



Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 15633

URL : www.sfgp.asso.fr/publications/collection-recents-progres-en-genie-des-procedes/liste-des-publications/?year=2014

To cite this version : Emin, Clélia and Gu, Yingying and Remigy, Jean-Christophe and Lahitte, Jean-Francois *Réacteur membranaire catalytique appliqué à la dépollution d'effluents*. (2014) Récents Progrès en Génie des Procédés (n° 105). pp. 1-6. ISSN 1775-335X

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Réacteur membranaire catalytique appliqué à la dépollution d'effluents

Clélia EMIN^{a,b}, Yingying GU^{a,b}, Jean-Christophe REMIGY^{a,b}, Jean-François LAHITTE^{*a,b}

a) Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, F-31062 Toulouse cedex 09, France

b) CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, F-31062 Toulouse cedex 09, France

Résumé

Si la filtration membranaire présente de hautes performances pour la rétention de virus ou de bactéries, elle s'avère limitée pour retenir de plus petites molécules. Il peut être alors nécessaire de les dégrader pendant la filtration. Ces travaux ont pour objectif le développement d'un réacteur membranaire catalytique permettant la dépollution d'effluents contaminés. Ce procédé est aussi développé en tant que réacteur membranaire catalytique pour la production de produits à fortes valeurs ajoutées dans l'industrie de la chimie fine.

Le choix des catalyseurs s'est porté sur les nanoparticules du groupe des métaux de transition (NPM). En raison de leurs grandes surfaces spécifiques, les NPM possèdent des propriétés physico-chimiques uniques, en particulier en matière de réactivité catalytique. Néanmoins, en raison de leur grande énergie de surface, les NPM ont tendance à s'agréger et perdent ainsi leurs performances. Il est alors important de maîtriser leur stabilité en évitant leurs agrégations.

Nous avons développé une stratégie visant à fonctionnaliser des membranes polymères afin de permettre la synthèse et le maintien des NPM sur ce support. Cette fonctionnalisation a été réalisée par polymérisation radicalaire photo-amorcée. Ce procédé nous a permis d'élaborer des membranes possédant en surface une couche de polymère plus ou moins dense. Nous avons alors pu incorporer des NPM de faible diamètre (4nm), dispersées de manière homogène, sans agrégation et maintenues dans la membrane lors du procédé de filtration.

Les performances catalytiques des membranes ont été évaluées pour différentes réactions comme la réaction modèle de la réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol en présence de borohydrure de sodium en mode contacteur membranaire traversé. Des taux de conversion proches de 100% ont pu être obtenus en un seul passage à travers la membrane pour des temps de séjour de l'ordre de la seconde à la dizaine de seconde.

Mots-clés : Réacteur membranaire, catalyse, nanoparticule

1. Introduction

En matière de procédé de séparation, la technologie membranaire est un procédé mature et largement appliqué et exploité dans l'industrie agroalimentaire ou dans la production ou le traitement de l'eau. De nouveaux domaines d'application ont vu le jour afin de répondre à de nouveaux défis sociétaux comme la chimie verte, la dégradation de micropolluants (Emin et al. 2014) ou la capture de CO₂ (Medina et al. 2012). Ces récents progrès demandent d'optimiser à la fois le matériau membranaire et les procédés mis en jeu en les couplant avec les innovations de domaines connexes comme la chimie, l'intensification des procédés ou les nanotechnologies. C'est dans cette optique que les membranes polymères catalytiques ont été développées en transposant les connaissances acquises en procédé de séparation vers le génie de la réaction (Emin et al. 2014). Nous avons ainsi associé dans ces travaux le couplage entre la filtration membranaire, la modification de surface par polymérisation radicalaire photo-amorcée et la catalyse à base de nanoparticules métalliques. Des précédents travaux ont démontré la validité du concept en démontrant que des conversions très importantes voire totales pouvaient être atteintes sur la réduction catalytique de la molécule de p-nitrophenol en p-aminophénol (Macanas et al. 2010). Dans ces travaux, la

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : lahitte@chimie.ups-tlse.fr

surface de membranes fibres creuses était modifiée par des polymères anioniques afin d'apporter des charges négatives à la surface dans le but de complexer les précurseurs métalliques cationiques de Pd. La réduction de ces sels permet d'obtenir le métal à l'état nanoparticulaire. Les charges de surface assuraient ensuite le maintien des nanoparticules à la surface de la membrane et évitaient leur agrégation afin de préserver leur activité catalytique. Les nanoparticules d'or ont elles aussi des propriétés catalytiques importantes. La méthode privilégiée pour obtenir des nanoparticules d'or de taille et de distribution contrôlée consiste à effectuer la synthèse des nanoparticules en solution en dehors de la membrane (*ex situ*) par réduction/stabilisation du chlorure aurique par des molécules de citrate. On obtient alors des nanoparticules dont la surface est chargée négativement. La couche de polymère hôte à la surface de la membrane doit alors être chargée positivement pour assurer leur maintien par interaction électrostatique. Ouyang et al.(2010) ont développé à cet effet une technique de dépôt de multicouches de polyélectrolytes à la surface de la membrane. Nous exposons dans cet article une technique alternative consistant à greffer par polymérisation radicalaire photo-amorcée un monomère cationique, le diallyldiméthylammonium chlorure (DADMAC). Nous montrons l'influence de la quantité de polymère greffée sur l'incorporation des nanoparticules d'or. Les membranes dont les nanoparticules sont intégrées sans agrégation, sont testées sur une réaction modèle, la réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol.

2. Matériel et méthodes

2.2 Fonctionnalisation par polymérisation radicalaire photo-amorcée (UV)

La membrane modifiée est une membrane commerciale MicroPES®2F en polyethersulfone de la société Membrana.

2.2.1 : Solution de greffage

La solution aqueuse de greffage comporte le monomère chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC) (65 % massique), un photo-amorceur, la 4-hydroxybenzophenone (4-BP) (0,1% massique) qui permet de garantir la création de radicaux en solution et un réticulant, le N, N'-méthylène-bis-acrylamide (MBAm) (5% massique) afin de former un réseau réticulé. Les différents composés ont été obtenus par le fournisseur Sigma-Aldrich.

2.2.2 : Montage pour modification de membranes planes

Le montage pour la modification de membranes planes se compose d'une lampe polychromatique TQ150 (Hanau Heraeus, Hg moyenne pression) ainsi que d'un support permettant le contrôle de la distance entre la surface irradiée et la lampe. Une enveloppe réfrigérante en verre ou en quartz permet de refroidir la lampe et de contrôler la gamme des UV reçue par la membrane. Dans un premier temps, la membrane préalablement rincée, est immergée dans la solution de greffage pour une durée minimale de 2 heures. Cette membrane est ensuite directement placée sous la lampe. La distance entre la surface modifiée et le rayonnement UV est gardée constante et égale à 10 cm. L'irradiation est opérée après environ 120 secondes de mise en chauffe, temps pour lequel la lampe atteint son régime permanent.

2.3 Synthèse des nanoparticules d'or

La synthèse de NP d'or est basée sur la méthode de Turkevich datant de 1951. Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, 100 ml d'une solution aqueuse d'acide tétrachloraurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) à 1 mmol L^{-1} sont portés à ébullition. Une fois l'ébullition atteinte, 10 ml d'une solution aqueuse bouillante de citrate trisodique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, Sigma-Aldrich) à $38,8 \text{ mmol L}^{-1}$ sont rajoutés. La solution devient bordeaux en 15 secondes. La chauffe et l'agitation sont maintenues durant 15 minutes puis le ballon est retiré de la chauffe et l'agitation est poursuivie pour 10 minutes supplémentaires. La solution est conservée à 4°C dans un flacon ambré. L'incorporation des NPM dans les membranes est ensuite réalisée par trempage ou filtration de la solution colloïdale.

La quantité d'or contenue dans les membranes et les filtrats a été mesurée par spectrométrie par torche plasma (ICP-OES, Ultima 2, Horoba Jobin Yvon).

2.4 Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface des membranes et la présence des nanoparticules ont été visualisées par microscope électronique à balayage (ESEM Quanta 250 FEG FEI).

2.5 Réaction catalytique

Les performances catalytiques des membranes sont évaluées sur la réaction modèle de réduction du p-nitrophénol en p-aminophénol par NaBH_4 (eq.1) en mode réacteur membranaire traversé (mode analogue à une filtration frontale).

La solution de p-nitrophénol ayant un pic d'absorption à 317 nm, la réaction est suivie par spectrométrie UV (Uvi Light XTD5 Secoman, Seli). Ce pic d'absorption est déplacé à 400 nm en raison de la formation de l'ion p-nitrophénolate en milieu alcalin. La disparition du pic à 400 nm s'accompagne de l'apparition du pic de l'aminophénol à 297 nm.

3. Résultats et discussion

3.1 Incorporation de NPM dans les membranes modifiées par photo-greffage

La table 1 présente les quantités d'or incorporées dans différentes membranes greffées par du poly(DADMAC). Nous avons montré dans un travail précédent concernant le greffage d'acide acrylique, que la masse de polymère greffé (accessible par dosage acido-basique ou complexation de bleu de toluidine) augmente avec l'énergie UV reçue. Nous n'avons pas pu établir expérimentalement cette relation de manière certaine avec la masse de PDADMAC car la quantification de polymère greffé s'est révélée délicate. Toutefois, le modèle développé par Goma-Bilongo et al.(2010) permet raisonnablement d'affirmer que la quantité de DADMAC croit elle aussi avec l'énergie UV reçue par la membrane. Ceci semble confirmé par l'aspect de la couche greffée visualisée au microscope électronique à balayage (MEB). Nous observons que la quantité d'or incorporée croit dans un premier temps avec l'énergie qui a été émise par la lampe UV. Il apparaît qu'après une fonctionnalisation correspondant à $31,5 \text{ J cm}^{-2}$, cette quantité diminue drastiquement.

Table 1 : Influence de la quantité d'énergie UV reçue par la membrane correspondant à une quantité de polymère greffé PDADMAC sur l'incorporation de NPM d'or

Membrane	Energie reçue par la membrane (J cm^{-2})	Quantité d'Or incorporée ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
PES / Au	0	1 ± 1
PESPDAD1 / Au	6,3	38 ± 1
PESPDAD2 / Au	10,5	112 ± 1
PESPDAD3 / Au	31,5	10 ± 1

Ce résultat a été confirmé par analyses microscopiques. La figure 1 présente la surface et la section externe d'une membrane vierge MicroPES[®]2F (a) et (d), greffée à une énergie de $10,5 \text{ J cm}^{-2}$ (b) et (e) et à une énergie de $31,5 \text{ J cm}^{-2}$ (c) et (f). Sur la membrane vierge, on note la présence de quelques particules adsorbées à la surface. Dans le cas d'un greffage modéré, les NPM sont dispersées dans la section greffée ainsi que sur la surface. Dans le cas d'une quantité de greffage importante visuellement caractérisée par le changement de morphologie de surface – présenté sur les images (c) et (f) – quelques NPM sont uniquement visibles. En présence d'une charge globale de surface trop importante, les NPM s'agrègent (changement de couleur de la membrane du rose au violet traduisant l'augmentation de la taille des NPM d'or) car elles se situent trop proches les unes des autres. La barrière énergétique de répulsion des particules est alors abaissée en annulant les forces de répulsion électrostatique correspondant à son potentiel Zeta. Ce phénomène bien connu est utilisé pour déstabiliser les suspensions colloïdales (ex : floculation).

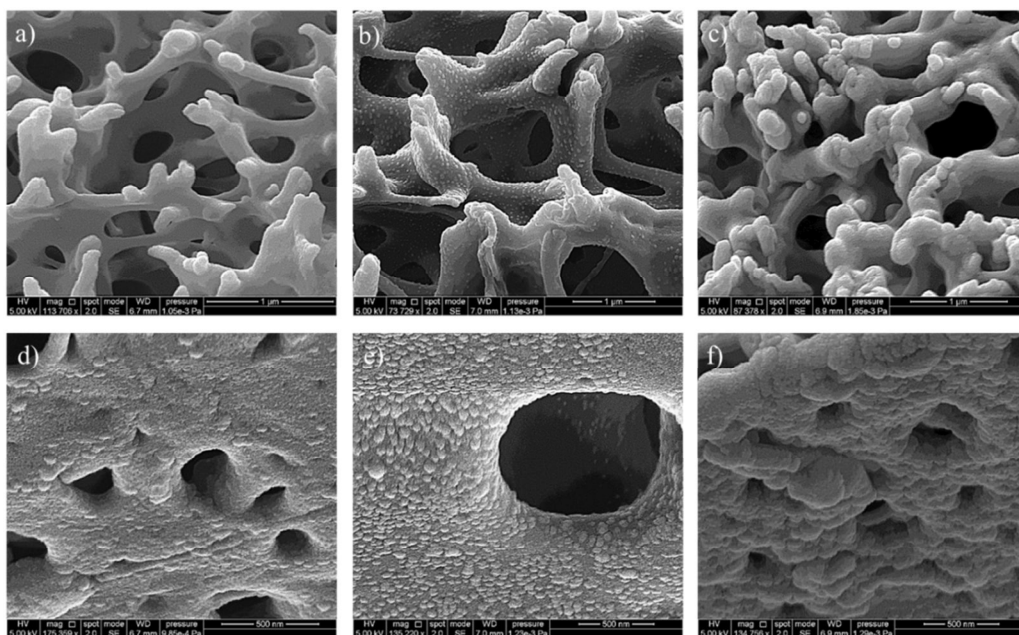
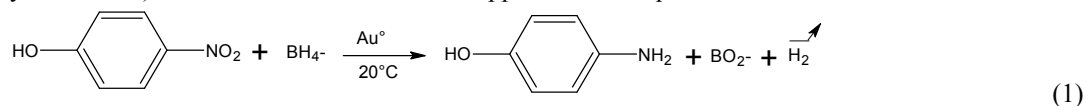


Figure 1 : Images MEB de la surface de membranes a) PES / Au, b) PESPDAD2 / Au, c) PESPDAD3 / Au, et de la section externe c) PES / Au, d) PESPDAD2 / Au, e) PESPDAD3 / Au

Il existe donc un optimum à trouver entre la quantité de greffons nécessaire à la complexation des nanoparticules et un seuil à ne pas dépasser pour éviter la déstabilisation de la solution d'or.

3.3 Système catalytique à base de NPM d'Or

Les membranes ont été testées sur la réduction d'une solution aqueuse de p-nitrophénol (NP) en p-aminophénol (AP) en présence de NaBH_4 , réaction modèle de dégradation de molécules organiques (Narayanan- 2011). La réaction de réduction est rappelée dans l'équation suivante :



Après s'être assuré que la membrane non fonctionnalisée ne retenait pas la molécule de NP, la conversion du NP a été évaluée sur des membranes greffées par le monomère DADMAC, contenant des NPM d'Or (cf. Figure2).

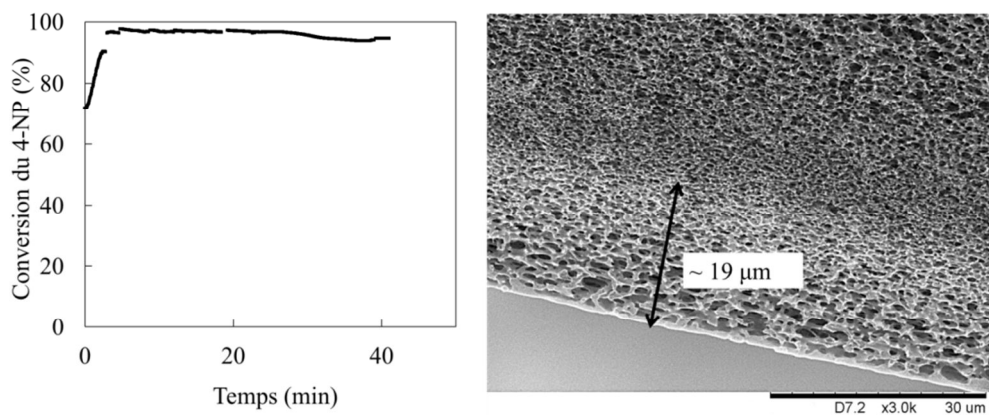


Figure 2 : Conversion du p-nitrophénol obtenue en présence d'une membrane plane greffée par du DADMAC ; PESPDAD1/ Au, $[p\text{-NP}] = 0,15 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NaBH}_4] = 14,8 \text{ mmol L}^{-1}$; Flux $33 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, $m_{\text{cat}} = 0,48 \text{ mg}$

Un temps d'activation des NPM est constaté sur les NPM d'or en système filtration. S. Wunder et al.(2011) suggèrent que le temps d'induction est relatif à la restructuration de la surface des NPM pour rendre le métal actif en tant que catalyseur pour des NPM de Pt et d'Au.

Nous observons que dans nos conditions expérimentales un taux de conversion supérieur à 95%. Ce résultat est en accord avec ceux que nous avons obtenus avec des membranes catalytiques chargées en nanoparticules de Pd (Emin et al. 2014). Ce taux de conversion, alors que le temps de résidence de la molécule dans la couche réactive de 19 μ m n'est que de 2,1 secondes, est très important. Il s'explique en considérant que les nanoparticules sont hautement concentrées et fixes dans un faible volume. Les réactifs étant en outre amenés par convection au contact du catalyseur, la réaction n'est quasiment plus contrôlée par l'étape de diffusion.

La réaction étant quasi-totale, la solution de perméat est exempte de nitrophénol. On obtient ainsi en sortie de procédé un produit pur sans nécessité d'extraire le réactif qui n'aurait pas réagi. La réaction et la purification sont donc réalisées en une seule et même étape. Les nanoparticules étant fixées dans le gel polymères, le problème de leur récupération ne se pose pas. La technologie membranaire permettra de faciliter le changement d'échelle en fonction de la quantité à traiter en ajustant la surface de membrane catalytique mise en jeu lors du traitement.

4. Conclusions

Les essais réalisés à partir du monomère cationique, le chlorure de diallyldiméthylammonium ont démontré que la fonctionnalisation par polymérisation photo-amorcée est adaptée à l'incorporation de nanoparticules métalliques par la méthode « *ex situ* » et des résultats comparables à une modification par dépôt de multicouches de polyélectrolytes sont observés. Nous avons cependant pu souligner une limitation de la modification : une charge surfacique trop importante conduit à l'agrégation des nanoparticules diminuant ainsi leur réactivité catalytique. Les réacteurs membranaires traversés ont montré une activité catalytique intéressante et quasiment instantanée : un taux de conversion proche de 100 % est obtenu après simple filtration au travers de la membrane pour un temps de séjour de 2,1s.

5. Références

- Emin C., Remigy J.-C., Lahitte J.-F., Influence of UV grafting conditions and gel formation on the loading and stabilization of palladium nanoparticles in photografted polyethersulfone membrane for catalytic reactions, J. Membr. Sci., (2014) 455, 55–63
- Goma Bilongo T., Remigy J.-C., Clifton M.J., Modification of hollow fibers by UV surface grafting, J. Membr. Sci.364 (2010) 304-308
- Macanás J., Ouyang L., Bruening M.L., Muñoz M., Remigy J.-C., Lahitte J.-F., Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles, Catal. Today, 156 (2010) 181–186
- Medina-Gonzalez, Y., Lasseguette, E., Rouch, J.-C., Remigy, J.-C., Improving PVDF Hollow Fiber Membranes for CO₂ Gas Capture. Sep. Sci. Technol. (2012), 47, 11, 1596-1605
- Narayanan K.B., Sakthivel N., Synthesis and characterization of nano-gold composite using Cyindrocladium floridanum and its heterogeneous catalysis in the degradation of 4-nitrophenol, J. Hazard. Mater., 189 (2011) 519-525
- Ouyang L., Dotzauer D.M., Hogg S.R., Macanás J., Lahitte J.-F., Bruening M.L., Catalytic hollow fiber membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes and metal nanoparticles, Catal. Today, 156 (2010) 100–106
- Wunder, S., Lu Y., Albrecht M., Ballauf M., Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction : Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring, ACS catal. 1 (2011) 908-916

Remerciements

Les auteurs remercient Sandrine Desclaux, Laure Latapie et Jean-Christophe Rouch pour leurs soutiens techniques et analytiques. Sont remerciés également le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche ainsi que l'Université Toulouse 3 pour leurs soutiens financier.

Catalytic membrane reactor applied to effluent purification

Abstract:

Membrane filtration shows high performance for virus or bacteria retention while its efficiency for retention of smaller molecules remains limited. Therefore, it may be necessary to degrade those small molecules during the filtration. Our objective is to develop a catalytic membrane reactor for the purification of contaminated effluents. This process is also developed as a catalytic membrane reactor for the production of high added value products in fine chemical industry.

The choice of catalysts is made among the nanoparticles of transition metals (MNP). Thanks to their high specific surface area, nanoparticles exhibit unique physico-chemical properties, especially in terms of catalytic reactivity. However, nanoparticles tend to aggregate due to their high surface energy, leading to a drop in the catalytic performance. Hence it is important to avoid the aggregation and to stabilize the nanoparticles.

We developed a strategy to functionalize a polymer membrane so as to realize the synthesis and immobilization of MNP on this support membrane. The functionalization was carried out via photo-initiated radical polymerization. This process has allowed us to prepare membranes with a polymer layer more or less dense on the surface. We were then able to incorporate MNP of small diameter (4 nm), which were homogeneously dispersed in the membrane without aggregation. The MNP were retained by the membrane during the filtration process.

The catalytic performance of the membrane was evaluated for various reactions such as reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol in the presence of sodium borohydride in cross-flow membrane configuration. Nearly 100% conversions were achieved after one single filtration through the membrane, with residence time varying from seconds to less than twenty seconds.

Key words : Membrane reactor, catalysis, nanoparticle