centre Technologique des Microstructures" (CTμ) at the University of Lyon (Villeurbanne, France). The sample is dropped off on a flat steel holder before being coated under vacuum by cathodic sputtering with copper. Then, the samples were observed by SEM under an accelerating voltage of 15 kV.

- The mechanical properties are investigated on samples shaped with a reduced section, using ElectroPuls E10000 (INSTRON) in stretched mode. The shear stress rate is fixed for each type of material at 10 μm s<sup>-1</sup> for brittle materials and at 40 μm s<sup>-1</sup> for the flexible ones. It is kept constant until breaking of the material happened. The given stress–strain curves are then analyzed to determine the tensile strength and the elongation at break.
- Zeta potential measurements are performed using SurPASS electro-kinetic analyzer (Anton-Paar). To obtain the zeta potential of flat surfaces, an adjustable gap cell (length = 20 mm, width = 10 mm) is used. Measurements are achieved at room temperature using a 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> KCl aqueous solution with a corresponding pH at 8.64. The gap is adjusted approximately to 100 μm and the target pressure is at 500 mbar. The determination of the zeta potentials from the streaming potential measurements is done using the Fairbrother–Mastin method in the Surpass VisioLab, except for Nafion membranes where the Helmholtz–Smoluchowski approach using streaming current values is preferred.

**2.3. Experimental Setup.** Experiments are conducted in a diffusion cell, specially designed for the study and inspired from Franz cells (cf. Figure 2). Its design consists of two glass compartments of 10 mL each. The flat sheet membrane is placed in-between and the ensemble is maintained, thanks to a clamping support. The inner diameter of each compartment is 20.4 mm. Thus, the effective surface area of the membrane placed in-between is 3.27 cm<sup>2</sup>. With these dimensions, the mass transfer is supposed to occur only between the compartments because of the relatively small membrane thickness (i.e., with a film thickness of 50 μm, the corresponding surrounding surface area is 3.20 cm<sup>2</sup>, which is less than 1% of the effective surface area).

The diffusion cell and its support are then placed in a thermostated bath with a set temperature of 20 °C (cf. Figure 2). Experiments are performed under a strict diffusion regime and no stirrer is used and there is no temperature gradient which could generate convection.



**Figure 2.** Diffusion cell (a) and experimental setup for static diffusion membrane crystallization (b).

**2.4. Operating Conditions.** The day before the experiment, the membranes studied are rinsed with DI water and dried in a desiccator during 24 h.

A fresh aqueous solution of barium is prepared prior to the experiment by diluting 1 g of barium hydroxide ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, purity  $\geq 98\%$ ) into 100 mL of DI water. Before being transferred to the diffusion cell, the solution is filtered (regenerated cellulose syringe filter of  $0.45 \mu\text{m}$  pore size, 25 mm diameter Clearline) to remove any solid particles formed from the residual level of  $\text{CO}_2$  in DI water. The clear solution thus obtained is named the mother solution. The real concentration of barium, in the mother solution, is then estimated at  $2.99 \times 10^{-2} \pm 1.06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . In this case, the  $\text{CO}_2$  concentration required to start the precipitation of  $\text{BaCO}_3$  has to be around  $8.05 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . This value is very low compared to the  $\text{CO}_2$  solubility in water ( $3.35 \times 10^{-2}$  at 298 K, according to Henry's law). Thus, the precipitation reaction is assumed to be instantaneous.

The membrane is then set on the liquid compartment. Special attention is paid to the positioning of the membrane in order to avoid the wetting of the side which will be in contact with the gas phase. The second compartment (with the two necks) is installed on the membrane and the ensemble is maintained together, thanks to a clamping support (cf. Figure 2). Finally, the gas phase is connected to the necks and the two compartments are plugged in a thermostated bath at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (cf. Figure 2).

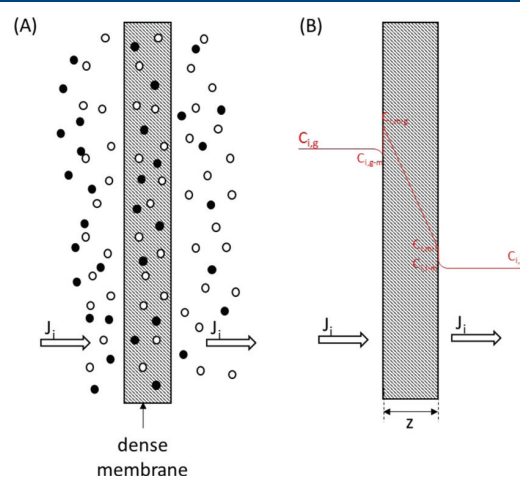
The  $\text{CO}_2$  gas flowrate ( $\text{CO}_2$ , air–liquid, purity  $> 99.9\%$ ) is controlled by a mass flow meter (Brook SLA 5850). To promote the  $\text{CO}_2$  mass transfer from the gas phase to the liquid phase, a slight excessive pressure of 30 mbar is imposed in the gas compartment, thanks to a microvalve. The inlet and the outlet flows of  $\text{CO}_2$  are measured with a bubble flow meter, thanks to a by-pass.

Each experiment is performed during 2 h. At the end of the experiment, the gas flow is stopped and the membrane is retrieved and put in a desiccator until it is dried. The liquid phase is filtered with a  $1.2 \mu\text{m}$  removal filter (mixed cellulose ester membranes RAWP025001, MerckMillipore), which is then also put in a desiccator for drying. The filtrate is bubbled with  $\text{CO}_2$  at  $100 \text{ mL min}^{-1}$  during 1 h to precipitate the remaining barium.

Then, the solution is let to dry during one night. After that, the membrane, the filters, and the liquid compartment are totally dried (at least 2 days after the experiment), they are weighed, and the characterization measurements are achieved.

### 3. THEORY

**3.1. Mass Transport in the Dense Membrane.** This development will be used to estimate the theoretical mass of solid that can be expected during the experiment (see the following sections). It is usually assumed that the mass transfer mechanism in a dense polymer material follows the sorption–diffusion theory described by the following three successive stages (cf. Figure 3):<sup>39</sup>



**Figure 3.** (A) Transport through dense membrane. (B) Example of concentration profile.<sup>53</sup>

1. Adsorption of the permeant molecules on the membrane surface (feeding side).
2. Diffusion of the molecules throughout the membrane thickness.
3. Desorption of the molecules of the opposite membrane surface (permeate side).

It is based on the following assumption: local equilibrium conditions on the two sides of the membrane are accepted. Thus, the steady-state mass transfer follows a strict diffusion mechanism and is expressed by the first Fick's law

$$J_i = -D \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

with  $J_i$  the flux by diffusion mechanism only ( $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ),  $D$  the diffusion coefficient in the membrane ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C_i$  the concentration in the membrane ( $\text{mol m}^{-3}$ ), and  $x$  the distance covered by the solute in the membrane thickness (m).

Thus, the rate of the molecule displacements within the polymer matrix is proportional to the concentration gradient considered as the driving force. The mathematical description of the continuous flux is achieved by using an equilibrium equation between the solute in the gas phase and its solubility in the polymer according to Henry's law<sup>40</sup>

$$C_i = S_O \times P_i \quad (2)$$

with  $C$  the solute concentration in the membrane ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $S_O$  the sorption coefficient in the membrane ( $\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ ), and  $P$



the partial pressure of the solute in the phase surrounding the membrane (Pa).

Implementing this relation in eq 1 by assuming that  $S_{O_2}$  and  $D$  are independent of pressure gives the following well-known definition of the permeability coefficient,  $P_{erm}$  ( $\text{mol m m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

$$P_{erm} = D \times S_{O_2} \quad (3)$$

The permeability is commonly expressed using the barrer unit:  $1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1} = 3.347 \times 10^{-16} \text{ mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ .<sup>41</sup>

Finally, the overall permeation process is dependent on both concentration gradient, sorption, and diffusion coefficients. Actually, plasticizing effects, ageing, swelling, and highly soluble molecules make it more difficult in reality to use this model as given here with all the given hypotheses. Another type of isothermals is usually required for numerous membrane materials, leading to more complex mathematical equations to be used in the modelization of the permeant flux.<sup>42</sup>

**3.2. Estimation of the Mass of  $\text{BaCO}_3(s)$  Crystals Expected.** The theoretical mass of  $\text{BaCO}_3(s)$  crystals, which can be obtained from one experience to another, is calculated in two different ways, depending on the type of limitation encountered:

When very few crystals are produced (CA, FEP), the  $\text{CO}_2$  permeabilities of the materials are used. Indeed, a great quantity of barium is still available in the liquid compartment after 2 h of experiment because the permeabilities of these polymer materials are quite low. Thus, in this case, the limitation in the  $\text{BaCO}_3(s)$  production is of kinetic type.

When a large amount of crystals is recovered (Nafion, PDMS, Teflon AF2400), the initial liquid composition stops the crystal production. Indeed, high permeabilities allowed lot of barium to react with the  $\text{CO}_2$ . However, the appearance of the polarization effect at the membrane surface during the experiment is responsible for the very few remaining barium to be consumed. Thus, in this case, the limitation in the  $\text{BaCO}_3(s)$  production is of the physical type.

**3.2.1. Theoretical Mass of  $\text{BaCO}_3(s)$  with a Kinetic Limitation.** According to the Fick diffusion law and the solution-diffusion model (all hypotheses of simplification considered) under steady-state conditions, the transmembrane flux of carbon dioxide is given by

$$J_{\text{CO}_2} = -S \times \frac{P_{erm, \text{CO}_2}}{z} \times (P_{\text{CO}_2, \text{liq}} - P_{\text{CO}_2, \text{gas}}) \quad (4)$$

with  $J_{\text{CO}_2}$  the flux of  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $P_{erm, \text{CO}_2}$  the permeability coefficient of  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ),  $S$  the membrane diffusion surface ( $\text{m}^2$ ),  $z$  the membrane thickness (m),  $P_{\text{CO}_2, \text{liq}}$  the corresponding partial pressure of  $\text{CO}_2$  in the liquid phase (Pa), and  $P_{\text{CO}_2, \text{gas}}$  the partial pressure of  $\text{CO}_2$  in the gas phase (Pa).

The permeability coefficient and the membrane thickness are considered according to the data reported in Table 1. The diffusion surface is determined from the active surface area of the diffusion cell. The partial pressure of  $\text{CO}_2$  in the gas compartment is equivalent to the slightly excessive pressure applied in the gas compartment. The partial pressure of  $\text{CO}_2$  in the liquid compartment is assumed to be at the thermodynamic equilibrium of the  $\text{BaCO}_3$  formation

$$P_{\text{CO}_2, \text{liq}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}, \text{BaCO}_3}}{H(T)} \quad (5)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}, \text{BaCO}_3} = \frac{K_{s, \text{BaCO}_3}}{[\text{Ba}^{2+}]_m} \quad (6)$$

with  $P_{\text{CO}_2, \text{liq}}$  the corresponding partial pressure of carbon dioxide in the liquid phase (Pa),  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}, \text{BaCO}_3}$  the  $\text{CO}_2$  concentration in the mother solution at the  $\text{BaCO}_3$  solubility equilibrium ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $[\text{Ba}^{2+}]_m$  the barium concentration in the liquid phase ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $K_{s, \text{BaCO}_3}$  the solubility product at 20 °C of the  $\text{BaCO}_3$ , at  $2.58 \times 10^{-9}$ ,<sup>43</sup>  $H(T)$  the Henry's constant of  $\text{CO}_2$  in water at the given temperature  $T$ , here 20 °C ( $\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ ).

As the barium concentration in this case is supposed to be almost constant, the initial concentration of barium in the liquid phase introduced in the liquid compartment is taken into account to make the calculations above at the  $\text{BaCO}_3$  equilibrium. The latter is determined through a mass balance between  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  weighted and  $\text{BaCO}_3$  crystals filtered during the mother solution preparation

$$[\text{Ba}^{2+}]_m = \frac{m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{BaCO}_3, \text{filter}} / M_{\text{BaCO}_3}}{V_m} \quad (7)$$

with  $[\text{Ba}^{2+}]_m$  the barium concentration in the liquid phase ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$  the mass weighted for mother solution preparation (g),  $M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$  and  $M_{\text{BaCO}_3}$  the molecular weights ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $m_{\text{BaCO}_3}$  the mass of crystals recovered at the filtration step of the mother solution preparation (g), and  $V_m$  the mother solution volume ( $\text{m}^3$ ).

The following thermodynamic correlation has been considered to estimate Henry's constant<sup>44</sup>

$$\ln(H) = -6.8346 + \frac{1.2817 \times 10^4}{T} - \frac{3.7668 \times 10^6}{T^2} + \frac{2.997 \times 10^8}{T^3} \quad (8)$$

with  $T$  the temperature (K) and  $H$  the Henry's constant ( $\text{MPa mol}_{\text{CO}_2}^{-1} \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), leading to Henry's constant at 20 °C at 25.11 atm  $\text{mol}^{-1}$  of  $\text{CO}_2$   $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Hence, the theoretical mass of  $\text{BaCO}_3$ , which could be precipitated after 2 h of experiment when kinetic or permeability is limiting, is deduced

$$m_{\text{BaCO}_3, \text{theo1}} = J_{\text{CO}_2} \times t_{\text{exp}} \times M_{\text{BaCO}_3} \quad (9)$$

with  $J_{\text{CO}_2}$  the flux of  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol s}^{-1}$ ) and  $t_{\text{exp}}$  the experiment duration (here 2 h).

**3.2.2. Theoretical Mass of  $\text{BaCO}_3(s)$  with a Chemical Composition Limitation.** Knowing the actual barium concentration prepared, the maximum of  $\text{BaCO}_3$  crystals that would be attainable if all the  $\text{CO}_2$  needed was provided was calculated for 10 mL of the solution prepared

$$m_{\text{BaCO}_3, \text{theo2}} = ([\text{Ba}^{2+}]_m - [\text{Ba}^{2+}]_{\text{solubility}}) \times V_{\text{cell}} \times M_{\text{BaCO}_3} \quad (10)$$

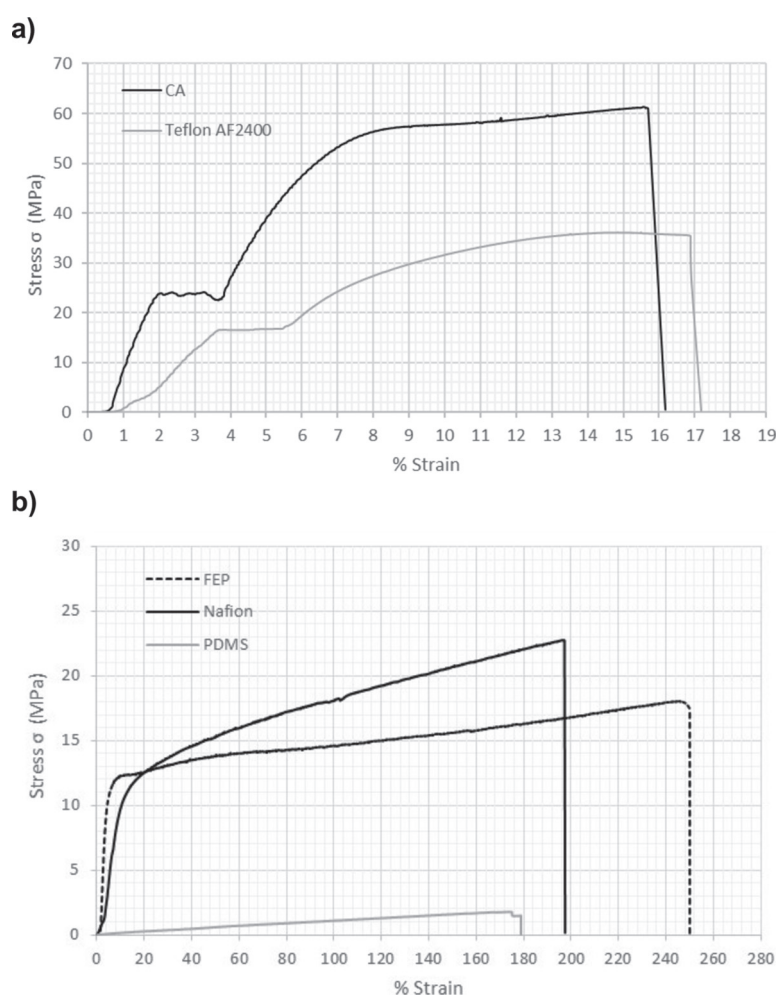


Figure 4. Stress–strain curves of brittle (a), intermediate and ductile (b) membranes.

$$m_{\text{BaCO}_3, \text{theo2}} = \left( [\text{Ba}^{2+}]_{\text{m}} - \frac{K_{\text{sBaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{max}}} \right) \times V_{\text{cell}} \times M_{\text{BaCO}_3} \quad (11)$$

$$H_{(T)}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{max}} = P_{\text{CO}_2, \text{gas}} \quad (12)$$

with  $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{solubility}}$  the barium concentration at the  $\text{BaCO}_3$  solubility equilibrium with a liquid phase saturated in  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $V_{\text{cell}}$  the volume of the diffusion cell liquid compartment, 10 mL ( $\text{m}^{-3}$ ),  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{max}}$  the  $\text{CO}_2$  concentration of a saturated solution ( $\text{mol m}^{-3}$ ,  $3.98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  with the given Henry's constant at 20 °C).

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

**4.1. Dense Membrane Properties—Mechanical Resistance.** Most of the polymer materials investigated in this study are glassy polymers. The polymer chains are quite stiff. Consequently, the formation of crystals between the polymer chains will modify their layout and thus the membrane properties. The mechanical resistance is a tool able to quantify the impact of the crystallization inside the membrane. Some studies are reported in the literature,<sup>45,46</sup> on a topic close to the aim of this work, about the influence of fillers on the relative tensile modulus.

The material stiffness is studied through the experimental measurement of the tensile strength and the elongation break. The tensile strength is determined at the highest stress of the strain–stress experimental curve, just before the material starts to break. At this point, the elongation break can be determined. From the results obtained and reported in Figure 4, three categories of material are recognizable.

At ambient temperature, the stiffness of PDMS, which is the only rubbery polymer studied, is the lowest compared to the stiffness of CA, FEP, Nafion, and Teflon AF 2400. Moreover, the tensile strength is below 5 MPa but the extensibility is relatively good, above 100%.

On the opposite, high tensile strengths are reported for the brittle glassy materials, that is, CA (up to 60 MPa) and Teflon AF 2400 (up to 30 MPa) show relatively high tensile strength but their extensibility is quite low, between 15 and 20%. This kind of material is also characterized by a plastic plateau which corresponds to the starting point of the elastic–plastic transition.

FEP and Nafion are considered as intermediate glassy materials. Their stiffness is between the ones reported for the rubbery polymer and the brittle glassy polymers, but the strains at the breaking point are the highest, around 200%.

Analyses have been repeated after soaking the membranes into DI water for 1 or 24 h. No influence of membrane

humidification has been highlighted on the stress–strain values of both hydrophobic and hydrophilic polymer materials.

**4.2. Impact of the Operating Conditions on the Crystallization Experiments.** **4.2.1. CO<sub>2</sub> Gas Flowrate.** The study focuses on the role of the dense membrane on the crystallization location. Therefore, the experiments are performed with a saturated liquid phase, that is, saturated at the BaCO<sub>3(s)</sub> equilibrium. Three CO<sub>2</sub> gas flowrates are investigated, 30, 60, and 120 mL min<sup>-1</sup>, that is,  $1.53 \times 10^{-3}$ ,  $3.06 \times 10^{-3}$ , and  $6.12 \times 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>. Let us note that these are the flowrates across the gas compartment and not across the membrane. The total masses of BaCO<sub>3</sub> crystals that precipitated (on the membrane and in the diffusion cell) as a function of CO<sub>2</sub> gas flowrate are reported in Table 2.

**Table 2. Mass of BaCO<sub>3</sub> Crystals Precipitated (on the Membrane and in the Diffusion Cell) as a Function of the CO<sub>2</sub> Gas Flowrate**

polymer material	CO <sub>2</sub> velocity		
	$1.53 \times 10^{-3}$ m s <sup>-1</sup>	$3.06 \times 10^{-3}$ m s <sup>-1</sup>	$6.12 \times 10^{-3}$ m s <sup>-1</sup>
CA	5.1 mg ± 1.8	2.7 mg ± 0.4	3.8 mg ± 0.9
Nafion	11.7 mg ± 1.0		12.2 mg ± 1.3
PDMS	45.9 mg ± 3.4	51.9 mg ± 5.0	49.1 mg ± 1.9
Teflon AF 2400	45.6 mg ± 1.9		48.9 mg ± 1.2

According to the set of experiments performed with the different polymer materials, the CO<sub>2</sub> gas flowrate seems to have no influence on the mass of BaCO<sub>3</sub> precipitated. Same results are obtained both on the membrane and in the diffusion cell, whatever the CO<sub>2</sub> gas flowrate used. Thus, the liquid phase is always saturated in CO<sub>2</sub> during the experiment and this process parameter is not critical. A 30 mL min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> gas flowrate is used in the rest of the study.

The results obtained on the CA membrane are not relevant because this material is very sensitive to fouling as it will be demonstrated later.

**4.2.2. Membrane Humidification.** The influence of the membrane humidification on the crystallization location is investigated. The aim is to get rid of the water diffusion in the membrane, which occurs at the beginning of the experiment and could reduce the CO<sub>2</sub> diffusion until reaching steady state of the solutes transferred through the membrane.

Thus, the dense membrane is soaked during 2 h in DI water before the experiments. The results obtained with soaked membranes, regarding the mass of BaCO<sub>3</sub> crystals precipitated in the membrane and in the diffusion cell, are compared to those obtained with dried membranes and are reported in Figure 5.

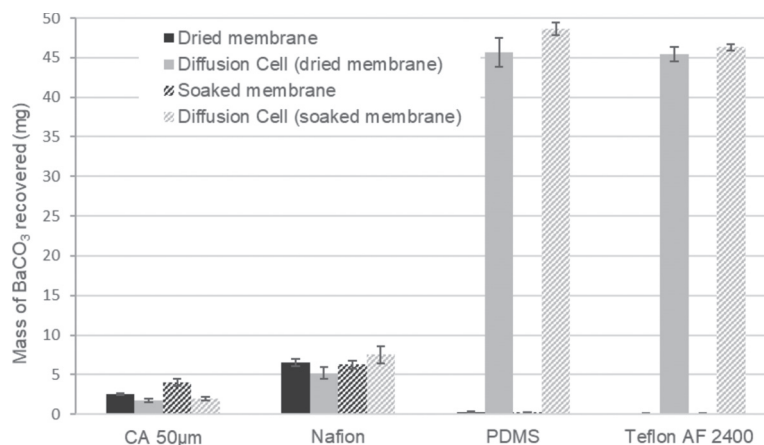
First, the results reflect that, as expected, no influence for hydrophobic materials is noticed throughout all experiments. The masses of BaCO<sub>3</sub> recovered both on the membrane and in the diffusion cell are similar in both cases (dried and soaked membranes).

The results obtained on Nafion led to a similar conclusion. Indeed, during the membrane preparation for the experiment in the diffusion cell, it has been observed that the humidity level changed rapidly once the protective films are removed. Thus, no variation of the swelling ability is noticeable before and after soaking of this membrane. As expected, no changes in mass transfer and consequently no sensitive variations in the mass of BaCO<sub>3</sub> recovered both on the membrane and in the diffusion cell are then noticeable between “dried” and soaked membranes (cf. Figure 5).

On the opposite, the results obtained on the CA membrane show a slight increase of the mass of BaCO<sub>3</sub> recovered on the membrane once immersed into water. The biodegradability of the material is supposed to be responsible for changes in the polymer matrix and probably responsible for increasing the free volumes availability. Indeed, by soaking the CA native membranes into DI water, a decrease of the membrane weight depending on the soaking time and membrane thicknesses has been observed (cf. Figure 6). It is the only type of membrane material of this study to have this particular property.

**4.3. Impact of the Membrane Properties on the Crystallization Location.** **4.3.1. Permeability and Polymer State.** The potential scaling phenomenon of the studied membranes is investigated regarding the polymer structure. The results obtained on dried membranes are reported in Figure 7.

The results obtained on hydrophobic and highly permeable membranes, on PDMS and Teflon AF 2400, exhibit almost no change in weight before and after crystallization (cf. Figure 7). Only some scattered crystals on the membrane surface are noticeable on the SEM pictures (cf. Figure 8a). BaCO<sub>3</sub> crystals are only shaped in the liquid diffusion cell with no risk of intrafouling, both for glassy (i.e., Teflon AF 2400) and rubbery (i.e., PDMS) polymers. Thereby, the polymer state of



**Figure 5.** Membrane crystallization results with dried and soaked membranes.

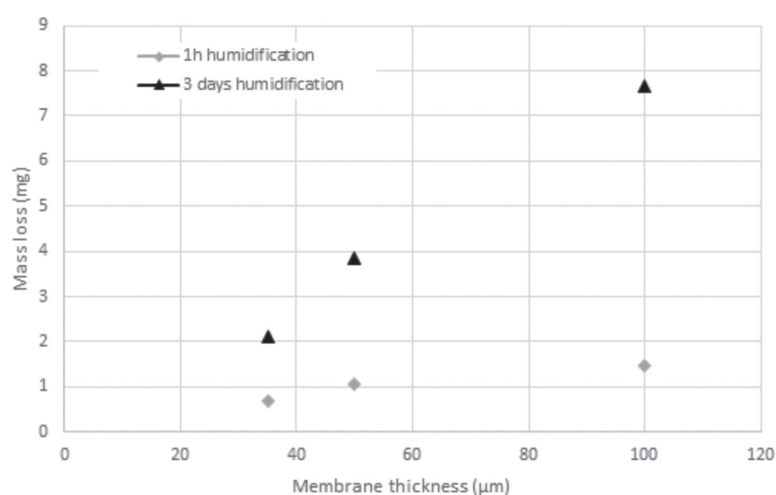


Figure 6. Mass loss of CA membranes as a function of humidification time and thickness.

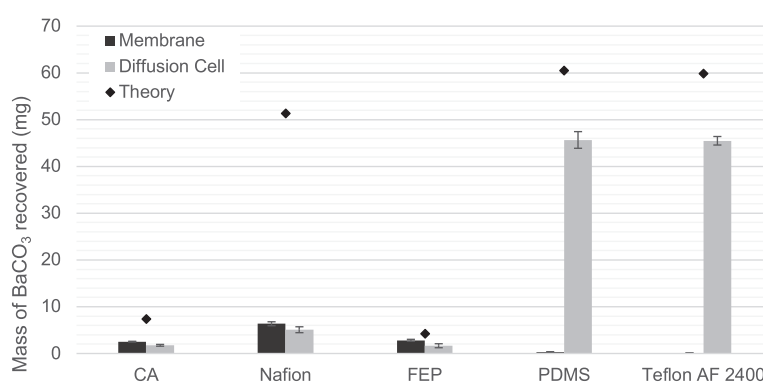


Figure 7. Mass of  $\text{BaCO}_3$  recovered in the diffusion cell and on the membrane after 2 h of experiments with dried membranes.

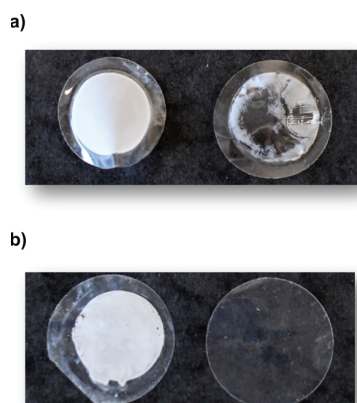


Figure 8. Picture of CA membrane (a) and FEP membrane (b) after 2 h of experiment (left) and after being rinsed with DI water (right).

hydrophobic materials does not seem to not have any effect on membrane fouling.

Makhloufi et al.<sup>14</sup> reported an opposite conclusion when he comparing PDMS and Teflon AF 2400. However, contrary to their study where the reactants are two gases and thus are both able to permeate through the membrane, the present study focuses on the permeation of only one of the reactants. Consequently, from the results obtained in this study and those

reported by Makhloufi et al.,<sup>14</sup> it seems that the permeability of the reactants is one of the key parameters, whereas the polymer structure has no influence on the crystallization location.

It has to be noted that crystals fill around 60% of the cell volume forming a cloud. Consequently, the mass transfer resistance in the liquid phase increases and the mass of crystals recovered is lower than the mass of crystals expected.

The results obtained with FEP and CA show that the masses of the  $\text{BaCO}_3$  crystals recovered on the membrane are of the same order of magnitude as the masses recovered in the diffusion cell. Both materials have low  $\text{CO}_2$  permeabilities, respectively 13 and 23 barrer (cf. Table 1), but FEP is hydrophobic, whereas CA is a hydrophilic polymer material. Both membranes present surface fouling (cf. Figure 8). Thus, the polymer wettability alone does not seem to have a critical influence on the crystallization location. Nevertheless, the surface tension of this polymer material (cf. Table 3) will certainly have a key role in the cleaning method that should be employed to improve the lifetime of the membrane. As presented in Figure 8, it has been easier to remove crystals from the FEP surface, which is hydrophobic (surface tension =  $16.61 \text{ mN m}^{-1}$ ) than from the CA surface, which is hydrophilic (surface tension =  $45.97 \text{ mN m}^{-1}$ ).

Moreover, the results obtained with FEP and CA membranes confirm the importance of the permeability parameter on the crystallization location. Hence, the permeability of each reactant should be strongly different (at least 1 order of magnitude) to

Table 3. Contact Angle Measurement with Water and Surface Tension before and after Crystallization Experiments

	native membrane		after 2 h of crystallization experiment	
	contact angle with water (deg)	surface tension ( $\text{mN m}^{-1}$ )	contact angle with water (deg)	surface tension ( $\text{mN m}^{-1}$ )
CA	$77.63 \pm 3.97$	$45.97 \pm 3.44$	$127.3 \pm 15.9$	$56.9 \pm 4.32$
Nafion	$94.81 \pm 0.33$	$22.68 \pm 2.27$	$100.9 \pm 14.5$	$51.8 \pm 1.32$
PDMS	$116.29 \pm 0.29$	$15.82 \pm 0.78$	$118.0 \pm 4.9$	$22.0 \pm 2.69$
Teflon AF 2400	$113.40 \pm 3.01$	$10.90 \pm 2.81$	$114.3 \pm 2.2$	$10.80 \pm 0.41$
FEP	$107.71 \pm 0.90$	$16.61 \pm 0.41$		

avoid inside fouling of the membrane and the permeability of the transferred reactant ( $\text{CO}_2$  in this study) should be high in order to promote crystallization in the bulk.

The results obtained on Nafion are similar to those obtained on CA and FEP: the mass of  $\text{BaCO}_3$  recovered on the membrane is of the same order of magnitude as in the diffusion cell. However, the amounts of  $\text{BaCO}_3$  recovered are higher than those reported for CA and FEP. This is probably due to the increase of the  $\text{CO}_2$  permeability of Nafion with its relative humidity.<sup>47–49</sup> At the beginning, the membrane is dried and has a  $\text{CO}_2$  permeability of the same magnitude as those of FEP and CA (cf. Table 1). Then, with the increase of the membrane humidity, the permeability gets higher and is estimated at 319 barrer at 30 °C and 100% of relative humidity.<sup>50</sup> Consequently, the precipitated crystal mass in the cell is higher than those observed with FEP and CA membranes. Indeed, contrary to the other polymer materials, barium ion can easily penetrate the polymer material, which will favor the crystallization in and on the membrane surface. That is also the reason why the mass of crystals recovered is lower than the mass of  $\text{BaCO}_3$  expected.

**4.3.2. Surface Behavior.** For hydrophilic materials (CA and Nafion), crystals agglomerate on the surface, leading to a more or less thick layer of crystals at the end of the experiments. On the contrary, for hydrophobic materials (PDMS, Teflon AF 2400), scattered crystals are observed on the membrane surface (cf. Figure 9). Moreover, the adherence of  $\text{BaCO}_3$  crystals on the surface of hydrophobic materials does not seem critical.

In order to confirm this assumption, the influence of the membrane surface on fouling is investigated through the study of the influence of the surface tension and the contact angle. The results obtained with native membranes and after 2 h of experiments—without washing membranes surfaces—are reported in Table 3.

The results obtained show that there is almost no difference of the contact angle measurements achieved with PDMS and Teflon AF 2400 between the native membrane and the membrane after 2 h of experiments. However, the surface tension of the PDMS membrane increases slightly after 2 h of experiments, whereas the surface tension of Teflon AF 2400 remains constant. These results are corroborated by the scattered crystals of  $\text{BaCO}_3$  observed on the PDMS membrane surface, whereas the Teflon AF 2400 membrane surface remained perfectly cleaned. However, in both cases, the mass of crystal recovered in the cell diffusion (cf. Figure 7) is quite important. Hence, the PDMS membrane fouling is too small to significantly reduce the mass transfer through the membrane during the 2 h of experiment.

On the contrary, the contact angle measurements and the surface tension achieved on the hydrophilic polymer materials highlight a significant increase between the membrane before, that is the native membrane, and the membrane after 2 h of experiment. These results are corroborated by the observation of a thin layer of  $\text{BaCO}_3$  crystals on the membrane surface, which

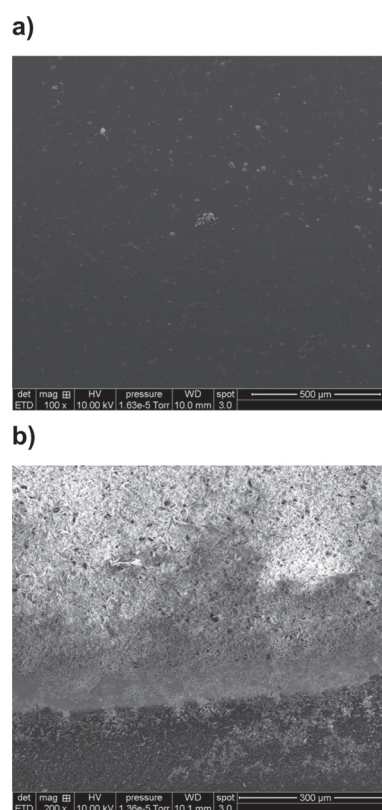
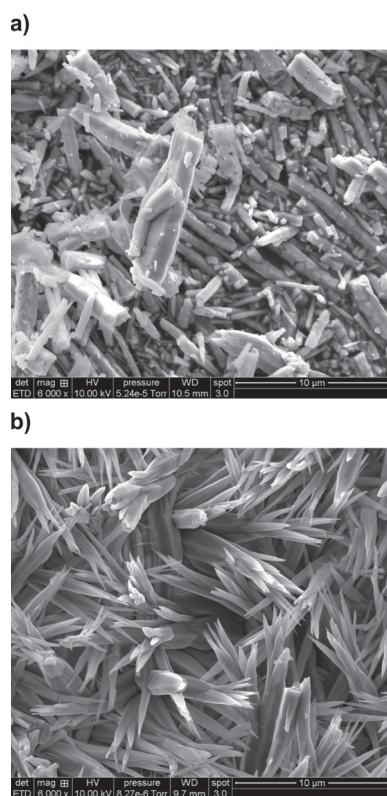


Figure 9. SEM picture of Teflon AF 2400 (a) and CA (b) membrane surfaces after 2 h of crystallization experiments.

leads to similar final surface tensions. The influence of this cake layer on the analytical results is assumed to be the same for FEP material. Indeed, a dense skin of crystal is also observed on this material after 2 h of experiments. Thus, a similar final surface tension to those reported for CA and Nafion would have been expected: around 50–55  $\text{mN m}^{-1}$ .

**4.3.3. Crystal Shape.** The influence of the membrane permeability to  $\text{CO}_2$  on the shape of  $\text{BaCO}_3$  crystals recovered on the membrane surface is considered. SEM pictures of crystals recovered during experiments carried out with PDMS and CA membranes are taken and reported in Figure 10. As previously reported (cf. Figure 7), with the PDMS membrane, the crystals are mainly formed in the bulk and only few crystals could be observed on the surface, whereas the opposite observation is made with the CA membrane. Hence, Figure 10a reports  $\text{BaCO}_3$  crystals recovered in the bulk of the liquid phase with the PDMS membrane and Figure 10b presents crystals recovered on the CA membrane surface.

During the experiments carried out on highly permeable hydrophobic membranes, that is PDMS and Teflon AF 2400,  $\text{BaCO}_3$  crystallization can be observed by the naked eyes in the



**Figure 10.** SEM pictures of  $\text{BaCO}_3$  crystals recovered during experiments with PDMS (a) and on the CA surface (b).

liquid part of the diffusion cell: crystals first appear in the vicinity of the membrane surface, where the supersaturation is the highest, resulting in the formation of crystals blocks that time to time fall apart in the diffusion cell. However, even though a lot of crystals are produced during the experiments with this kind of membrane, very few crystals remain on the membrane surface (cf. Figure 7).

Hence, heterogeneous shapes and smaller crystals are obtained with a highly permeable and hydrophobic membrane (cf. Figure 10a), for example, PDMS and Teflon AF 2400, whereas crystals recovered on the surface of hydrophilic membranes are bigger and needle-like (cf. Figure 10b).

Figure 10 suggests that with a lower  $\text{CO}_2$  permeability, the supersaturation ratio increases gradually, which would induce a better control of the crystal growth and thus of the crystal size distribution.

**4.3.4. Mechanical Properties and Zeta Potential.** Measuring the zeta potential is a widely used analytical method to monitor membrane fouling. Indeed, by investing this membrane property researchers can get better insights into this critical phenomenon.<sup>51</sup> Several environmental parameters, such as pH or cation/anion nature, valence and concentration, can easily affect the surface charges.<sup>52</sup> Here, the objective was to evaluate the zeta potential on native and cleaned membranes (after their use for crystallization experiments), to see if any changes on their surface occurred. Thus, a systematic protocol is applied using an adjustable gap cell with a classical electrolyte of  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  KCl. The results are given in Table 4.

Only the Nafion membrane exhibits a tremendous change before and after membrane crystallization. For Teflon AF2400 and PDMS membranes, the absence of evolution is expected as

**Table 4.** Zeta Potential Values before/after Membrane Crystallization

	native membrane (mV)	cleaned membrane (after 2 h of crystallization experiment, mV)
AC	$-27 \pm 1$	$-23 \pm 3$
Nafion	$-57 \pm 18$	$-14 \pm 8$
Teflon AF2400	$-43 \pm 2$	$-42 \pm 8$
FEP	$-44 \pm 2$	$-55 \pm 4$
PDMS	$-40 \pm 8$	$-41 \pm 5$

no crystals were deposited on their surface. For CA and FEP membranes, the absence of evolution shows that the deposit crystal layer, once removed by washing, did not affect their surface structure. On the contrary, the Nafion surface alteration supposes that either interactions between  $\text{BaCO}_3$  crystals and the membrane surface occurred or that something happened within the polymer matrix, consequently leading to changes on the membrane surface. In order to elucidate this last question, the evolution of the mechanical properties is investigated after 2 h of crystallization experiments. The main objective was to track fouling inside the membrane, which may have induced a modification of the membrane properties. The results obtained are summarized in Table 5 and compared to those obtained on native membranes.

**Table 5.** Mechanical Values before/after Membrane Crystallization

	native membrane		membrane after 2 h of crystallization experiment	
	tensile strength (MPa)	elongation break (%)	tensile strength (MPa)	elongation break (%)
CA	$58 \pm 5$	$18 \pm 6$	$61 \pm 9$	$17 \pm 8$
Nafion	$23 \pm 2$	$213 \pm 35$	$29 \pm 4$	$35 \pm 5$
PDMS	$3 \pm 1$	$196 \pm 47$	$2 \pm 1$	$203 \pm 25$
Teflon AF 2400	$41 \pm 12$	$12 \pm 3$	$46 \pm 4$	$18 \pm 12$

Table 5 exhibits that the tensile strength remains the same with the native membrane and the membrane after 2 h of crystallization experiment, whatever the membrane. As for potential measurements, the elongation break remains also constant except for Nafion for which a huge decrease is observed; the elongation break is divided by 6 after 2 h of crystallization experiment (cf. Figure 11).

The decrease of the elongation break of Nafion after 2 h of crystallization experiment suggests a change in the polymer matrix structure. This result has to be considered in relation to the results reported in Figure 7, which shows that a significant mass of  $\text{BaCO}_3$  crystals was recovered on the Nafion membrane.

Figure 12 reports SEM pictures of the surface of the gas-side membrane of Nafion and CA. The SEM pictures clearly highlight that  $\text{BaCO}_3$  crystals are present on the Nafion surface in contact with the gas phase, whereas no crystals are observed on the CA surface. The observation allows assuming that barium ions were present inside and at the surface of the Nafion. This phenomenon is due to the ion-exchange property of the Nafion membrane. This result is consistent with previous measurements of zeta potential and of elongation breakage, which suggested the presence of  $\text{BaCO}_3$  crystals inside the Nafion membrane. Hence, the measurement of the elongation break

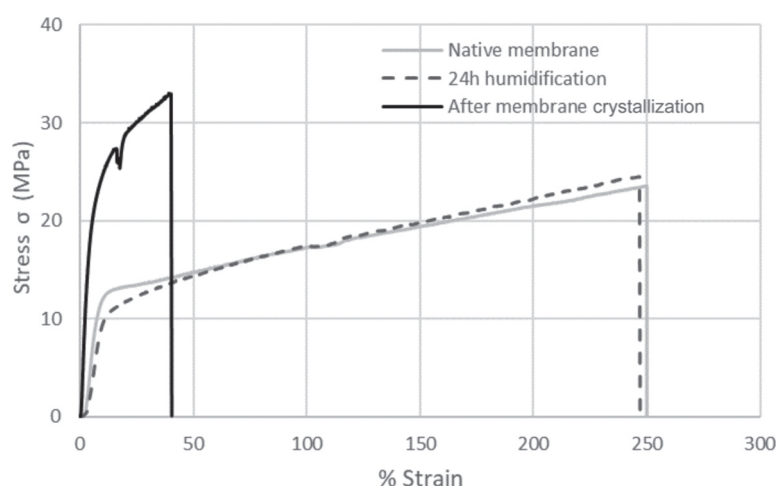


Figure 11. Strain–stress curves of Nafion membranes.

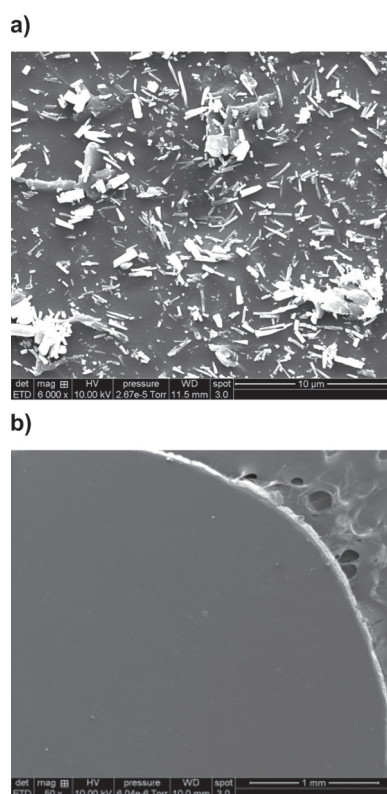


Figure 12. SEM pictures of the membrane surface located on the gas side of the diffusion cell for Nafion (a) and CA (b).

could be a simple tool, even if it is a destructive one, to track fouling inside dense membranes.

**4.3.5. Membrane Thickness.** The effect of the membrane thickness on the crystallization location is only assessed on CA membranes. Three membrane thicknesses have been investigated: 35, 50, and 100  $\mu\text{m}$ . The results obtained with dried and soaked membranes are reported in Figure 13.

As expected, Figure 13 shows a decrease of the mass of  $\text{BaCO}_3$  crystals recovered on the membrane surface with the increase of the membrane thickness both on dried and on soaked

membranes. This is explained by the decrease of the  $\text{CO}_2$  flux through the membrane (cf. eq 4 and eq 9).

Moreover, Figure 13 clearly exhibits that the masses of  $\text{BaCO}_3$  recovered on the soaked membranes are always higher than those collected on the dried membranes, whatever the membrane thickness. The phenomenon may highlight either the reach of the steady state or again the CA membrane degradation (cf. Figure 6). Indeed, on dried membranes, the first part of the experiment is dedicated to the competition of the mass transfer between  $\text{CO}_2$  crossing the membrane from the gas phase to the liquid phase and  $\text{H}_2\text{O}$  going in the opposite direction. As the CA permeability to  $\text{H}_2\text{O}$  is higher than to  $\text{CO}_2$ , the first step of the experiment corresponds to the water saturation of the membrane. Once the membrane is saturated with water, the mass transfer of  $\text{CO}_2$  can start and the steady state is then reached. On soaked membranes, the first step is skipped and the  $\text{CO}_2$  mass transfer starts from the beginning of the experiment.

## 5. CONCLUSIONS

In order to better understand fouling mechanisms and circumvent them,  $\text{BaCO}_3$  crystallization is investigated under different operating conditions with no hydrodynamic influences and using commercially available dense membranes. The selected polymers have been fully characterized in terms of thermal, mechanical, water affinity properties before and after the membrane crystallization.

The results obtained highlight that the polymer state, that is rubbery or glassy, has no influence on the crystallization location or on the fouling issue. This result is contrary to what was expected given what is reported in the literature. Hence, it clearly appears that the permeability is one of the parameters controlling the crystallization location. If a membrane contactor is used when two reactive species have close permeabilities, then the crystallization will occur in the free volumes of the dense membrane. Otherwise, the crystallization will only take place in one side of the membrane contactor. Moreover, the permeability also favors surface fouling if it is too low, whereas the surface tension will favor the ability to clean the membrane easily.

Thus, permeability and surface tension are two key parameters to select carefully for a crystallization process using a membrane contactor.

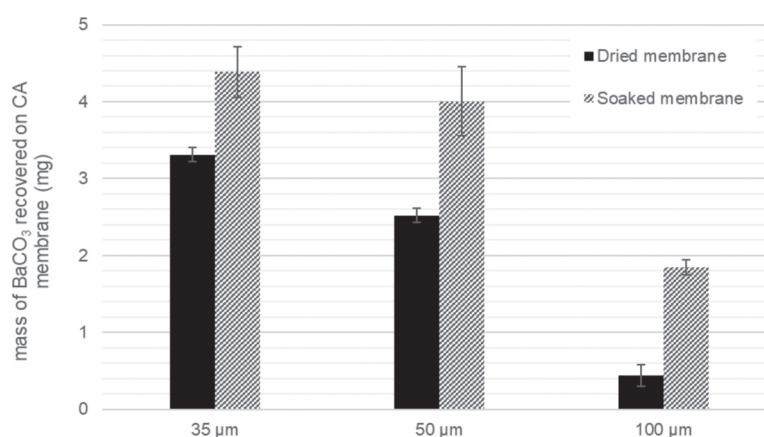


Figure 13. Influence of the membrane thickness on the mass of  $\text{BaCO}_3$  recovered on dried and soaked CA membranes.

The membrane thickness only impacts the  $\text{CO}_2$  flux through the membrane but does not seem to influence the crystallization location.

The elongation break measurement appears as a useful tool to track fouling inside the membrane.

Experiments in dynamic conditions, on short and on long time scales, have to be performed on membrane contactors in order to confirm these results.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [elodie.chabanon@univ-lyon1.fr](mailto:elodie.chabanon@univ-lyon1.fr). Phone: +33 4 72 43 18 52.

### ORCID

Elodie Chabanon: 0000-0001-8950-7294

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study has been funded, thanks to the ANR (Agence Nationale de la Recherche) grant ICARE (2016–2020).

## NOMENCLATURE

$[\text{Ba}^{2+}]_m$	barium concentration in solution [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{solubility}}$	barium concentration at the $\text{BaCO}_3$ solubility [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
$C_i$	component $i$ concentration in the membrane [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq},\text{BaCO}_3}$	$\text{CO}_2$ concentration in solution at the $\text{BaCO}_3$ solubility [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{max}}$	$\text{CO}_2$ concentration in a saturated solution [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
$D$	diffusion coefficient in the membrane [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$J_i$	transmembrane flux of component $i$ [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]
$J_{\text{CO}_2}$	transmembrane flux of $\text{CO}_2$ [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]
$H_{(T)}$	Henry's constant of $\text{CO}_2$ [ $\text{atm mol}_{\text{CO}_2}^{-1} \text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ ]
$K_{\text{sBaCO}_3}$	solubility product of $\text{BaCO}_3$ [ $2.58 \times 10^{-9}$ ]
$m_{\text{BaCO}_3}$	mass of the $\text{BaCO}_3$ crystal with mother solution filtration [mg]
$m_{\text{BaCO}_3,\text{theo1}}$	theoretical mass of $\text{BaCO}_3$ with kinetic limitation

$m_{\text{BaCO}_3,\text{theo2}}$	theoretical mass of $\text{BaCO}_3$ with chemical limitation
$m_{\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$	mass of $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ for mother solution preparation [mg]
$M_{\text{BaCO}_3}$	molecular mass of $\text{BaCO}_3$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$M_{\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$	molecular mass of $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$P_{\text{erm}}$	permeability data [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]
$P_{\text{erm},\text{CO}_2}$	$\text{CO}_2$ permeability [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]
$P_{\text{CO}_2,\text{liq}}$	$\text{CO}_2$ partial pressure in the liquid phase [Pa]
$P_{\text{CO}_2,\text{gas}}$	$\text{CO}_2$ partial pressure in the gas phase [Pa]
$P_i$	component $i$ partial pressure [Pa]
$S$	active surface in the diffusion cell [ $\text{m}^2$ ]
$S_O$	sorption coefficient in the membrane [ $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$ ]
$t_{\text{exp}}$	time of membrane crystallization experiment [s]
$T_g$	glass transition temperature
$V_{\text{cell}}$	diffusion cell volume [10 mL]
$V_m$	total volume of mother solution prepared [100 mL]
$z$	membrane thickness [m]

## REFERENCES

- (1) Jongen, N.; Donnet, M.; Bowen, P.; Lemaître, J.; Hofmann, H.; Schenk, R.; Hofmann, C.; Aoun-Habbache, M.; Guillemet-Fritsch, S.; Sarrias, J.; et al. Development of a Continuous Segmented Flow Tubular Reactor and the "Scale-out" Concept – In Search of Perfect Powders. *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *26*, 303–305.
- (2) Tavare, N. S. Micromixing Limits in an MSMPR Crystallizer. *Chem. Eng. Technol.* **1989**, *12*, 1–11.
- (3) Drioli, E.; Di Profio, G.; Curcio, E. Progress in Membrane Crystallization. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2012**, *1*, 178–182.
- (4) Chabanon, E.; Mangin, D.; Charcosset, C. Membranes and Crystallization Processes: State of the Art and Prospects. *J. Membr. Sci.* **2016**, *509*, 57–67.
- (5) Curcio, E.; Criscuoli, A.; Drioli, E. Membrane Crystallizers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2679–2684.
- (6) Di Profio, G.; Caridi, A.; Caliandro, R.; Guagliardi, A.; Curcio, E.; Drioli, E. Fine Dosage of Antisolvent in the Crystallization of L-Histidine: Effect on Polymorphism. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 449–455.
- (7) Simone, E.; Othman, R.; Vladislavljević, G. T.; Nagy, Z. K. Preventing Crystal Agglomeration of Pharmaceutical Crystals Using Temperature Cycling and a Novel Membrane Crystallization Procedure for Seed Crystal Generation. *Pharmaceutics* **2018**, *10*, 17.
- (8) Zarkadas, D. M.; Sirkar, K. K. Antisolvent Crystallization in Porous Hollow Fiber Devices. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 5030–5048.



- (9) Kober, P. A. PERVAORATION, PERSTILLATION AND PERCRYSTALLIZATION.1. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 944–948.
- (10) Azoury, R.; Garside, J.; Robertson, W. G. Crystallization Processes Using Reverse Osmosis. *J. Cryst. Growth* **1986**, *79*, 654–657.
- (11) Drioli, E.; Wu, Y. Membrane Distillation: An Experimental Study. *Desalination* **1985**, *53*, 339–346.
- (12) Lawson, K. W.; Lloyd, D. R. Membrane Distillation. *J. Membr. Sci.* **1997**, *124*, 1–25.
- (13) Cabassud, C.; Wirth, D. Membrane Distillation for Water Desalination: How to Chose an Appropriate Membrane? *Desalination* **2003**, *157*, 307–314.
- (14) Makhloufi, C.; Lasseguette, E.; Remigy, J. C.; Belaisaoui, B.; Roizard, D.; Favre, E. Ammonia Based CO<sub>2</sub> Capture Process Using Hollow Fiber Membrane Contactors. *J. Membr. Sci.* **2014**, *455*, 236–246.
- (15) Kieffer, R.; Mangin, D.; Puel, F.; Charcosset, C. Precipitation of Barium Sulphate in a Hollow Fiber Membrane Contactor, Part I: Investigation of Particulate Fouling. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 1759–1767.
- (16) Gabelman, A.; Hwang, S.-T. Hollow Fiber Membrane Contactors. *J. Membr. Sci.* **1999**, *159*, 61–106.
- (17) Mullin, J. W. *Crystallization*; Butterworth & Co Publishers Ltd, 1972.
- (18) Di Profio, G.; Stabile, C.; Caridi, A.; Curcio, E.; Drioli, E. Antisolvent Membrane Crystallization of Pharmaceutical Compounds. *J. Pharm. Sci.* **2009**, *98*, 4902–4913.
- (19) Polino, M.; Carvalho, A. L.; Juknaitė, L.; Portugal, C. A. M.; Coelho, I. M.; Romão, M. J.; Crespo, J. G. Ion-Exchange Membranes for Stable Derivatization of Protein Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 4563.
- (20) Khayet, M. Desalination by Membrane Distillation. *Water and Wastewater Treatment Technologies*.
- (21) Drioli, E.; Ali, A.; Macedonio, F. Membrane Distillation: Recent Developments and Perspectives. *Desalination* **2015**, *356*, 56–84.
- (22) Gryta, M.; Tomaszewska, M.; Grzechulska, J.; Morawski, A. W. Membrane Distillation of NaCl Solution Containing Natural Organic Matter. *J. Membr. Sci.* **2001**, *181*, 279–287.
- (23) Lawson, K. W.; Lloyd, D. R. Membrane Distillation. *J. Membr. Sci.* **1997**, *124*, 1–25.
- (24) Favre, E.; Svendsen, H. F. Membrane Contactors for Intensified Post-Combustion Carbon Dioxide Capture by Gas–Liquid Absorption Processes. *J. Membr. Sci.* **2012**, *407–408*, 1–7.
- (25) Li, J.-L.; Chen, B.-H. Review of CO<sub>2</sub> Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *41*, 109–122.
- (26) Zhang, M.; Hou, D.; She, Q.; Tang, C. Y. Gypsum Scaling in Pressure Retarded Osmosis: Experiments, Mechanisms and Implications. *Water Res.* **2014**, *48*, 387–395.
- (27) Gryta, M. Fouling in Direct Contact Membrane Distillation Process. *J. Membr. Sci.* **2008**, *325*, 383–394.
- (28) Fortunato, L.; Qamar, A.; Wang, Y.; Jeong, S.; Leiknes, T. In-Situ Assessment of Biofilm Formation in Submerged Membrane System Using Optical Coherence Tomography and Computational Fluid Dynamics. *J. Membr. Sci.* **2017**, *521*, 84–94.
- (29) Xie, M.; Gray, S. R. Silica Scaling in Forward Osmosis: From Solution to Membrane Interface. *Water Res.* **2017**, *108*, 232–239.
- (30) Xie, M.; Gray, S. R. Gypsum Scaling in Forward Osmosis: Role of Membrane Surface Chemistry. *J. Membr. Sci.* **2016**, *513*, 250–259.
- (31) Wu, J.; Contreras, A. E.; Li, Q. Studying the Impact of RO Membrane Surface Functional Groups on Alginate Fouling in Seawater Desalination. *J. Membr. Sci.* **2014**, *458*, 120–127.
- (32) Kim, J.; Kwon, H.; Lee, S.; Lee, S.; Hong, S. Membrane Distillation (MD) Integrated with Crystallization (MDC) for Shale Gas Produced Water (SGPW) Treatment. *Desalination* **2017**, *403*, 172–178.
- (33) Xiao, Z.; Zheng, R.; Liu, Y.; He, H.; Yuan, X.; Ji, Y.; Li, D.; Yin, H.; Zhang, Y.; Li, X.-M.; et al. Slippery for Scaling Resistance in Membrane Distillation: A Novel Porous Micropillared Superhydrophobic Surface. *Water Res.* **2019**, *155*, 152–161.
- (34) Karanikola, V.; Boo, C.; Rolf, J.; Elimelech, M. Engineered Slippery Surface to Mitigate Gypsum Scaling in Membrane Distillation for Treatment of Hypersaline Industrial Wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 14362–14370.
- (35) Nguyen, D. H. Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique. PhD Thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005.
- (36) Mendez, D. L. M.; Castel, C.; Lemaitre, C.; Favre, E. Membrane Distillation (MD) Processes for Water Desalination Applications. Can Dense Selfstanding Membranes Compete with Microporous Hydrophobic Materials? *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *188*, 84.
- (37) McLeod, A.; Buzatu, P.; Autin, B. Controlling Shell-Side Crystal Nucleation in a Gas-Liquid Membrane Contactor for Simultaneous Ammonium Bicarbonate Recovery and Biogas Upgrading. *J. Membr. Sci.* **2015**, *473*, 146–156.
- (38) Di Profio, G.; Curcio, E.; Drioli, E. Supersaturation Control and Heterogeneous Nucleation in Membrane Crystallizers: Facts and Perspectives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 11878–11889.
- (39) Basile, A.; Figoli, A.; Khayet, M. *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, 1st ed.; Woodhead Publishing, 2015.
- (40) Paul, D. R. Gas Sorption and Transport in Glassy Polymers. *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 294–302.
- (41) Favre, E. Polymeric Membranes for Gas Separation. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*; Oxford: Academic Press; Elsevier Science, 2010; Vol. 2, pp 155–212.
- (42) Drioli, E.; Giorno, L.; Fontananova, E. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 2nd ed.; Elsevier Science, 2017.
- (43) Salvatori, F.; Muhr, H.; Plasari, E.; Bossoutrot, J.-M. Determination of Nucleation and Crystal Growth Kinetics of Barium Carbonate. *Powder Technol.* **2002**, *128*, 114–123.
- (44) Carroll, J. J.; Slupsky, J. D.; Mather, A. E. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 1201–1209.
- (45) Bigg, D. M. Mechanical Properties of Particulate Filled Polymers. *Polym. Compos.* **1987**, *8*, 115–122.
- (46) Grellmann, W.; Seidler, S.; Anderson, P. *Polymer Testing*, 2nd ed.; Hanser, 2014.
- (47) Ma, S.; Odgaard, M.; Skou, E. Carbon Dioxide Permeability of Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2923–2927.
- (48) Hwang, G. S.; Parkinson, D. Y.; Kusoglu, A.; MacDowell, A. A.; Weber, A. Z. Understanding Water Uptake and Transport in Nafion Using X-Ray Microtomography. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 288–291.
- (49) Izak, P.; Hovorka, S.; Bartovsky, T.; Bartovska, L.; Crespo, J. Swelling of Polymeric Membranes in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Membr. Sci.* **2007**, *296*, 131–138.
- (50) Ren, X.; Myles, T. D.; Grew, K. N.; Chiu, W. K. S. Carbon Dioxide Transport in Nafion 1100 EW Membrane and in a Direct Methanol Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F1221–F1230.
- (51) Breite, D.; Went, M.; Prager, A.; Schulze, A. The Critical Zeta Potential of Polymer Membranes: How Electrolytes Impact Membrane Fouling. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 98180–98189.
- (52) Xie, H.; Saito, T.; Hickner, M. A. Zeta Potential of Ion-Conductive Membranes by Streaming Current Measurements. *Langmuir* **2011**, *27*, 4721–4727.
- (53) Nagy, E. On Mass Transport Through a Membrane Layer. In *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*; Nagy, E., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 1–34.