

champ ouvert dans la préparation des matériaux est particulièrement large et comprend la synthèse de divers systèmes nanocomposites minéraux ou hybrides organiques inorganiques présentant de nouvelles propriétés texturales et chimiques (porosité pour la catalyse et l'adsorption) ou physiques (conduction ionique ou électronique, effet de taille quantique etc.).

Les matériaux à structure ouverte sont aussi des milieux privilégiés pour les transferts ioniques. Un effort important est consacré, au laboratoire, au développement des recherches sur de nouveaux composés présentant une forte conduction protonique.

La motivation repose ici sur la possibilité d'utiliser ces matériaux dans des domaines aussi divers que l'échange ionique, le stockage et la production d'énergie. Les matériaux élaborés dans le cadre de ce programme de recherche représentent une alternative aux membranes perfluorées et visent un

domaine d'utilisation dans les températures moyennes (100 à 300 °C).

Les interfaces et le solide divisé

La caractérisation, l'étude des propriétés texturales et adsorptives est un thème transversal du laboratoire qui concerne directement les recherches développées sur les agrégats et les solides à structure ouverte. Les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont, dans beaucoup de cas, déterminées au stade initial de son élaboration. La sélection des précurseurs appropriés, l'optimisation des conditions d'élaboration et, finalement, le contrôle de la texture passent par la connaissance des processus et la caractérisation des étapes intermédiaires. Différentes méthodes portant sur les caractérisations structurales (ordres à courtes et moyennes distances), morphologiques (taille de particules, taille et distribution des pores), la caractérisation des espèces chimiques et de leur distribu-

tion aux interfaces, sont mises en œuvre au sein du laboratoire. Parallèlement à la caractérisation structurale à l'échelle microscopique, la caractérisation de la texture poreuse des solides divisés ou de l'état de surface est fondamentale pour la mise en œuvre de nouveaux procédés. L'utilisation de solides divisés, en particulier de solides microporeux, pour la catalyse ou l'adsorption dépend fortement de leurs caractéristiques texturales et superficielles.

Les compétences développées au sein du laboratoire dans le domaine spécifique des interfaces solide-liquide ou solide-gaz débordent largement du cadre de l'élaboration et de la caractérisation des matériaux et sont à l'origine de collaborations industrielles, en particulier dans le domaine de l'impact écologique des stockages souterrains d'hydrocarbures. Cette collaboration a entraîné la réalisation d'outils analytiques originaux permettant une nouvelle approche fondamentale de l'état de surface des solides.

Sur la nécessité de développer la recherche fondamentale en sciences des membranes

Louis Cot* professeur

Les techniques à membranes figurent en bonne place parmi les techniques de séparation mises en œuvre industriellement. Avec un taux de croissance annuel de l'ordre de 10 % pour les membranes organiques, de 30 % pour les membranes inorganiques, le marché a été de 1 200 millions de dollars en 1988. La valeur plus éle-

vée de la filière inorganique s'explique par des perspectives de développement importants dans la séparation des gaz en conditions extrêmes, dans les réacteurs catalytiques et dans les applications liées à la protection de l'environnement.

Cette nouvelle technologie non encore arrivée à maturité, mais déjà utilisée au niveau industriel, fait apparaître deux conséquences nouvelles :

– nécessité du développement d'une recherche fondamentale dans l'élaboration de nouvelles membranes, l'amélioration de membranes existantes, les procédés et l'explication du processus ;

– une nouvelle opportunité pour les industriels européens dans l'élaboration de nouvelles membranes et l'amélioration de membranes existantes : si certains domaines sont déjà «l'exclusivité» du Japon ou des États-Unis, il y a encore des «spécialités» qui doivent être exploitées. Un effort de recherche dans ces domaines semble indispensable pour accroître la compétitivité européenne.

Cependant, la clé du succès est le haut niveau de performance du système à membrane employé pour chaque application particulière, et celui-ci ne peut être obtenu que par des actions de recherches pluridisciplinaires : la mise en œuvre de procédés membranaires pour la résolution d'une question donnée fait appel à des connaissances en chimie

* Laboratoire des matériaux et procédés membranaires (LMPM), UMR 9987, ENSCM, UMII, Laboratoire européen associé (CNRS-SICC) "SIMAP", École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École Normale, 34053 Montpellier Cedex 1.
Tél. : 67.14.43.44. Fax : 67.14.43.47.

des matériaux (pour la conception et la fabrication des membranes adaptées), en génie chimique (pour la détermination des paramètres de fonctionnement optimaux, le dimensionnement...) sur les phénomènes de base (physico-chimie de surface, phénomène de transfert...) et dans le domaine scientifique relatif au secteur d'activité concerné (industrie chimique, santé, agro-alimentaire, technique de l'eau...). Le développement de ces procédés nécessite donc d'avoir des équipes pluridisciplinaires.

Mission scientifique

La mission du LMPM se situe dans le domaine de la recherche fondamentale interdisciplinaire sur l'étude des matériaux membranaires et des procédés à membrane, des moyens forts qui, partant de l'état actuel, vont permettre des études de haut niveau sur les futures membranes et les futurs procédés. Ceci se traduit par :

- l'accueil de nouveaux chercheurs et de postdoc de haut niveau,
- une mission de formation par la recherche,
- la mise en place de séminaires et de stages par la formation continue.

Le LMPM est la structure d'accueil du mastère spécialisé en «matériaux et procédés membranaires» qui a été habilité par la Conférence des Grandes Écoles et qui est délivré par l'ENSCM et l'ISIM.

Lignes stratégiques

Dans ce contexte international, compte tenu de l'état des connaissances scientifiques et du but à atteindre, les études se situent dans les aspects suivants :

- élaboration et caractérisation de nouvelles membranes,
- mécanismes de transfert et modélisation,
- étude des systèmes module-membranes
- mise au point et étude de procédés individuels et couplés.

Il s'agit donc de développer les approches intégrées et complémentaires des domaines «membranes et procédés».

Élaboration - Caractérisation statique

Élaboration

Deux types de spécialisation sont nécessaires :

- d'une part, une formation en chimie de l'état de solide pour les nouvelles membranes inorganiques et mixtes organiques-inorganiques,
- d'autre part, une formation de polymériste pour les nouvelles membranes polymères.

Dans chacun des domaines, les dernières techniques mises au point pour la réalisation de matériaux (greffage, sol-gel, CVD...) seront étudiées. En particulier, les nouvelles méthodes de modification de surface des polymères (par réaction du type CVD, greffage électrochimique, dépôt électrochimique en phase vapeur...) et la création de nouvelles textures (par électropolymérisation...) seront étudiées et développées.

Les matériaux pouvant être poreux ou denses, conducteurs ou isolants...

La caractérisation «statique»

La caractérisation «statique» des nouvelles membranes est un point important : texture dense ou poreuse, propriétés mécaniques, électroniques, capacité d'échange, structure amorphe, vitreuse, cristalline, stabilité au pH, à la température, composition chimique, caractérisation vibrationnelle (IR et Raman)...

Mécanismes de transfert et modélisation - Caractérisation dynamique

La membrane prototype, une fois réalisée et caractérisée en statique, doit être testée dans un procédé à partir duquel elle sera caractérisée de façon dynamique (méthodologie membranaire) puis modélisée par des approches soit électronique, soit thermodynamique selon les procédés dans lesquels la membrane sera utilisée. Pour les membranes denses, les flux seront caractérisés au moyen de traceurs radioactifs.

L'étude du colmatage doit intervenir à ce niveau, avec notamment l'étude des phénomènes d'absorption à la surface de la membrane (chaleur d'adsorption...). Il sera suivi par spectroscopies d'impédance et vibrationnelle, qui permettront de connaître la pénétration de la matière dans la membrane.

Les différents aspects hydrodynamiques et leurs corollaires dans le

domaine du transfert de matière (écoulements, polarisation de concentration, transferts transmembranaires...) seront étudiés par les méthodes du génie des procédés : analogies, distribution des temps d'interaction, relation force-friction dans l'approche de Stephan-Maxwell...

Étude du système module-membrane

Une optimisation du système membrane-module doit permettre d'avoir un rendement optimum du système. Ceci nécessite l'étude fondamentale de l'hydrodynamique comparée «module/membrane». Ces études incluront tous les aspects de conduite optimale et d'automatisation des procédés.

Étude des procédés membranaires

Les processus de limitation au transfert relèvent d'études à réaliser par les chimistes des surfaces ou des interfaces, et les spécialistes du génie des procédés. Ces procédés devront prendre en compte la nature et l'évolution, au cours du temps et sous l'action de traitements physiques et/ou chimiques, des composants des fluides à traiter. Elles nécessiteront l'intervention de chercheurs spécialistes en ces domaines. Seule une contribution globale (*chimie + sciences des procédés*) assurera le plein succès dans la compréhension et le développement de tel ou tel procédé.

Les recherches doivent être focalisées autour des technologies suivantes : NF, UF, MF, GS, PV, procédés électromembranaires (ED et EED), membranes catalytiques, membranes solides à transport facilité et couplage de procédés.

Ceci est la raison fondamentale du développement, au sein du LMPM, de groupes pluridisciplinaires dépendant du secteur matériau, mais aussi génie des procédés.

Thèmes et opérations de recherches

Membranes et polymères

Synthèse et caractérisation de polymères et de copolymères.

Polymères fonctionnels.

Modification de surface par voie chimique et par adsorption de polymère.

Membranes polymères organiques.

Membranes à réseaux interpénétrés polymères organiques-inorganiques.

Membranes biocompatibles.

Membranes pour séparation d'isomères.

Dépôt chimique en phase vapeur et membranes

Polymères fluorés et membranes de pervaporation et séparation gazeuse.

Couches antireflet à base d'oxynitride de silicium.

Couches minces en nitrure d'aluminium.

Membranes organominérales à base de polyimide modifié plasma.

Couche de SiO₂ amorphe et séparation gazeuse.

Corrélation phase gazeuse-matériaux.

Membranes ioniques et procédés électromembranaires

Étude de la fuite en proton au travers des membranes échangeuses d'anions.

Développement de procédés électromembranaires pour la reconcentration et la purification des acides usés.

Modification de surface des membranes échangeuses d'ions pour améliorer les propriétés de transport.

Élaboration et caractérisation de nouvelles membranes bipolaires.

Recyclage des effluents salins par électrodialyse sur membrane bipolaire.

Étude par spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman) de membranes polymères échangeuses d'ions.

Analyse électrochimique des mouvements ioniques et des phénomènes de polarisation dans les membranes échangeuses d'ions.

Étude du transport des ions organiques. Contribution à une meilleure compréhension du phénomène d'empoisonnement.

Transport des complexes métalliques dans les membranes échangeuses d'ions.

Extraction sélective des acides aminés et des électrolytes organiques par électrodialyse.

Électrodésionisation sur textile échangeur d'ions.

Élimination des métaux lourds par les procédés électromembranaires.

Étude de la compétition dans l'électrotransport (proton-ions métalliques-ions organiques-ion minéral).

Essais de réhabilitation des sols par le

couplage lixivation-technique électromembranaire.

Élimination d'anions nocifs (nitrate, fluorure) dans les eaux potables et les eaux usées industrielles.

Développement de panneaux à membranes pour la destruction de la *Caulerpa taxifolia*.

Sol-gel et colloïdes

Étude du procédé sol-gel dans les milieux amphiphiles.

Étude des interactions polymères/molécules amphiphiles.

Étude des matériaux membranaires à porosité structurale (zéolithes) et texturale organisée.

Membranes céramiques pour la nanofiltration des liquides.

Membranes hybrides organique-inorganiques pour le transport facilité.

Membranes de silice organomodifiée pour la pervaporation et la séparation de gaz.

Membranes pour capteurs chimiques et biocapteurs.

Membranes céramiques, théorie du transfert

Préparation de supports céramiques microporeux.

Préparation de membranes de microfiltration par suspension de poudres.

Préparation de membranes d'ultra- et de nanofiltration par sol-gel

Caractérisation des supports et des membranes.

Étude des interactions entre membrane et solution.

Étude du transfert transmembranaire. Filtration de l'air.

Séparation gazeuse.

Génie des procédés

Couplage de procédés impliquant au moins une membrane.

Techniques baromembranaires en phase liquide (MF, UF et NF).

Membranes organiques ou inorganiques.

Domaines biologiques (agro-alimentaire, biotechnologie, traitement d'eau :

– microfiltration/réaction biologique-ultrafiltration/champ électrique ;

– filtration tangentielle/adsorption/fluide supercritique.

Électrochimie et chimie des solutions

Rétention de cations métalliques : ultra- et nanofiltration assistées par complexation avec l'électrolyse.

Extraction et transfert de cations métalliques : dialyses assistées par complexation.

Préparation de membranes par électropolymérisation.

Pervaporation.

Membranes biomimétiques

Modifications de surface de matériaux par adhésion de films monomoléculaires.

Membranes photoconductrices.

Membranes à activité catalytique.

Membranes à perméabilité ionique sélective.

Chimie supramoléculaire

Synthèse et étude des propriétés complexantes de macrocycles à sous-unités hétérocycles.

Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques de complexes bimoléculaires ferrocéniques.