

Le Poromètre Fluide – Fluide : L'appareil capable de caractériser les pores des membranes jusqu'aux plus petits à 2 nm

Marie Andrée SIRVAIN

IFTS Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives
Rue Marcel Pagnol – 47510 Foulayronnes – France

1- Introduction

Les **membranes** poreuses, semi-perméables et jusqu'aux membranes denses sont très largement utilisées pour conduire la **Microfiltration**, l'**Ultrafiltration**, la **Nanofiltration**, l'**Osmose inverse**. Elles forment une « barrière » et assurent la rétention des solides, des colloïdes, des molécules à séparer du liquide initial soumis à une différence de pression dans le filtre ou le module.

Des **membranes** servent aussi à la **Séparation de Gaz** (perméation gazeuse), la **Pervaporation** (extraction d'un composé sous forme vapeur à travers une membrane sous pression réduite), la **Distillation sur Membrane** (transport de vapeur d'eau à travers une membrane microporeuse hydrophobe vers le compartiment externe sous vide où elle est condensée).

Les membranes ont une caractéristique commune qui qualifie le domaine de leur utilisation et le caractère plus ou moins calibré de la séparation : **la taille de leurs pores** qui s'exprime par plusieurs valeurs:

- **la distribution des tailles de pores,**
- **les dimensions du plus gros pore, du pore moyen et du plus petit pore.**

Cette caractéristique intrinsèque du **media neuf** peut aussi être suivie à divers moments de son usage pour étudier et apprécier son **vieillesse normal** ou **plus intense voire anormal** dans une application industrielle.

Elle est déterminée par **porométrie** en utilisant un **poromètre**.

Le principe de la mesure utilise l'interaction entre 2 fluides et la surface d'un solide (figure 1) définie par 2 grandeurs :

- Tension interfaciale γ (N/m)
- Angle de contact θ (°)

Les liquides mouillants remplissent naturellement les pores d'un milieu poreux où ils sont retenus par des forces capillaires en fonction de γ , θ et du diamètre du pore, D : plus le pore est petit, plus grande est la force capillaire. Ainsi, pour déplacer le liquide mouillant d'un pore de diamètre D , la pression appliquée ΔP doit être égale à:

$$\Delta P = \frac{4 \gamma \cos \theta}{D} \quad (\text{équation 1 : Loi de Jurin})$$

La pression ΔP est appliquée en utilisant soit un gaz, c'est le cas d'un **poromètre gaz-liquide**, soit un liquide non miscible, c'est le cas d'un **poromètre liquide-liquide**.

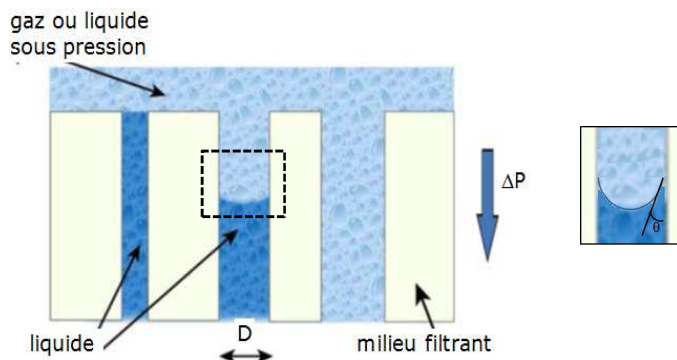


Figure 1 : Principe de la porométrie

(D : diamètre du pore, ΔP différence de pression appliquée, θ angle de contact qui tend vers zéro)

L'échantillon de membrane plane, tubulaire ou fibres creuses est soigneusement mouillé par le liquide mouillant choisi selon son angle de contact et sa tension interfaciale.

Un second liquide vient couvrir l'échantillon humide et saturé.

Une pression est appliquée par incréments sur le second liquide et le débit de ce liquide est mesuré avec précision.

Tant que la pression appliquée est inférieure à la pression capillaire dans le pore le plus grand, le débit à travers le support est nul. Lorsque cette pression augmente, un premier faible flux est détecté à travers la membrane qui correspond à la pression d'ouverture du plus gros pore, appelée le "point de bulle" de la membrane / module.

Tout en augmentant encore la pression pas à pas de manière répétable, le débit d'écoulement est enregistré, sa progression correspond à l'ouverture de pores de plus en plus petits dont les diamètres sont donnés par l'équation 1.

Lorsque tous les pores sont vidés, le débit de liquide devient proportionnel à la pression appliquée selon la loi de Darcy.

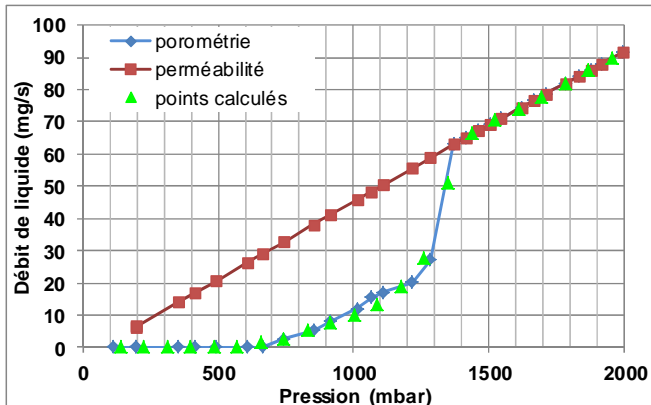


Figure 2 : Variation du débit avec la pression appliquée

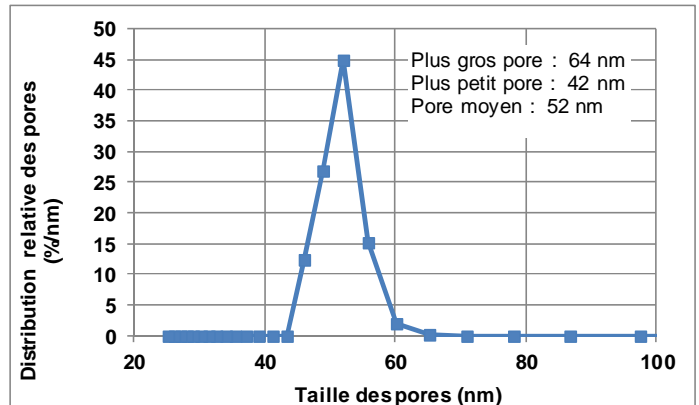


Figure 3 : Distribution de taille des pores déduite de la figure 2

2- Poromètre Liquide-Liquide

Les poromètres gaz-liquide sont largement utilisés pour caractériser en routine une grande variété de milieux poreux. Mais ils sont limités pour mesurer les distributions de taille des pores submicroniques et nanométriques.

En effet, la très haute pression nécessaire pour déplacer le liquide de mouillage contenu dans de petits pores, déforme forcément les milieux poreux. La distribution de taille des pores obtenue ne correspond pas à la réalité de l'échantillon de la membrane qualifiée.

Pour pallier cet inconvénient, et pour proposer aux fabricants de membranes, aux utilisateurs et aux chercheurs un moyen de mesure précis de la distribution de taille des pores réelle de leurs produits, IFTS, Centre de Ressources Technologiques, a conçu, construit et validé un nouvel équipement : le **Poromètre Liquide-Liquide**

Il utilise un couple de liquides mouillants, soigneusement choisis et spécifiques au matériau de la membrane à analyser. Ces 2 liquides ne sont pas miscibles, ont une tension interfaciale et un angle de contact avec le matériau membranaire faibles.

L'utilisation d'un liquide de faible tension interfaciale permet de déboucher des **pores très petits jusqu'à 2 nm** en utilisant des pressions qui restent basses ; elles sont compatibles avec la résistance mécanique de la membrane qui n'est pas déformée.

Cette technique permet la mesure de distribution de taille de pores des **membranes de toutes nature et forme et de la plupart des petits modules** utilisés depuis **le bas du domaine de l'ultrafiltration jusqu'à la microfiltration**. Elle couvre en particulier le domaine d'application des **membranes fibres creuses** ayant des pores de 10 à 200 nm.

Le **Poromètre IFTS** associe 3 ensembles (figure 4):

- le dispositif **Milieu filtrant**,
- le centre de mise en œuvre de la **Mesure**,
- le **Logiciel** sous Windows® via prise USB qui pilote le déroulement de la caractérisation et construit le rapport de mesure.

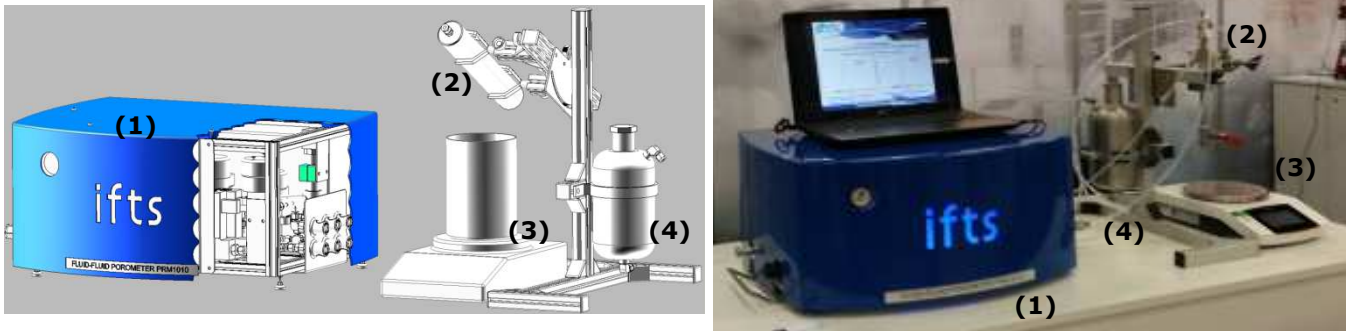


Figure 4 : Poromètre avec (1) Centre de gestion de la mesure, (2) Cellule de mesure pour membranes fibres creuses (d'autres cellules servent aux membranes planes ou tubulaires) (3) Pesée de fluide pour la mesure (4) Réservoir de fluide de mesure

3- Utilisation du Poromètre Liquide – Liquide

Les graphes ci-dessous présentent différents exemples de résultats de mesure pour plusieurs types de membranes.

3-1- Caractérisation des pores jusqu'à 2 nanomètres d'une membrane d'ultrafiltration pour la rétention des très petites molécules

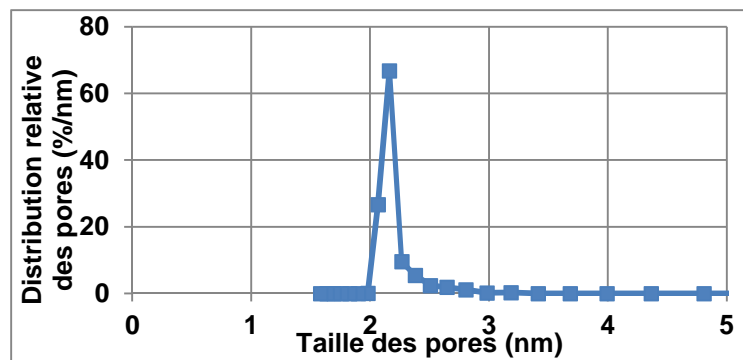


Figure 5 : Distribution des pores d'une membrane minérale

Une membrane minérale de seuil de coupure 3 kD, contenant aussi une couche active d'oxyde métallique est développée pour la rétention de très petites molécules (figure 5).

Le Porométrie Liquide-Liquide permet de caractériser **ses pores les plus fins jusqu'à 2 nm** (distribution des pores de 2 à 3 nm avec un pore moyen à 2.2 nm).

3-2- Caractérisation d'une membrane fibres creuses représentant la très grande majorité des membranes d'ultrafiltration

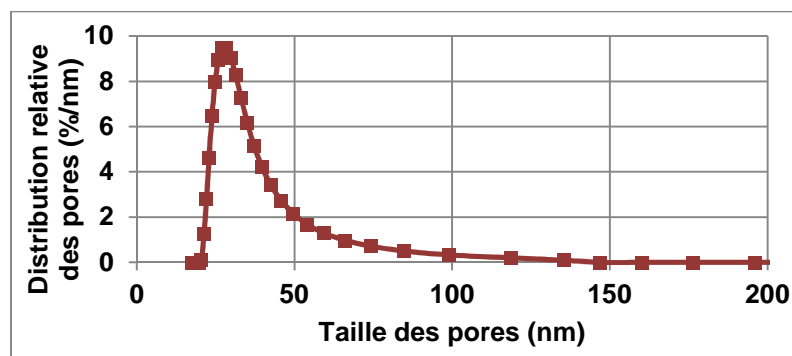


Figure 6 : Distribution des pores d'une membrane fibres creuses

Les membranes d'ultrafiltration les plus utilisées pour le traitement de l'eau sont des fibres creuses.

Une membrane organique hydrophile sous forme de fibres creuses active sur le haut du domaine de l'ultrafiltration est caractérisée par Porométrie Liquide-Liquide sans nécessiter de mise sous pression élevée (figure 6).

En Porométrie Liquide-Liquide, **la pression utilisée n'a pas atteint 2 bar, elle serait en théorie de 21 bar** pour conduire l'analyse par Porométrie Gaz-Liquide, soit une pression supérieure à celle que la fibre peut supporter.

Cette membrane dispose de pores de 20 à 150 nm (**pore moyen : 30 nm**) et a un seuil de coupure de 50 kDa.

3-3- Caractérisation d'une membrane d'ultrafiltration plane pour la rétention de molécules plus petites

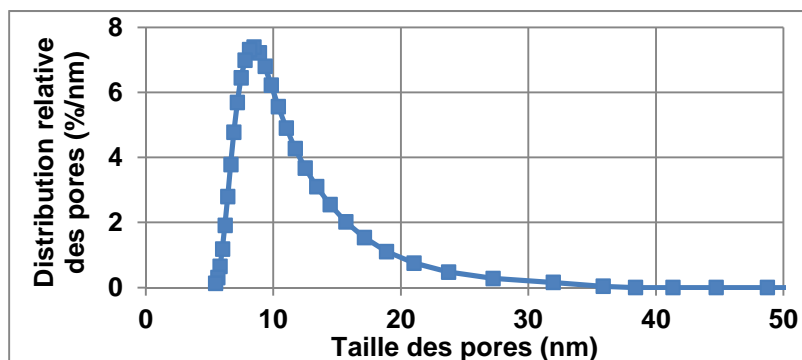


Figure 7 : Distribution des pores d'une membrane organique plane

Une membrane organique plane de seuil de coupure 10 kD révèle par Porométrie Liquide-Liquide, ses pores de 5 à 35 nm avec un **pore moyen de 8 nm** (figure 7).

4- Poromètre Fluide-Fluide soit Poromètre Liquide-Liquide et Poromètre Gaz-Liquide

Le **Poromètre Fluide-Fluide** développé par l'IFTS, dispose de **2 modes** de mesure **Liquide-Liquide** et **Gaz-Liquide** (tableau 1); il a le plus large champ d'application car il peut déterminer :

- la distribution des tailles des **pores submicroniques et nanométriques** des **membranes** de tous types jusqu'au plus petit pore à **2 nm** par **porométrie liquide - liquide**,
- la distribution des tailles des **pores microporeux** de **1 à 300 µm** de **milieux filtrants structurés** (non tissés, papiers, feutres, frittés...) par **porométrie gaz - liquide**.

Il y a **continuité de la mesure** de porométrie du mode Gaz-Liquide et Liquide-Liquide.

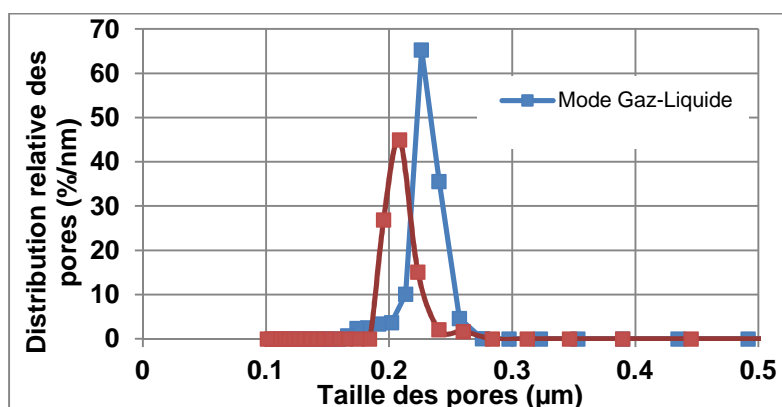


Figure 8 : Distribution des pores d'une membrane aux pores calibrés de 0.2 µm

Une membrane organique aux pores calibrés de diamètre 0.2 µm mesurés par MEB, microscopie électronique à balayage, est caractérisée à l'aide du Poromètre IFTS selon les 2 modes (figure 8).

La caractérisation en mode Liquide - Liquide suit bien celle en mode Gaz - Liquide ; une très faible différence de 10 % est observée entre les résultats de diamètres moyens : 0.23 µm (mode Gaz-Liquide) et 0.21 µm (mode Liquide-Liquide); cette différence rejoint la variation couramment rencontrée pour les tailles de pores mesurées sur plusieurs échantillons prélevés dans une même membrane.

5- Caractérisation de membranes ou de milieux filtrants de pores supérieurs à 0.1 µm par porométrie Gaz-Liquide

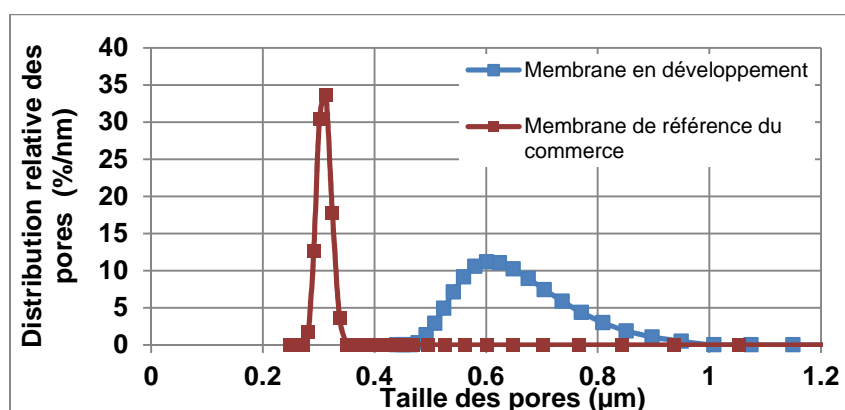


Figure 9 : Distribution des pores d'une membrane du commerce et d'une nouvelle membrane en développement

Des membranes planes microporeuses hydrophobes peuvent être caractérisées par Porométrie Gaz-Liquide (figure 9).

Une nouvelle membrane développée (electrospun membrane) est comparée à une membrane existante servant de référence pour l'application visée.

Tableau 1 : Caractéristiques du Poromètre IFTS pour chacun de ses modes de mesure

Caractéristiques du Poromètre IFTS	Mode Gaz - Liquide	Mode Liquide - Liquide
Milieux filtrants	non tissés de microfibres, de nanofibres, papiers, frittés, membranes planes, tubes, «electrospun»...	membranes planes, tubulaires, fibres creuses...
Taille de pores	de 300 à 1 microns	de 1.5 microns jusqu'à 2 nanomètres
Pression	0 à 10 bar (1 MPa, 150 psi) ± 0.1 %	
Débit	0 à 100 NL/min ±0.5%	0 à 2 kg/h ±0.5%
Durée de la mesure	10 min	20 min
Détermination	- du plus gros pore : point de bulle ou point de goutte - de la distribution des tailles des pores, - de la taille du plus petit pore	
Etalonnage des débitmètres et manomètres à l'aide de capteurs étalons raccordés COFRAC		

6- Conclusions

Le **Poromètre IFTS** et son mode de mesure **Liquide-Liquide** permet de caractériser :

- des membranes organiques ou minérales ayant des pores mêmes très petits jusqu'à 2 nm,
- des membranes de toutes formes planes ou tubulaires ou fibres creuses (les plus utilisées en ultrafiltration pour le domaine de l'eau) par le jeu de plusieurs cellules de mesure,
- des membranes de microfiltration, d'ultrafiltration jusqu'à son domaine le plus bas.

Avec son mode de mesure **Gaz-Liquide**, le **Poromètre IFTS** est un appareil **2 en 1** pour caractériser les membranes et les milieux filtrants structurés (non tissés, toiles, papiers, feutres, frittés...)

Il est utile pour le **contrôle «fin» en routine** de la production de membranes, sert à **caractériser de nouvelles membranes** fabriquées à partir de nouveaux matériaux ou par fonctionnalisation de surface d'autres membranes.

Il peut aussi servir au diagnostic de **l'état de membranes usagées**, lors de leur autopsie pour révéler des variations de la distribution des tailles de leurs pores.

Le **Poromètre IFTS** en particulier avec sa **fonction liquide – liquide**, est proposé **aux fabricants de tous types de membranes, aux chercheurs des Laboratoires de Recherche de l'Université, des Ecoles d'Ingénieurs et de l'Industrie**, leur permet des mesures jamais encore offertes, à relier à d'autres propriétés des membranes.

Pour recevoir notre fiche technique détaillée ou plus de renseignements, vous pouvez contacter **Marion DALEX** Dir. Commerciale IFTS marion.dalex@ifts-sls.com - Tel 33 5 53 95 83 94