HAL
open science

Estimation des propriétés électriques/diélectriques et des performances de séparation d'ions métalliques de membranes d'ultrafiltration et/ou de nanofiltration

Anthony Efligenir

To cite this version:

Anthony Efligenir. Estimation des propriétés électriques/diélectriques et des performances de séparation d'ions métalliques de membranes d'ultrafiltration et/ou de nanofiltration. Génie chimique. Université de Franche-Comté, 2015. Français. NNT : 2015BESA2039 . tel-01662457

HAL Id: tel-01662457

https://theses.hal.science/tel-01662457v1

Submitted on 13 Dec 2017

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 : 2015072

THESE DE DOCTORAT

présentée à l'UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Franche-Comté

Spécialité Chimie

Estimation des propriétés électriques/électrocinétiques/diélectriques et des performances de séparation d'ions métalliques de membranes d'ultrafiltration et/ou de nanofiltration

Thèse soutenue par **Anthony Efligenir** le 22 octobre 2015.

Membres du jury :

Rapporteur	Patrick Dutournié	Professeur, Université de Haute-Alsace
Rapporteur	Anthony Szymczyk	Professeur, Université de Rennes 1
Examinateur	Sébastien Déon	Maître de Conférences HDR, Université de Franche-Comté
Examinateur	Patrick Fievet	Professeur, Université de Franche-Comté
Examinateur	Lionel Limousy	Maître de Conférences HDR, Université de Haute-Alsace
Examinateur	Maxime Pontié	Professeur, Université d'Angers

N° d'ordre : 2015072

THESE DE DOCTORAT

présentée à l'UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Franche-Comté

Spécialité Chimie

Estimation des propriétés électriques/électrocinétiques/diélectriques et des performances de séparation d'ions métalliques de membranes d'ultrafiltration et/ou de nanofiltration

Thèse soutenue par **Anthony Efligenir** le 22 octobre 2015.

Membres du jury :

Rapporteur	Patrick Dutournié	Professeur, Université de Haute-Alsace
Rapporteur	Anthony Szymczyk	Professeur, Université de Rennes 1
Examinateur	Sébastien Déon	Maître de Conférences HDR, Université de Franche-Comté
Examinateur	Patrick Fievet	Professeur, Université de Franche-Comté
Examinateur	Lionel Limousy	Maître de Conférences HDR, Université de Haute-Alsace
Examinateur	Maxime Pontié	Professeur, Université d'Angers

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance envers mes deux encadrants, Patrick Fievet et Sébastien Déon, respectivement Professeur et Maître de Conférences HDR à l'Université de Franche-Comté, pour l'attention et l'intérêt constants qu'ils ont portés à mon travail de recherche au cours de ces trois années. Je voudrais aussi les remercier pour le temps qu'ils m'ont consacré et la patience avec laquelle ils ont accompagné mon travail de thèse et la réalisation de ce manuscrit.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude à Messieurs les Professeurs Patrick Dutournié et Anthony Szymczyk pour avoir accepté de rapporter ce travail. Mes remerciements vont également aux autres membres du jury : Maxime Pontié, Professeur à l'Université d'Angers et Lionel Limousy, Maître de Conférences HDR à l'Université de Haute-Alsace qui ont accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe NCM pour leur aide et leur sympathie. Je souhaite aussi remercier Charles-Louis Azzopardi et Franck Chollet, respectivement doctorant et Professeur à l'Université de Franche-Comté (Institut Femto-St) pour leur aide précieuse ainsi que les membres du Franche-Comté Electronique Club (FCEC). Je souhaite aussi remercier Coline Druart (ingénieur d'études), Nadia Morin-Crini (ingénieur de recherches) et Grégorio Crini (ingénieur d'études HDR) de l'Institut Chrono-Environnement pour leur implication dans ce travail.

Mes derniers remerciements s'adressent à mes parents et à toute ma famille pour leurs encouragements qui ont constitué une aide précieuse.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Décontamination d'effluents contenant des ions métalliques par procédés membranaires 7

I. Généralité sur les procédés de filtration et interfaces membranaires 9

I.1. Membranes et procédés 9

I.1.1. Nature chimique 9

I.1.2. Origine de la charge 9

I.1.3. Porosité et structure 10

I.1.4. Géométries des modules membranaires 12

I.1.5. Mode de filtration 13

I.2. Grandeurs caractéristiques 14

I.2.1. Flux de perméation 14

I.2.2. Perméabilité hydraulique 15

I.2.3. Taux de rejet 15

I.3. Phénomènes limitant le transfert de matière 15

I.3.1.Le colmatage 16

I.3.2. La polarisation de concentration 17

II. Transfert de matière au travers d'une membrane de nanofiltration 20

II.1. Distribution des espèces aux interfaces 22

II.2. Transport dans la membrane 25

III. Etat de l'art 27

IV. Matériel et méthodes 30

IV.1. Membranes et solutions 30

IV.2. Essais de filtration 32

IV.2.1. Dispositif expérimental 32

IV.2.2. Protocoles expérimentaux 34

a) Conditionnement des membranes 34

b) Filtration des solutions 34

c) Méthode de variation de la vitesse 35

IV.3. Méthodes analytiques 36

IV.3.1. ICP-AES 36

IV.3.2. GC-MS/MS 37

VI.3.3. Tests écotoxicologiques 38

V. Article 1 40

Chapitre 2 : Caractérisation des propriétés électriques et diélectriques de membranes de NF par spectroscopie d'impédance électrochimique 45

I. Spectroscopie d'impédance électrochimique 47

I.1. Principe de mesure de l'impédance électrochimique 47

I.2. Circuits électriques simples 51

I.2.1. Résistance et CPE en parallèle 51

I.2.2. Circuits R//C en série 52

I.3. Modélisation du système étudié mercure/couche membranaire/mercure 53

II. Etat de l'art **58**
III. Matériel et méthodes **64**
III.1. Membranes et solutions 64
III.2. Mesures d'impédance 65
III.2.1. Dispositif expérimental 65
III.2.2. Protocoles expérimentaux 66
a) Conditionnement de la membrane 66
b) Dissolution de la couche support 66
c) Mesures d'impédance 67
III.2.3. Essais préliminaires 68
III.3. Méthodes de caractérisation 70
III.3.1. Spectroscopie Infra-Rouge 70
III.3.2. Microscopie électronique à balayage 71
III.3.3. Rétention d'un soluté neutre 72
IV. Article 2 ..... **74**

Chapitre 3 : Caractérisation électrocinétique tangentielle de fibres creuses **79**
I. Potentiel d'écoulement et courant d'écoulement **81**
I.1. Interface membrane-solution 82
I.1.1. Origine de la charge de surface 82
I.1.2. Modèle de la double couche électrique 83
a) Couche compacte 84
b) Couche diffuse 84
c) Potentiel zêta et point isoélectrique 85
I.2. Description des phénomènes de courant et de potentiel d'écoulement 87
I.3. Théorie électrocinétique tangentielle 90
II. Etat de l'art **93**
III. Matériel et méthodes **98**
III.1. Membranes et solutions 98
III.2. Mesures électrocinétiques et électriques 100
III.2.1. Dispositifs expérimentaux 100
a) Zêta-mètre 100
b) Impédancemètre 101
c) Cellule de mesure 102
III.2.2. Protocoles expérimentaux 103
a) Conditionnement des fibres 103
b) Mesures électrocinétiques et électriques 104
IV. Article 3 ..... **105**

Conclusion et perspectives **109**

Notations **119**

Références bibliographiques **129**

Liste des figures **141**

Liste des tableaux **145**

Annexe : Etablissement des relations électrocinétiques dans le cas d'un canal de géométrie cylindrique 149

Introduction générale

A la base des processus vitaux, les membranes semi-perméables sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses applications industrielles (dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, concentration de jus de fruits, adoucissement d'eaux souterraines ou de surface, déminéralisation des lactosérums, traitement d'effluents des industries du papier, du bois, de la teinture…, clarification-désinfection des eaux potables, concentration des protéines du lactosérum, concentration du lait, séparation d'émulsions eau-huile…), soit pour valoriser ou épurer les composants d'un mélange, soit pour contrôler sélectivement les échanges de matière entre des milieux différents. Développées à la fin des années 60, les techniques membranaires ont connu une croissance rapide et soutenue en raison notamment de la multiplication des domaines d'application et de l'émergence des besoins de protection de l'environnement (dépollution des effluents, procédés propres...). Ce développement continue de s'amplifier dû au renforcement des normes et des lois environnementales et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles offertes par les procédés à membranes. Parallèlement aux applications, des recherches de plus en plus poussées ont pour objet de mieux comprendre le fonctionnement des membranes, de mieux les caractériser, d'en créer de plus performantes ou plus spécifiques et aussi de mettre au point des procédés permettant d'accéder à de nouvelles applications.

Les procédés membranaires regroupent un nombre important de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de diverses forces de transfert (mécanique, électrique, chimique ou thermique). Les procédés de séparation en phase liquide utilisant une différence de pression comme force motrice sont dits "procédés baromembranaires" ou "mécano-membranaires". On en distingue quatre : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Les trois premiers procédés mettent en jeu des membranes possédant une structure poreuse tandis que les membranes d'OI sont des matériaux denses. Hormis les membranes de MF, les membranes d'UF, de NF et d'OI sont constituées d'une couche support macroporeuse épaisse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active très fine (régissant les propriétés de séparation). La MF est utilisée pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre du micromètre (cellules, levures, bactéries…), l'UF pour séparer des espèces dont la taille est comprise entre 100 et ~2 nm (protéines, peptides, virus…), la NF pour séparer des espèces de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels…). L'OI est généralement utilisée pour retenir la totalité des solutés, en particulier les sels. L'inconvénient de cette distinction très schématique des différents procédés baromembranaires est qu'elle renforce l'idée

préconçue qu'une membrane fonctionne comme un tamis, retenant les espèces de taille

supérieure à celles des pores et laissant passer les espèces de taille inférieure. En fait, il n'en est rien, notamment en UF et NF, où les espèces peuvent être retenues bien avant que leur taille soit comparable à celle des pores, dû à l'existence de mécanismes d'exclusion autre que stérique (exclusion liée aux tailles relatives des pores et des solutés). En effet, la plupart des membranes, organiques ou inorganiques, développent une charge électrique de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Dans le cas des membranes organiques, cette charge peut être due au caractère acide (fonctions carboxyliques, sulfoniques…) ou basique (fonctions amines) des groupes fonctionnels de surface et dans le cas des membranes céramiques par exemple, au caractère amphotère des fonctions hydroxyles présentes à la surface des oxydes métalliques constituant la membrane. Ainsi, lorsque les pores d'une membrane ont des dimensions du même ordre de grandeur que les distances d'action des forces électrostatiques, la sélectivité (ou pouvoir de séparation) d'une telle membrane vis-à-vis d'espèces chargées ne dépend plus seulement des effets stériques mais également des interactions d'origine électrostatique impliquant les forces coulombiennes et les phénomènes diélectriques.

Du fait de leurs propriétés spécifiques, les membranes nanoporeuses trouvent donc de nombreuses applications potentielles pour la suppression de micro-polluants issus de solutions contaminées telles que les effluents industriels. Dans le cas de la région Franche-Comté, l'élimination d'ions métalliques contenus dans les rejets de l'industrie du traitement de surface s'avère être un objectif primordial pour les années à venir. Cependant, au-delà de la teneur en métaux, la toxicité de l'effluent rejeté dans l'environnement est également un facteur essentiel pour définir la pertinence d'un procédé de traitement. Afin de déterminer la nocivité de solutions contaminées et l'efficacité de procédés de dépollution, de nombreux tests écotoxicologiques ont été développés ces dernières années, notamment en étudiant le comportement biologique d'organismes vivants lors d'un contact plus ou moins prolongé avec les contaminants ciblés. Dans ce cadre, la possibilité d'utiliser un procédé membranaire pour supprimer l'impact néfaste sur l'environnement de solutions synthétiques contenant divers ions métalliques, ainsi que d'un rejet industriel, a été examiné lors de cette thèse. Pour cela, les différentes solutions contaminées ont été filtrées par différentes membranes et l'efficacité du traitement a été estimée au travers du taux de rejet des différentes espèces métalliques et du gain environnemental obtenu sur l'éclosion d'œufs d'escargot et la mobilité de puces

d'eau. Evidemment, il s'avère que la complexité des effluents issus de l'industrie nécessite une étude approfondie de l'impact des divers polluants et surtout le développement d'outils permettant de comprendre les mécanismes physico-chimiques régissant la rétention des diverses espèces en solution.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la sélectivité des membranes d'UF et de NF (vis-à-vis de solutés chargés) n'est pas régie uniquement par des effets de taille mais aussi par des interactions d'origine électrostatique incluant les forces coulombiennes (dues à la charge de surface de la membrane) et, dans le cas des membranes de NF, des phénomènes d'exclusion diélectrique (dus aux différences de constante diélectrique entre la solution dans les nanopores, le matériau membranaire et la solution externe). Dès lors, la détermination de grandeurs représentatives de la charge de surface telles que le potentiel zêta (ou potentiel électrocinétique) et de la constante diélectrique de la solution confinée dans des nanopores constitue une étape essentielle pour la compréhension et la prévision des performances de filtration de telles membranes.

La NF est l'une des techniques membranaires les plus récentes. Même si ses applications industrielles sont de plus en plus importantes, la relative méconnaissance des phénomènes de transport à l'échelle nanoscopique limite son développement. L'intégration de la NF au sein d'un procédé industriel passe donc souvent par une série longue d'essais à cause de la difficulté de prévoir l'efficacité de cette technique en fonction du choix de la membrane et des conditions opératoires. Il est donc évident qu'une meilleure compréhension des mécanismes de transfert en NF favoriserait l'essor de cette technique en industrie. C'est pourquoi les recherches visant à relier les caractéristiques d'un nanofiltre à ses propriétés de transfert et à mettre au point des outils fiables de modélisation du transport se sont intensifiées au cours des deux dernières décennies. Les derniers modèles développés considèrent trois types d'interaction : l'exclusion stérique, l'exclusion de Donnan et les effets diélectriques comprenant les effets de Born (provenant de l'écart entre les constantes diélectriques de la solution externe et de celle dans les nanopores) et/ou les forces images (induites par la différence entre la constante diélectrique du matériau membranaire et celle de la solution dans les nanopores). Ces modèles reposent sur un certain nombre de paramètres d'ajustement dont la constante diélectrique dans les nanopores de la couche active. Or, la détermination expérimentale de ce paramètre par une méthode indépendante du taux de rejet s'avère nécessaire d'une part, pour confirmer l'existence de mécanismes d'exclusion diélectrique en NF et d'autre part, pour pouvoir évaluer les qualités prédictives des modèles en termes de

taux de rejet. Toutefois, la structure multicouche des membranes de NF rend la détermination de cette grandeur extrêmement difficile.

Pour contourner ce problème, il a donc été décidé d'isoler la couche active d'une membrane de NF en procédant à une dissolution sélective de sa couche support. Le choix de la spectroscopie d'impédance électrochimique s'est tout naturellement imposé pour déterminer les propriétés diélectriques de cette couche. D'autre part, afin de s'affranchir de la réponse des solutions adjacentes à la couche active, les mesures d'impédance ont été effectuées sur un système mercure/couche active/mercure (le mercure servant d'électrodes de mesure). Les expériences ont été menées avec une membrane de polyamide (Desal DK) et différentes solutions électrolytiques afin d'étudier l'influence de la charge et de la taille des ions sur la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores.

La structure asymétrique/composite des membranes de NF et de basse UF (ainsi que leur caractère sélectif vis-à-vis des ions) constitue également un obstacle à l'utilisation des méthodes électrocinétiques transversales (telles que le potentiel d'écoulement) habituellement mises en œuvre pour déterminer le potentiel zêta de la couche active. Pour contourner ce problème, une technique de caractérisation basée sur la mesure du potentiel ou du courant d'écoulement tangentiellement à la couche active a été développée depuis une dizaine d'années. Jusqu'à présent, la technique tangentielle a été principalement appliquée à la caractérisation de membranes planes. Dans ce travail, elle est transposée à l'étude d'une géométrie tubulaire (fibres creuses) et il est démontré qu'elle peut être utilisée même dans le cas d'un écoulement turbulent et que le type de cellule utilisée (fibres immergées dans une solution ou noyées dans un gel isolant) influence fortement les mesures. Afin de pouvoir évaluer la contribution du corps poreux des fibres au courant d'écoulement, les expériences ont été menées avec des fibres creuses de différentes sections de lumière (canal) mais de même section de corps poreux.

Le mémoire comprend trois chapitres dont le premier est consacré à l'étude de la décontamination des eaux de rejet d'une industrie du traitement de surface et de solutions synthétiques contenant les mêmes ions métalliques par procédés membranaires d'UF, de NF et d'OI. Le deuxième chapitre est dédié à la caractérisation des propriétés diélectriques de membranes de NF par spectroscopie d'impédance électrochimique alors que le troisième chapitre aborde le problème de la caractérisation électrocinétique tangentielle de fibres creuses d'UF.

Chapitre 1 : Décontamination d'effluents contenant des ions métalliques par procédés membranaires

I. Généralité sur les procédés de filtration et interfaces membranaires

I.1. Membranes et procédés

Une membrane peut être assimilée à une barrière sélective de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres qui, sous l'effet d'une force motrice, va permettre ou non le passage des espèces. Dans des conditions opératoires adéquates, celle-ci peut permettre de purifier, concentrer ou fractionner une solution, selon l'application visée. Le choix d'une membrane pour une application donnée se fait donc selon plusieurs critères (matériau, structure, géométrie,…) qui sont détaillés dans la suite de ce chapitre.

I.1.1. Nature chimique

Du fait de sa nature et de ses caractéristiques, le matériau confère à la membrane des propriétés spécifiques adaptées aux solutions à traiter. Les membranes utilisées dans les procédés de filtration peuvent être de nature organique ou inorganique. Les membranes organiques sont fabriquées à partir de polymères organiques, tels que le polyamide, le polyethersulfone ou le polysulfone, ce qui leur confère une grande adaptabilité aux différentes applications. Elles représentent par ailleurs la majeure partie des membranes utilisées dans l'industrie car leur faible coût de fabrication leur permet de mieux se positionner par rapport aux industriels. Les membranes inorganiques sont, quant à elles, constituées de matériaux minéraux, principalement céramiques tels que l'alumine, le dioxyde de titane, la zircone. Ces dernières présentent une résistance mécanique, chimique et thermique beaucoup plus importante que ces homologues organiques ce qui leur permet d'être utilisées dans des conditions extrêmes. Malgré un coût de production supérieur, les membranes céramiques ont su trouver leur place dans le paysage industriel car leurs propriétés ont permis d'envisager de nouvelles applications plus spécifiques aux procédés membranaires.

I.1.2. Origine de la charge

Les membranes, qu'elles soient organiques ou minérales, se chargent en surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Cette charge peut être due au caractère acide ou basique des groupements de surface (groupes amines, carboxyliques ou sulfonique par exemple) des membranes organiques ou aux propriétés amphotères des fonctions hydroxyle à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques (Figure I- 1). Il est évident que la nature du matériau membranaire

ainsi que les propriétés chimiques des solutions en contact avec ce dernier (pH, concentration) influent fortement sur la charge de la membrane. Il est important de noter que l'adsorption spécifique d'espèces chargées à la surface peut également fortement modifier les propriétés de charge du matériau et même en inverser le signe en cas de très forte affinité avec le matériau.

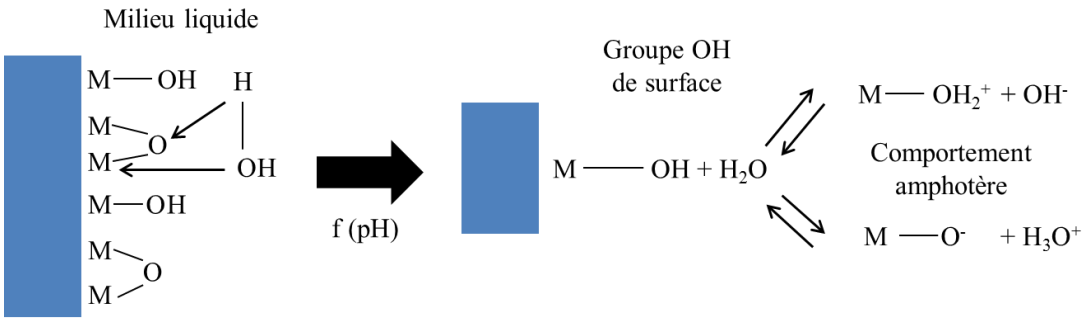

Figure I- 1 : Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur [les cahiers du CFM, 2000].

I.1.3. Porosité et structure

Un pore est défini comme un canal microscopique au sein d'une matière solide compacte. Dans le cas des membranes organiques, la porosité résulte de l'espace vide laissé entre les chaines de polymère, alors qu'elle correspond à l'interstice entre plusieurs grains pour les membranes céramiques. Bien que certaines membranes possèdent des pores droits de géométrie bien définie (obtenus notamment par bombardement ionique), la majorité des membranes possèdent des pores tortueux et interconnectés. Pour des diamètres de pores supérieurs au nanomètre, les membranes sont considérées poreuses et leurs pores peuvent être classés en trois catégories différentes selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm
- les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm
- les macropores de diamètre supérieurs à 50 nm

Les membranes poreuses sont, elles aussi, classées en différentes catégories selon la taille de leurs pores et les espèces qu'elles peuvent retenir :

- La microfiltration (MF) présente des pores entre 0,1 et 10 µm et est principalement utilisée pour éliminer des bactéries ou des particules.
- L'ultrafiltration (UF) peut permettre de séparer des colloïdes, des virus ou des protéines grâce à des pores dont la taille varie de 2 à 100 nm.

- La nanofiltration (NF) est constituée de pores de taille proche du nanomètre (entre 0,8 et 2 nm) ce qui lui permet de séparer des molécules de très faible poids moléculaire ou des ions.

A l'inverse, lorsque l'espace entre les constituants d'une matrice est de l'ordre de taille d'un ion solvaté, la membrane ne possède pas de porosité libre (gonflement par le solvant) et on parle de membranes denses (osmose inverse (OI)).

La Figure I- 2 présente les différents types de soluté qui peuvent être retenus par une membrane en fonction de la taille de pore des différentes membranes.

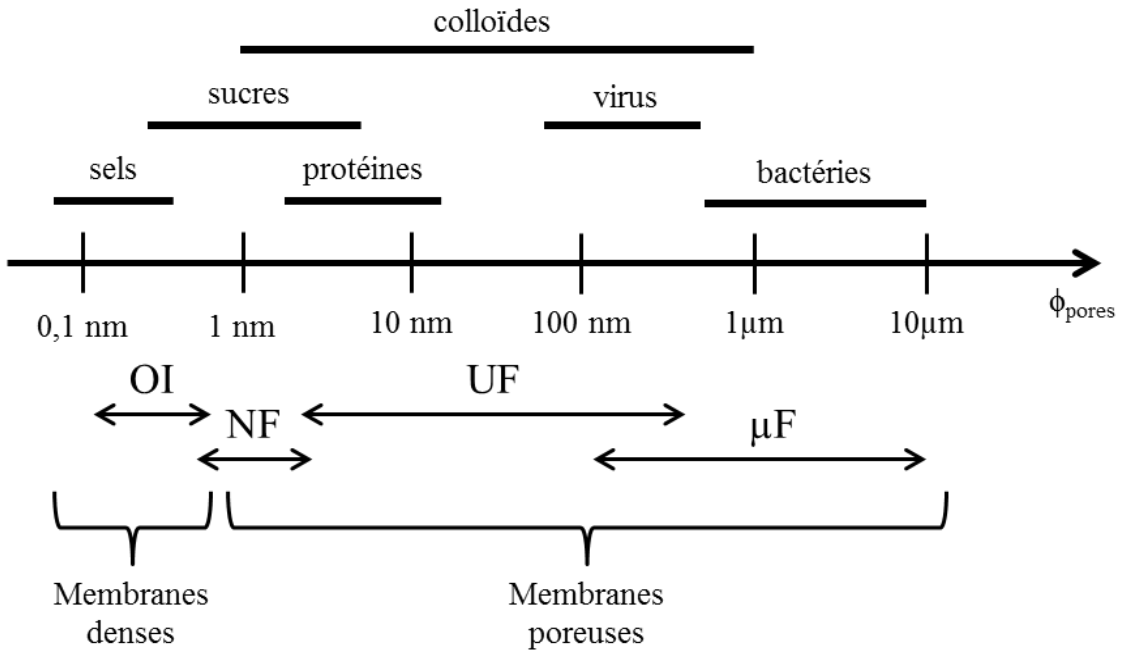

Figure I- 2 : Solutés pouvant être retenus par une membrane en fonction de la taille de pore.

Les membranes peuvent également être classées selon leur structure. Dans le cas des membranes dites symétriques, un seul matériau de même porosité est utilisé sur toute l'épaisseur de la membrane. A l'inverse, les membranes asymétriques possèdent une porosité qui varie en fonction de l'épaisseur. Une membrane de ce type peut également être constituée de plusieurs couches de matériaux différents et on parle, dans ce cas, de membranes composites. La majorité des membranes sont des membranes composites. En effet, cette structure permet d'obtenir des flux de perméation plus élevés car la couche qui contrôle la séparation est plus fine que dans le cas d'une structure symétrique. Dans le cas des structures asymétriques et composites (plusieurs couches), la structure est généralement composée d'une première couche macroporeuse constituée d'un matériau tissé assurant la résistance

mécanique de la membrane, d'une couche support constituée de macro ou mésopores et permettant d'établir le lien entre le matériau tissé et la couche active qui est constituée de micropores et permet la sélectivité (Figure I- 3).

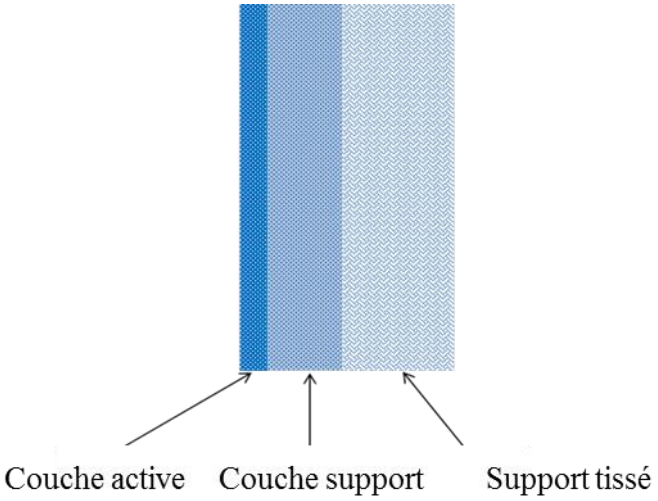

Figure I- 3 : Schéma d'une membrane asymétrique de type composite.

I.1.4. Géométries des modules membranaires

Les modules de filtration existent sous plusieurs formes. Leur conception doit être adaptée à la membrane et au milieu traité afin de permettre une circulation maximale de la solution tout en minimisant la taille de l'installation. On dénombre quatre configurations différentes :

- Le module plan : c'est la géométrie la plus simple, la membrane se présente sous forme d'une feuille sur laquelle circule la solution. Ce système est peu coûteux mais réservé aux petits volumes car la surface filtrante est faible pour un encombrement maximal.

- Le module spiralé : une membrane plane est enroulée autour du support poreux permettant la récupération du perméat. Cette géométrie permet d'obtenir des surfaces filtrantes beaucoup plus importantes que le module plan mais avec un minimum d'encombrement.

- Le module tubulaire : dans cette configuration, la membrane se présente sous la forme d'un tube à un ou plusieurs canaux dont le diamètre peut aller de 1 mm pour les multicanaux à 18 mm pour les monocanaux.

- Les fibres creuses : les fibres sont des tubes auto-supportés de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre dont la paroi interne ou externe constitue la couche active de la membrane. Elles sont alignées parallèlement dans un cartouche récupérateur de perméat (mode peau interne) ou de rétentat (mode peau externe). Ce type de module représente le meilleur rapport surface filtrante sur volume mais il présente l'inconvénient de ne pouvoir être utilisé pour les solutions à viscosité élevée du fait de leur faible diamètre.

I.1.5. Mode de filtration

Deux types de fonctionnement sont envisageables pour les opérations de filtration comme le décrit la Figure I- 4. En mode frontal, la solution circule perpendiculairement à la surface et les espèces filtrées s'accumulent fortement à la surface de la membrane, ce qui entraine une chute du flux de perméation. Ce mode de filtration est économique car toute la solution traverse la membrane mais il est contraignant car il entraine un colmatage important. Dans le cas d'une circulation tangentielle, la solution circule parallèlement à la surface de la membrane ce qui permet de réduire l'accumulation à la surface de la membrane. Ce mode permet d'obtenir des flux de perméation plus importants mais il nécessite l'utilisation d'une pompe de circulation, ce qui représente un coût d'investissement et une consommation énergétique plus conséquents que le mode frontal.

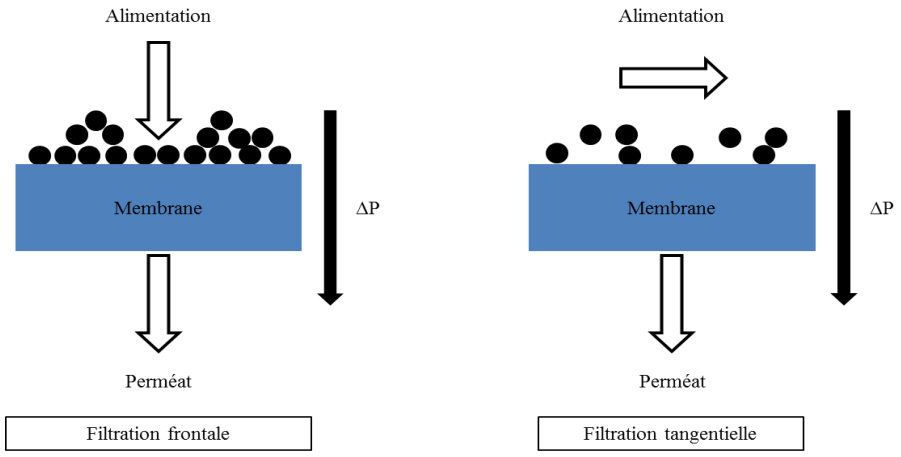

Figure I- 4 : Schéma représentant les deux modes de filtration.

I.2. Grandeurs caractéristiques

I.2.1. Flux de perméation

La densité de flux de perméation d'une membrane est une grandeur spécifique qui représente le débit de solution traversant la membrane par unité de surface et il s'exprime en $m^3\ s^{-1}\ m^{-2}$. Lors de la filtration d'un solvant pur, l'expression de la densité de flux de perméation J_v est donnée par la relation de Darcy :

$$J_v = J_w = \frac{\Delta P}{R_m \eta} = L_p \Delta P \qquad \text{(I- 1)}$$

où J_w le flux d'un solvant pur, ΔP la pression transmembranaire, η la viscosité dynamique du fluide, R_m est la résistance de la membrane au transfert et L_p sa perméabilité hydraulique.

Dans le cas de la rétention d'un ou plusieurs solutés, la différence de concentration de part et d'autre de la membrane induit une différence de pression osmotique $\Delta\pi$ qui s'oppose à la pression appliquée. Pour une pression donnée, le flux de perméat obtenu est donc plus faible que celui du solvant pur et tend vers une valeur limite comme le montre la Figure I- 5.

L'expression de la densité de flux de perméation dans le cas de la NF devient :

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) = \frac{(\Delta P - \Delta\pi)}{\eta R_m} \qquad \text{(I- 2)}$$

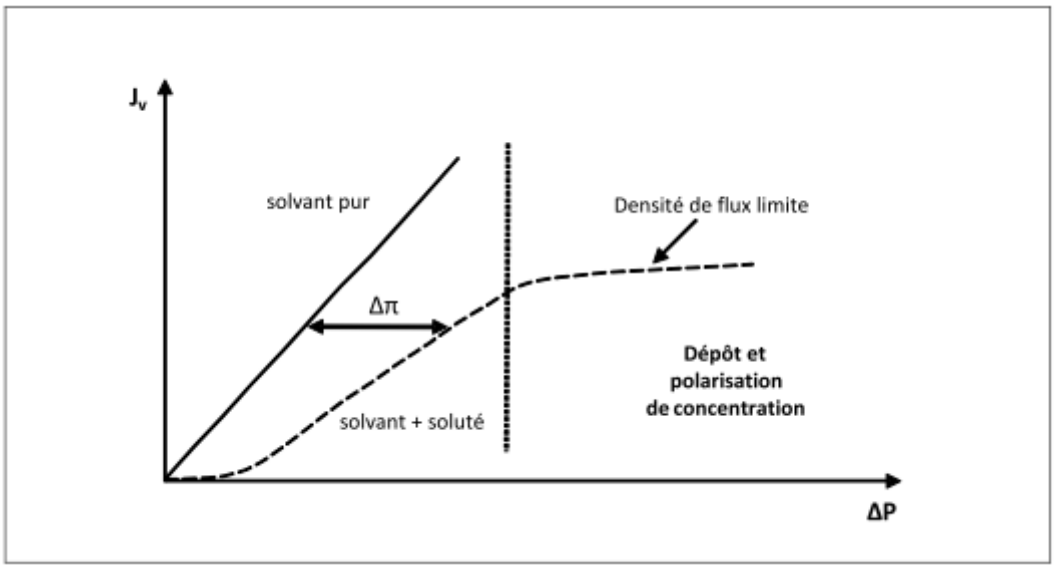

Figure I- 5 : Courbe illustrant le phénomène de pression osmotique sur le flux de perméation.

I.2.2. Perméabilité hydraulique

La perméabilité hydraulique (L_p) représente la densité de flux volumique de perméat par unité de pression. Cette grandeur s'exprime en (m^3 s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}), elle est déterminée pour une température donnée car la viscosité du fluide intervient dans son expression. En considérant les pores de la membrane comme cylindriques et non interconnectés, sa perméabilité peut être reliée à ses caractéristiques structurales par l'équation d'Hagen-Poiseuille :

$$L_p = \frac{r_p^2}{8\eta(\Delta x/A_k)} \qquad \text{(I- 3)}$$

où r_p représente le rayon de pore moyen, $\Delta x/A_k$ le rapport épaisseur/porosité de la membrane.

I.2.3. Taux de rejet

Le taux de rejet décrit la capacité d'une membrane à plus ou moins retenir une espèce en solution. Deux taux de rejet peuvent être définis :

- Le taux de rejet observé ($R_{i,obs}$), qui est déterminé expérimentalement à partir des concentrations d'une espèce i dans le perméat ($c_{i,p}$) et dans l'alimentation ($c_{i,f}$) :

$$R_{i,obs} = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,f}} \qquad \text{(I- 4)}$$

- Le taux de rejet réel ($R_{i,int}$) est, quant à lui, calculé théoriquement à partir des concentrations de l'espèce à la paroi de la membrane ($c_{i,w}$) et dans le perméat ($c_{i,p}$) :

$$R_{i,int} = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,w}} \qquad \text{(I- 5)}$$

Le taux de rejet réel est une donnée intrinsèque des performances réelles de séparation de la membrane vis-à-vis d'un soluté indépendamment des conditions hydrodynamiques. Celui-ci peut être calculé à partir des mesures des taux de rejet observés connaissant les conditions hydrodynamiques dans le système.

I.3. Phénomènes limitant le transfert de matière

Il existe deux principaux phénomènes qui conduisent à une diminution des performances d'un procédé membranaire, aussi bien en termes de flux que de rétention.

I.3.1.Le colmatage

Le colmatage est un phénomène d'accumulation de soluté se produisant à la surface de la membrane ou à l'intérieur des pores qui engendre une diminution de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane au cours du temps. La diminution de perméabilité de la membrane colmatée peut cependant être décrite par un coefficient R_c, représentant la résistance engendré par le colmatage. La densité de flux de perméation devient donc :

$$J_v = \frac{(\Delta P - \Delta \Pi)}{\eta(R_m + R_c)} \qquad \text{(I- 6)}$$

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores. On distingue en général les différents types de colmatage suivants (Figure I- 6) :

- Par formation d'un gâteau (Figure I-6 a) : il s'agit d'un empilement de particules à la surface de la membrane. Ce type de colmatage par dépôt en surface est en général réversible, c'est-à-dire qu'il peut être éliminé in situ par différents moyens mécaniques tels qu'un rinçage à l'eau, l'injection de bulles d'air au voisinage de la membrane (aération) ou l'application de séquences périodiques de rétro-lavage.

- Par adsorption (Figure I-6 b) : l'adsorption est un phénomène irréversible dû aux interactions physico-chimiques entre le soluté et la membrane. Elle se traduit par la formation d'une ou de plusieurs couches moléculaires à la surface de la membrane et / ou à l'intérieur des pores. Il s'agit d'un type de colmatage irréversible, c'est-à-dire que son élimination nécessite un lavage chimique adapté. Selon la nature de l'espèce responsable du colmatage, différentes solutions de nettoyage sont utilisées. Les solutions alcalines (soude ou potasse) permettent d'éliminer les espèces organiques tandis que les solutions acides agissent principalement sur les espèces minérales.

- Par blocage des pores (Figure I-6 c) : il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles de la membrane. Ce type de colmatage n'est pas toujours réversible. D'une manière générale, des particules bloquantes plus grosses que les pores sont plus faciles à éliminer mécaniquement que des particules dont la taille est voisine de celle des pores.

- Par bouchage des pores (Figure I-6 d) : si la taille des particules est suffisamment faible par rapport à celles des pores, celles-ci vont rentrer à l'intérieur des pores et le boucher progressivement. Le colmatage par bouchage de pores est en général irréversible.

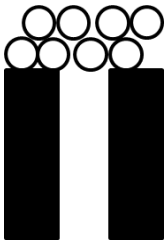

Figure I-6 a

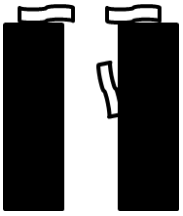

Figure I-6 b

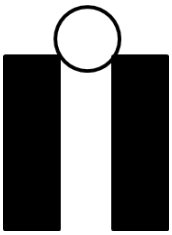

Figure I-6 c

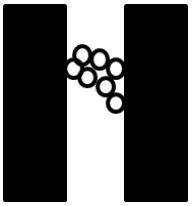

Figure I-6 d

Figure I- 6 : Représentation schématique des quatre types de colmatage.

I.3.2. La polarisation de concentration

Sous l'action d'un gradient de pression transmembranaire, le soluté et le solvant sont entraînés par convection à la surface de la membrane. Les solutés, partiellement ou totalement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci provoquant une augmentation de concentration aux abords de la membrane. Cette accumulation crée un phénomène de rétro-diffusion du soluté qui tend à équilibrer les concentrations. A l'état stationnaire un profil de concentration s'établit depuis la paroi sur une épaisseur δ (couche de polarisation). Le flux de soluté traversant la membrane (J_s) est alors la résultante de la contribution convective (J_s^{conv}) et diffusive (J_s^{diff}) comme le montre la Figure I- 7.

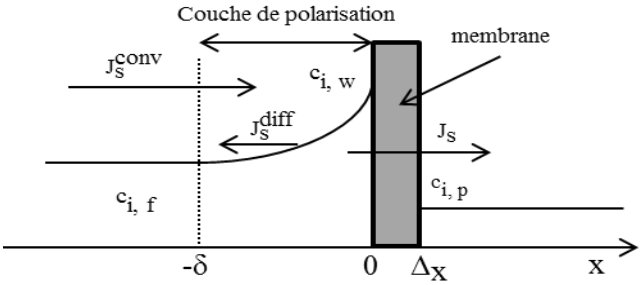

Figure I- 7 : Phénomène d'établissement de la couche de polarisation de concentration.

A partir d'un bilan de matière sur l'épaisseur de la couche de polarisation, le flux de soluté transféré à travers la membrane ($J_s = J_v\ C_{i,p}$) peut s'écrire de la façon suivante pour un soluté neutre [Blatt et al., 1970] :

$$J_s = J_v c_i(x) - D_{i,\infty} \frac{dc_i(x)}{dx} = J_v c_{i,p} \qquad \text{(I- 7)}$$

où $C_i(x)$ est la concentration du soluté à une abscisse x dans la couche de polarisation et $D_{i,\infty}$ représente le coefficient de diffusion de l'espèce i à dilution infinie. L'intégration de l'équation (I-7) en tenant compte des conditions limites : $C_i(x) = c_{i,w}$ pour $x = 0$ et $C_i(x) = c_{i,f}$ pour $x = -\delta$ permet d'obtenir le modèle du film :

$$J_V = k\ ln(\frac{c_{i,w} - c_{i,p}}{c_{i,f} - c_{i,p}}) \qquad \text{(I- 8)}$$

où k désigne le coefficient de transfert dans la couche de polarisation qui dépend des conditions hydrodynamiques du système et des propriétés physico-chimiques de la solution ($k = \frac{D_{i,\infty}}{\delta}$).

L'introduction des équations de taux de rejet observé et intrinsèque (relations (I-4) et (I-5) dans l'équation (I-8) permet d'obtenir :

$$ln\left(\frac{1 - R_{i,obs}}{R_{i,obs}}\right) = ln\left(\frac{1 - R_{i,int}}{R_{i,int}}\right) + \frac{J_v}{k} \qquad \text{(I- 9)}$$

Le rapport $\frac{J_v}{k}$ équivaut au nombre de Peclet (Pe) qui est un nombre adimensionnel exprimant le rapport entre le flux de convection et le flux de diffusion à l'intérieur de la couche de polarisation.

Si $Pe >> 1$: la convection est prépondérante dans la couche de polarisation, la polarisation de concentration est favorisée et la rétention diminue.

Si $Pe << 1$: la diffusion diminue considérablement l'augmentation de concentration à la membrane et la polarisation de concentration est négligeable.

Le coefficient de transfert k dans l'équation I-9 peut être estimé à partir de la définition du nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{k d_h}{D_{i,\infty}} \qquad \text{(I- 10)}$$

où d_h désigne le diamètre hydraulique lié à la géométrie du module.

k peut ensuite être relié aux grandeurs caractéristiques du système par une relation du type :

$$Sh = aRe^{b}Sc^{c} \quad \text{(I- 11)}$$

où Re et Sc sont le nombre de Reynolds caractérisant le régime d'écoulement et le nombre de Schmidt, respectivement définis par :

$$Re = \frac{\rho V_t d_h}{\eta} \quad \text{(I- 12)}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_{i,\infty}} \quad \text{(I- 13)}$$

où V_t représente la vitesse de circulation de la solution d'alimentation et ρ sa masse volumique.

Les valeurs des coefficients a, b et c dans l'équation I-11 dépendent des conditions hydrodynamiques, et leur valeur peut être déterminée à partir de relations empiriques dont les plus utilisées sont répertoriées par Van den Berg et ses collaborateurs [Van den Berg et al., 1989].

- Pour des conditions d'écoulement laminaire ($Re < 2000$) et L^* la longueur d'établissement ($L^* = 0{,}029\ d_h\ Re$)

$$L < L^* \quad Sh = 0{,}664Re^{0{,}5}Sc^{0{,}33}\left(\frac{d_h}{L}\right)^{0{,}33} \text{ (Grober)} \quad \text{(I-14 a)}$$

$$L > L^* \quad Sh = 1{,}86Re^{0{,}33}Sc^{0{,}33}\left(\frac{d_h}{L}\right)^{0{,}33} \text{ (Graetz-Leveque)} \quad \text{(I-14 b)}$$

- Pour des conditions d'écoulement turbulent (Re > 2000-4000)

$$Sc < 1 \quad Sh = 0{,}023Re^{0{,}8}Sc^{0{,}33} \text{ (Dittus-Boelter)} \quad \text{(I-14 c)}$$

$$1 \leq Sc \leq 1000 \quad Sh = 0{,}023Re^{0{,}875}Sc^{0{,}25} \text{ (Deissler)} \quad \text{(I-14 d)}$$

$$Sc > 1000 \quad Sh = 0{,}0096Re^{0{,}91}Sc^{0{,}35} \text{ (Harriott-Hamilton)} \quad \text{(I-14 e)}$$

- Dans un module plan en présence d'espaceur

Avec espaceur UF $Sh = 0{,}0096Re^{0{,}51}Sc^{0{,}60}$ (Da Costa) (I-14 f)

Condition hydrodynamiques : $Sc > 5\times10^{6}$, $Re < 10$ et $3\times10^{-3} < d_h/L < 7\times10^{-3}$

Avec espaceur RO $Sh = 0{,}065Re^{0{,}875}Sc^{0{,}25}$ (Schock-Miquel) (I-14 g)

Conditions hydrodynamiques : $SC < 1000$, $100 < Re < 1000$, $2\times10^{-3} < d_h/L < 4\times10^{-3}$

Avec espaceurs commerciaux $Sh = 0{,}20Re^{0{,}57}Sc^{0{,}40}$ (Koutsou) (I-14 h)

II. Transfert de matière au travers d'une membrane de nanofiltration

La NF utilise des membranes dont le diamètre de pore moyen n'excède pas quelques nanomètres. De ce fait, ces membranes possèdent des caractéristiques intermédiaires entre celles des membranes d'UF et d'OI, leur conférant des propriétés de transport spécifiques. La complexité des mécanismes de transport en nanofiltration nuit à un développement optimal de cette technique séparative sur le plan industriel. Il est donc nécessaire de disposer d'outils, suffisamment simples et fiables, permettant de comprendre et de prévoir les propriétés de rétention des membranes de NF. C'est dans ce but que des modèles homogènes ont été développés ces dernières années. En effet, Palmeri et ses collaborateurs [Palmeri et al., 1999] ont montré que l'approximation homogène en termes de rayon de pore et de densité de charge membranaire pouvait être appliquée raisonnablement à la plupart des membranes de NF et de basse UF.

En 1964, Schlögl [Schlögl, 1964] a proposé de décrire le transport ionique à travers une membrane échangeuse d'ions en utilisant une extension de l'équation de Nernst-Planck incluant le transport de soluté par convection. Osterle et ses collaborateurs [Morrison et Osterle, 1965 ; Gross et Osterle ., 1968 ; Fair et Osterle., 1971] ont ensuite établi les bases du modèle de charge d'espace prenant en compte l'équation étendue de Nernst-Planck couplée à une description bidimensionnelle des profils radiaux de potentiel électrique. La résolution d'un tel modèle étant relativement complexe, il n'a été que très peu utilisé pour décrire la rétention d'électrolytes. Les auteurs Schlögl [Schlögl, 1966] et Dresner [Dresner, 1972] ont quant à eux opté pour une approche simplifiée basée sur la théorie de la charge fixe. Avec cette approche, l'exclusion des solutés aux interfaces est régie par des équilibres thermodynamiques tandis que le transport à l'intérieur de la membrane est décrit par l'équation de Nernst-Planck étendue couplée à une condition d'électroneutralité locale.

Des coefficients hydrodynamiques ont ensuite été introduits dans les modèles par certains auteurs [Nakao et Kimura, 1982] afin de tenir compte de l'influence de la paroi des pores sur la diffusion et la convection en milieu confiné. Par la suite, cette contribution stérique a été étendue aux interfaces par Bowen et ses collaborateurs [Bowen et al., 1997], qui ont proposé le Donnan Steric Pore Model (DSPM), couplant l'équilibre de Donnan aux effets stériques définis pour les solutés neutres. En 1998, Hagmeyer et Gimbel [Hagmeyer et Gimbel, 1998] ont également proposés de tenir compte de la différence de constante diélectrique de part et d'autre de l'interface à partir du modèle de Born. Finalement,

Yaroshchuk [Yaroshchuk, 2000] a proposé une série d'équations permettant de décrire l'influence des charges de polarisation, résultant de la différence de constante diélectrique entre le matériau membranaire et la solution, sur l'énergie d'interaction aux interfaces. Plusieurs équations sont proposées par cet auteur, selon la géométrie des pores et les hypothèses prises en compte, et une version simplifiée a ensuite été introduite par différents auteurs [Vezzani et Bandini, 2002 ; Szymczyk et Fievet, 2005] dans leur modèle. Afin de tenir compte de l'hétérogénéité des performances le long de la membrane, certains auteurs ont également couplé cette approche à une modélisation bidimensionnelle du transport dans la couche de polarisation [Bhattacharjee et al., 2001 ; Déon et al., 2007]. Récemment, certains auteurs [Szymczyk et al., 2010 ; Déon et al., 2011] ont montré qu'il était également possible de considérer une variation de densité de charge le long du pore afin de mieux décrire le transport par électromigration.

Les couches support des membranes, n'étant pas sélectives vis-à-vis des ions et des molécules organiques de faible masse moléculaire, ne sont pas prises en compte dans la description du transport donnée ci-après. La couche active de la membrane est modélisée comme un ensemble de pores cylindriques, droits et parallèles. Chaque pore est caractérisé par sa longueur Δx (représentant l'épaisseur effective incluant la tortuosité de la couche active) et par son rayon de pore moyen r_p. Afin de s'affranchir des effets de bords, on suppose le rayon du pore négligeable devant sa longueur ($\Delta x >> r_p$).

Toutes les grandeurs (flux, vitesse, concentration, potentiel électrostatique) sont définies comme étant des fonctions moyennées radialement, les déviations spatiales par rapport à la moyenne étant négligées (approximation homogène).

Le transfert d'un soluté chargé au travers de la membrane est modélisé par la succession des étapes suivantes (Figure I- 8) :

- tout d'abord, les solutés se répartissent à l'interface membrane/solution d'alimentation selon des lois de distribution appropriées.
- le transport à l'intérieur de la couche active est ensuite décrit par une combinaison de 3 modes de transport : convection, diffusion et électromigration.
- finalement, les solutés se répartissent à l'interface membrane/perméat selon les mêmes lois de distribution.

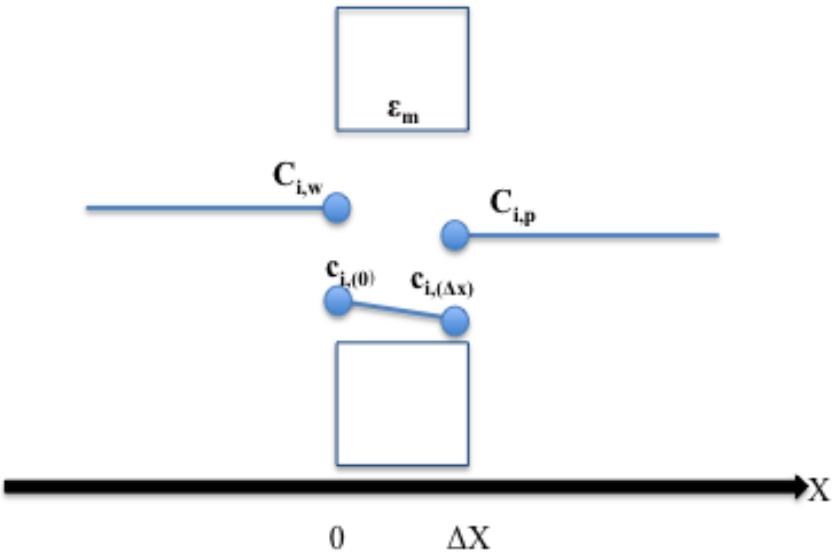

Figure I- 8 : Représentation schématique des différentes étapes du transfert au travers de la membrane.

II.1. Distribution des espèces aux interfaces

Le modèle utilisé dans l'étude prend en compte les phénomènes d'exclusion suivant qui sont utilisés de façon classique dans la littérature [Bowen et Welfoot, 2002] et qui seront décrits en détail dans la suite de ce chapitre :

- les interactions moléculaires qui décrivent l'influence de la variation du coefficient d'activité de part et d'autre de l'interface.
- l'effet stérique (ϕ_i) régit par la taille relative de l'espèce considérée et du pore.
- l'effet électrique gouverné par le potentiel d'équilibre de Donnan ($\Delta\Psi_D$).
- l'effet diélectrique de Born ($\Delta W_{i,Born}$) qui résulte de la différence de constante diélectrique entre la solution externe et la solution à l'intérieur des pores.

Les différents phénomènes d'exclusion sont exprimés dans le modèle par l'équation de partage aux interfaces :

$$\frac{c_i}{C_i} = \frac{\gamma_{i,sol}}{\gamma_{i,m}} \Phi_i exp\left(\frac{-z_i e \Delta\Psi_D}{k_B T}\right) exp(-\Delta W_{i,Born}) \qquad \text{(I- 15)}$$

Où C_i représente la concentration de l'espèce i à l'extérieur de la membrane, c_i sa concentration à l'intérieur des pores, $\gamma_{i,sol}$ et $\gamma_{i,m}$ son coefficient d'activité respectivement

dans la solution et le pore, z_i nombre de charge de l'ion i, k_B la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire.

Les conditions d'électroneutralité dans les solutions externes et dans la solution se trouvant à l'intérieur des pores s'expriment comme suit :

$$\sum_i z_i C_i = 0 \ \ (a) \qquad \sum_i z_i ci = -X \ \ (b) \tag{I- 16}$$

où X représente la densité de charge volumique effective de la membrane (définie comme le nombre de moles de charges fixes par unité de volume de pore et considérée comme indépendante de la position axiale dans les pores).

Exclusion stérique

Le coefficient de partage stérique ϕ_i est défini comme le rapport de la section accessible par le soluté sur la section réelle du pore [Ferry, 1936]. En considérant un soluté sphérique, ce terme traduit le fait que le centre du soluté est exclu d'une région, adjacente à la paroi des pores, d'épaisseur égale au rayon du soluté comme le montre la Figure I- 9.

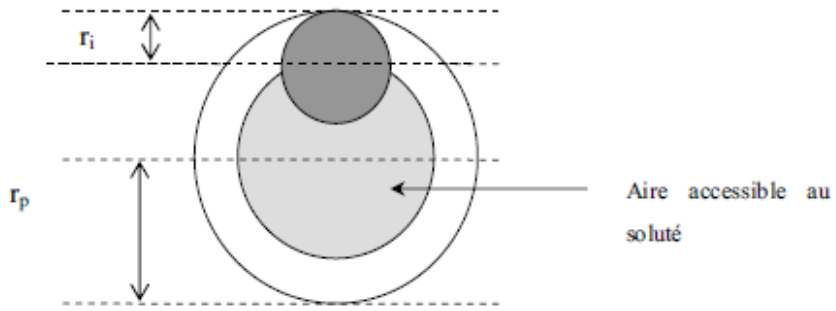

Figure I- 9 : Section d'accès d'un soluté à l'intérieur d'un pore cylindrique.

Pour une géométrie cylindrique, le coefficient de partage stérique s'écrira donc :

$$\phi_i = (1 - \frac{r_{i,s}}{r_p})^2 = (1 - \lambda_i)^2 \tag{I- 17}$$

où r_p représente le rayon de pore moyen et $r_{i,s}$ le rayon de Stokes du soluté qui est calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein :

$$r_{i,s} = \frac{k_B T}{6 \Pi \eta D_i} \tag{I- 18}$$

où D_i est le coefficient de diffusion du soluté i à dilution infinie

Exclusion électrique

Lorsqu'une solution contenant des ions est mise en contact avec une surface chargée, la distribution des ions au voisinage de cette surface est perturbée par la présence d'interactions électrostatiques. L'équilibre ionique qui s'établit en présence d'une membrane imperméable à certains ions et aux sels indissociés correspondants a été décrit par Donnan [Donnan, 1995]. Dans les modèles, l'équilibre des concentrations est généralement défini comme une fonction du potentiel de Donnan $\Delta\Psi_D$ qui s'établit à l'interface entre la membrane et la solution, et qui s'oppose au transport des co-ions.

Les interactions électrostatiques entre la charge des ions et celle de la membrane dépendent du rapport entre la densité de charge volumique de la membrane X et la concentration des ions, comme l'illustre la Figure I- 10.

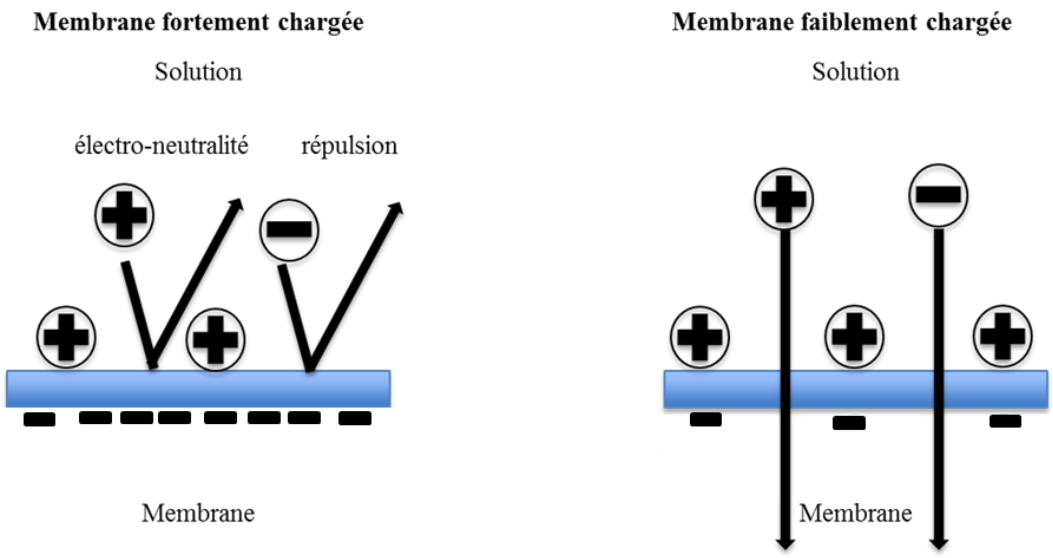

Figure I- 10 : Représentation schématique des interactions électrostatiques entre un électrolyte et une membrane chargée négativement.

Exclusion diélectrique

Un ion, dans le vide ou dans un milieu, possède une énergie libre électrostatique même s'il n'interagit pas avec d'autres ions. Cette énergie, appelée énergie propre dans le vide et énergie de Born dans un milieu, correspond au travail nécessaire pour charger l'ion dans l'environnement considéré [Israelachvili, 1985]. Dans un milieu de constante diélectrique ε_r l'énergie de Born d'ion i est donnée par :

$$W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_i} \qquad \text{(I- 19)}$$

L'énergie nécessaire ($\Delta W_{i,Born}$) pour transférer un ion i depuis la solution externe de constante diélectrique (ε_b) jusqu'à l'intérieur des pores (ε_p) s'écrit donc selon le modèle de Born [Born, 1920] :

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(\frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_b}\right) \quad \text{(I- 20)}$$

Il est à noter que certains auteurs [Szymczyk et Fievet, 2005] considèrent également l'effet des forces « images » (sur la base des équations établies par Yaroshchuk pour des pores cylindriques) comme une autre contribution participant à l'exclusion diélectrique.

II.2. Transport dans la membrane

Cas d'un soluté chargé

L'équation étendue de Nernst-Planck [Schlogl, 1964] est à la base de la plupart des modèles de transport de solutés chargés actuels. Elle décrit le transport d'un soluté en termes de diffusion sous l'action d'une différence de concentration, de migration sous l'action d'un champ électrique et de convection liée au flux volumique. L'équation étendue de Nernst-Planck a été modifiée à l'aide de coefficients hydrodynamiques $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ rendant compte respectivement de l'effet des parois de pores sur le transport diffusif et convectif [Anderson et Quinn, 1974 ; Deen et Satvat., 1980] et prend alors la forme :

$$j_i = -K_{i,d} D_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i K_{i,d} D_{i,\infty} F c_i}{RT}\frac{d\overline{\Psi}}{dx} + K_{i,c} c_i v \quad \text{(I- 21)}$$

où j_i est le flux molaire local de l'ion i et v la vitesse du fluide.

Le flux molaire d'un soluté (défini par unité d'aire de pore) en fonction du flux volumique (grandeur mesurable définie par unité d'aire de membrane) peut être exprimé comme suit :

$$j_i = C_{i,p} v = \frac{J_v C_{i,p}}{A_k} \quad \text{(I- 22)}$$

où A_k représente la porosité de la membrane.

Les coefficients hydrodynamiques dépendent du rapport de taille entre le soluté et le pore (λ_i) mais également de la position radiale à l'intérieur du pore. L'effet de la taille finie des pores sur la diffusion et la convection peut néanmoins être estimé raisonnablement en ne considérant que les valeurs de $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ au centre des pores [Deen, 1987 ; Bowen, 1997].

Plusieurs relations analytiques approchées ont été rapportées dans la littérature. Certaines expressions couramment utilisées dans le modèle de transport sont regroupées dans le Tableau I- 1 [Deen, 1987] en faisant l'hypothèse qu'elles peuvent être appliquées même en présence d'interactions électrostatiques entre le soluté et la paroi.

Références	$K_{i,c}$	$K_{i,d}$	Plage de validité
[Anderson et al., 1974]	$(2-\phi_i)\left(1-\frac{2}{3}\lambda_i^2-0{,}163\lambda_i^3\right)$	$1-2{,}1044\lambda_i+2{,}089\lambda_i^3-0{,}948\lambda_i^5$	$0 \leq \lambda_i \leq 0{,}4$
[Brenner et al., 1977]	$1+2\lambda_i-4{,}9\lambda_i^2$	$\frac{1}{\phi_i}\left(1-\frac{9}{8}\lambda_i\, ln\, \lambda_i^{-1}-1{,}539\lambda_i\right)$	$\lambda_i \leq 0{,}1$
[Happel et al., 1983]	$\left(\frac{3-\phi_i^2}{2}\right)\left(1-\frac{1}{3}\lambda_i^2\right)$	$1-1{,}004\lambda_i+0{,}418\lambda_i^3-0{,}948\lambda_i^5$	-
[Mavrovouniotis et al., 1987]	-	$\frac{0{,}984(1-\lambda_i)^{9/2}}{\phi_i}$	$\lambda_i \geq 0{,}9$
[Bowen et al., 1994 ; Bowen et al., 1998]	$(2-\phi_i)\left(1+0{,}054\lambda_i-0{,}988\lambda_i^2+0{,}441\lambda_i^3\right)$	$1-2{,}30\lambda_i+1{,}154\lambda_i^2+0{,}224\lambda_i^3$	$0{,}05 \leq \lambda_i \leq 0{,}95$

Tableau I- 1: Expressions des coefficients de friction $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ et leur plage de validité.

Parmi les expressions possibles, celles établies par Bungay et Brenner présentent l'avantage d'avoir un grand domaine de validité ($0 \leq \lambda_i < 1$). Ces dernières sont calculées grâce aux équations (I-23) à (I-26).

$$K_{i,d} = \frac{6\pi}{K_{i,t}} \qquad \text{(I- 23)}$$

$$K_{i,c} = \frac{(2-\phi_i)K_{i,s}}{2K_{i,t}} \qquad \text{(I- 24)}$$

et où $K_{i,t}$ et $K_{i,s}$ sont définis par :

$$K_{i,t} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1-\lambda_i)^{-\frac{5}{2}}[1+\sum_{n=1}^{2} a_n(1-\lambda_i)^n] + \sum_{n=0}^{4} a_{n+3}\lambda^n \qquad \text{(I- 25)}$$

$$K_{i,s} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1-\lambda_i)^{-5/2}[1+\sum_{n=1}^{2} b_n(1-\lambda_i)^n] + \sum_{n=0}^{4} b_{n+3}\lambda^n \qquad \text{(I- 26)}$$

avec : a_1 = -73/60, a_2 = 77,293/50,400, a_3 = -22,5083, a_4 = -5,6117, a_5 = -0,3363, a_6 = -1,216, a_7 = 1,647, b_1 = 7/60, b_2 = -2,227/50,400, b_3 = 4,0180, b_4 = -3,9788, b_5 = -1,9215, b_6 = 4,392, b_7 = 5,006

Cas d'un soluté neutre

Dans le cas d'un soluté neutre, l'exclusion aux interfaces ne dépend plus des interactions électriques et diélectriques et l'équation de partage aux interfaces se résume donc à l'exclusion stérique (ϕ_i). De la même façon, le terme exprimant le transport par électromigration disparaît dans l'équation de Nernst-Planck étendue et celle-ci peut être résolue analytiquement. L'intégration de l'équation (I-21) sur toute l'épaisseur de la couche active conduit à l'expression suivante du taux de rejet :

$$R_{i,w} = 1 - \frac{\phi_i K_{i,c}}{1-\left[\left(exp\left(\frac{-K_{i,c} J_v \Delta x}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k}\right)\right)(1-\phi_i K_{i,c})\right]} \qquad \text{(I- 27)}$$

Le taux de rejet peut être relié à la pression effective transmembranaire (ΔP_e) en substituant la relation I-2 dans l'équation précédente.

Le taux de rejet d'un soluté neutre ne dépend donc que des paramètres structuraux de la couche active (r_p et $\Delta x/A_k$). Il est donc possible de déterminer les valeurs du rayon de pore moyen par ajustement sur les courbes expérimentales de taux de rejet intrinsèque.

En ce qui concerne les solutés chargés, la prédiction de la rétention nécessite de connaitre au préalable les deux paramètres physico-chimiques régissant les exclusions électrique et diélectrique aux interfaces. Il s'avère donc primordial de développer des outils permettant de caractériser la constante diélectrique de la solution dans les pores ε_p et la charge de la membrane X, ce qui sera développé respectivement dans les chapitres 2 et 3 de ce manuscrit.

III. Etat de l'art

De nos jours, la dépollution d'eaux contaminées représente un enjeu majeur au niveau mondial car les volumes rejetés par les industries sont de plus en plus conséquents. Face à ce problème environnemental, des règlementations très strictes ont été mises en place à travers le monde et les industries doivent désormais répondre à des normes de plus en plus contraignantes concernant les concentrations en substances nocives rejetées dans leurs effluents. Pour lutter contre cette pollution, les industries sont donc obligées de développer des procédés de dépollution alternatifs pour traiter plus efficacement leurs rejets.

La région Franche-Comté est particulièrement concernée par cette problématique car elle compte de nombreuses industries de traitement de surface qui génèrent des effluents

contenant de nombreuses substances polluantes et notamment des métaux lourds. Morin-Crini et ses collaborateurs [Morin-Crini et al., 2013] ont par exemple analysé un effluent provenant de l'industrie du traitement de surface et montré que celui-ci pouvait contenir plus de 160 substances nocives dont des métaux (33), des composés organiques volatiles (58), des hydrocarbures polycycliques aromatiques (16) et de nombreux micropolluants organiques tels que des chlorophénols, alkyphénols, chloroanilines et polychlorobiphenyls. Malgré la multitude de composés présents dans les effluents réels, les travaux présentés dans ce manuscrit sont principalement dédiés au traitement de solutions contaminées par des métaux lourds. En effet, ces derniers présentent un risque pour la santé humaine comme l'ont démontré de nombreux auteurs. A titre d'exemple, Preeyaporn et ses collaborateurs [Preeyaporn et al., 2013] ont montré que les métaux peuvent notamment influencer la transcription génétique au niveau des cellules et entrainer l'apparition de cancers. De nombreux auteurs ont également montré que la présence de cations métalliques dans le sol et les eaux souterraines perturbe très fortement la faune et la flore et peut entrainer une dégradation majeure de l'activité biologique environnante [Lindqvist , 1995].

Pour répondre à cette problématique, de nombreuses solutions sont développées depuis des années pour supprimer les métaux. Une approche classique consiste à précipiter chimiquement les métaux par ajout d'hydroxyde [Mirbagheri et Hosseini, 2005], de sulfure [Özverdi et Erdem, 2006] ou d'un ligand chélateur [Xu et Zhang, 2006]. Cette étape de précipitation peut également être couplée à un procédé classique de coagulation floculation car les performances de suppression des métaux de ce dernier sont relativement faibles [Plattes et al., 2007]. Quelle que soit l'option envisagée, le composé insoluble formé pourra ensuite être séparé de la solution par sédimentation ou filtration. La précipitation est très utilisée industriellement car elle efficace, relativement simple et peu onéreuse. Néanmoins, ce type de traitement est peu efficace lorsque la concentration des ions est faible et elle est donc réservée aux solutions concentrées.

Les résines échangeuses d'ions sont, elles aussi, couramment utilisées pour supprimer les métaux contenus dans des effluents. En effet, celles-ci présentent de nombreux avantages tant du point de vue de la rapidité et des performances de suppression que de leur capacité de traitement [Kang et al., 2004], bien que leur efficacité soit fortement dépendante des paramètres opératoires (pH, concentration en métaux, temps de contact, température) [Gode et Pehlivan, 2006].

L'une des autres voies envisageables pour la décontamination d'effluents est l'adsorption qui est reconnue comme une méthode économique permettant d'obtenir de très bonnes performances de suppression des métaux. Cette adsorption peut être réalisée avec différents types d'adsorbants dont le plus connu reste le charbon actif [Jusoh et al., 2007]. Cependant, de nombreuses études sont menées ces dernières années pour essayer de développer des procédés utilisant des adsorbants originaux tels que les nanotubes de carbone [Wang et al., 2007] ou des bioadsorbants [Kim et al., 2005]. Cette dernière catégorie a montré une très bonne efficacité de suppression de métaux et particulièrement pour les solutions diluées. Ils peuvent être issus de différentes sources naturelles comme la biomasse non-vivante (écorces, coquilles d'œufs, de crustacés, …), la biomasse algale, ou la biomasse microbienne (bactéries, champignons, levures,…), qui les rendent peu couteux [Fu et Wang, 2011]. Bien que ces méthodes alternatives s'avèrent plus performantes que les procédés classiques, ce type d'étude reste encore marginal dans la littérature.

Parmi les méthodes envisageables pour un traitement des métaux, les procédés membranaires apparaissent comme une alternative intéressante car ils ne nécessitent aucun adjuvant chimique et présentent des performances élevées pour un coût d'utilisation relativement faible. Pour ces raisons, les procédés membranaires sont couramment utilisés dans de nombreuses branches de l'industrie et notamment dans les industries pharmaceutiques [Yangali-Quintanilla et al., 2009], textiles [Van der Bruggen et al., 2001] ou encore dans l'agroalimentaire [Cicci et al., 2013].

Parmi les procédés membranaires, l'électrodialyse affiche une grande efficacité de séparation des ions grâce à l'utilisation d'un champ électrique comme force motrice. Pour cette raison, elle est couramment utilisée pour le dessalement d'eau saumâtre [Sadrzadeha et al., 2009] mais elle présente également un fort potentiel pour l'abattement des ions métalliques [Nataraj et Al., 2007 ; Cifuentes et al., 2009 ; Lambert et al., 2006]. Les procédés baromembranaires, quant à eux, utilisent une différence de pression comme force motrice et présentent des performances variables selon le type de membrane utilisée. Les membranes denses d'OI permettent d'obtenir des perméats ne contenant quasiment plus de métaux mais les flux de perméation sont généralement faibles et les pressions nécessaires pour les obtenir très importantes. Ce type de membrane n'est donc pas très adapté au traitement de volumes importants comme cela est généralement le cas dans l'industrie ou les stations d'épuration. L'UF présente des pores de deux à cinquante nanomètres de diamètre ce qui lui permet de produire des flux plus important et à des pressions relativement faibles. Néanmoins, cette

porosité importante n'est pas particulièrement adaptée à la rétention d'ions métalliques qui ne sont que faiblement retenus par la membrane et principalement par interactions électrostatiques. Pour pallier à cette difficulté, de nombreux auteurs [Chakraborty et al., 2014 ; Cañizares et al., 2008] couplent l'ultrafiltration a une étape de complexation par un polymère ou de micellisation par un surfactant afin d'augmenter artificiellement la taille des ions pour que ceux-ci puissent être retenus par la membrane. Enfin, la NF possède des propriétés intermédiaires entre celles d'OI et d'UF et permet donc une possible séparation des métaux tout en conservant des flux de perméation raisonnable pour une éventuelle application [Murthy et Chaudhari, 2008 ; Muthukrishnan et Guha, 2008 ; 2009 ; Ahmad et Ooi, 2010]. Bien que les procédés baromembranaires présentent de nombreux avantages, il faut cependant noter que ceux-ci ont également montré des inconvénients comme leur durée de vie et surtout l'encrassement qui découle de la filtration de solutions colmatantes [Van der Bruggen et al., 2008].

Bien que la concentration des métaux dans le perméat soit primordiale pour étudier l'efficacité d'un procédé, il est également important de s'intéresser à sa toxicité, d'autant plus lorsqu'il s'agit d'effluents réels qui contiennent une multitude de polluants. Cette toxicité est généralement étudiée à l'aide de tests écotoxicologiques basés sur le comportement d'organismes vivants lors de leur mise en contact avec une solution polluée. De nombreux auteurs s'intéressent aux conséquences comportementales de solutions polluées par des métaux sur différents organismes comme l'immobilisation de puces d'eau (*Daphnia Magna*) [Yim et al., 2006], l'inhibition de la bioluminescence d'une bactérie marine (*Vibrio fischeri*) [Asano et al., 2010], la mortalité d'un verre de terre (*Eisenia fetida*) [Wang et al., 2015], le développement d'un poisson d'eau douce (*Danio rerio*) [Arini et al., 2015] ou encore l'éclosion d'œufs d'escargots (*Helix aspersa*) [Druart et al., 2010]. Ces essais sont classiques et couramment utilisés mais ils sont plus rarement utilisés pour définir le gain environnemental obtenu par une technique de remédiation de la pollution par les métaux.

IV. Matériel et méthodes

IV.1. Membranes et solutions

Lors de cette étude, les performances de filtration de cinq membranes de différentes porosité, nature (organique ou céramique) et configuration (plane ou tubulaire) ont été

étudiées. En effet, les solutions ont été filtrées par 1 membrane d'OI (AD), 2 membranes de NF (DK et AFC 40) et deux membranes d'UF à bas seuil de coupure (GH et Filtanium). Les membranes organiques planes Osmonics-Desal (AD, DK, et GH) ont été fournies par la société GE Power & Water, la membrane organique tubulaire de NF (AFC 40) par la société PCI Membrane Systems. Ces dernières sont des membranes asymétriques composées chacune d'une couche active en polyamide déposée sur une couche support en polysulfone et d'un support tissé macroporeux pour la résistance mécanique. Enfin, la membrane céramique d'UF Filtanium est constituée de dioxyde de titane et est commercialisée par la société TAMI Industries. Les différentes caractéristiques de ces cinq membranes sont récapitulées dans le Tableau I- 2.

Membranes	AD	DK	AFC 40	Filtanium	GH
Fabricant	**GE Power & Water**	**GE Power & Water**	**PCI Membrane Syst.**	**TAMI Industries**	**GE Power & Water**
Type	RO	NF	NF	UF	UF
	Organique	Organique	Organique	Céramique	Organique
Configuration	Plan	Plan	Tube	Tube (3 canaux)	Plan
Couche active	Polyamide	Polyamide	Polyamide	TiO_2	Polyamide
MWCO (g mol^{-1})	Couche dense	150-300	300	1000	1000
Lp (10^{-14} m^3m^{-2})	1,0	1,4	1,5	1,6	1,2
Rayon de pore (nm)	Dense	0,43	0,53	1,18	0,85
Surface de filtration (m²)	14×10^{-3}	14×10^{-3}	$48,7\times10^{-3}$	22×10^{-3}	14×10^{-3}

Tableau I- 2 : Récapitulatif des caractéristiques des différentes membranes utilisées.

Les essais de filtration ont été réalisés avec deux types de solutions : des solutions synthétiques préparées au laboratoire et des effluents industriels. Dans le cas des solutions synthétiques, celles-ci sont composées de six ions métalliques (Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}). Elles sont préparées en dissolvant les sels métalliques dans de l'eau pure. Les sels utilisés ($CoCl_2$ $6H_2O$, $CrCl_3$ $6H_2O$, $CuCl_2$ $2H_2O$, $NiCl_2$ $6H_2O$, $PbCl_2$ et $Zn(NO_3)_2$ $6H_2O$) sont tous de grade analytique et fournis par la société Alfa Aesear. Les solutions synthétiques ont été préparées à trois concentrations proches des concentrations présentent dans l'industrie, c'est-à-dire 1, 2 et 5 mg L^{-1} pour chaque ion métallique. Une solution à 5 mg L^{-1} contenant une grande quantité de NaCl (5×10^{-2} mol L^{-1}) a également été étudiée afin de se rapprocher des conditions réelles de salinité d'un effluent industriel. Le pH des solutions a été fixé à 4,5 pour éviter toute formation d'hydroxyde métallique et cette valeur a été ajustée en ajoutant une quantité donnée d'acide chlorhydrique concentré aux solutions.

L'effluent industriel filtré lors de cette étude provient de la société ZINDEL S.A.S. qui est une industrie franc-comtoise dédiée au traitement de surface. Il s'agit d'un rejet réel qui contient de nombreux composés organiques et minéraux dont certains sont récapitulés dans le Tableau I- 3.

Métal	Al	Ca	Co	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
[métal] (mg L^{-1})	1,63	511	3,62	0,13	0,82	67,4	2,92	0,4	1915	0,62	1,62

Tableau I- 3 : Concentrations de certains éléments de l'effluent industriel étudié.

IV.2. Essais de filtration

IV.2.1. Dispositif expérimental

Le pilote utilisé lors des essais de filtration est une installation modulable fournie par la société T.I.A. et présentée schématiquement sur la Figure I- 11. Ce pilote dispose d'un équipement mixte de OI / NF / UF équipé de 4 modules pouvant accueillir des membranes céramiques ou minérales de configuration plane, tubulaire ou spiralée. Le premier est un module Sepa CF II conçu par la société GE Osmonics et pouvant accueillir des membranes organiques plane d'une surface filtrante de 140 cm². Le second est un module TAMILAB fournis par la société TAMI Industries, ce module accueille des membranes tubulaires en céramique d'une longueur de 604 mm et d'un diamètre de 10 mm. Le troisième module est un module tubulaire fabriqué par la société par l'entreprise T.I.A et permettant d'accueillir des membranes organiques d'une longueur de 1,2 m et d'un diamètre de 18 mm. Le quatrième et dernier module permet d'étudier les performances de membranes spiralées telles que celles utilisées couramment dans l'industrie.

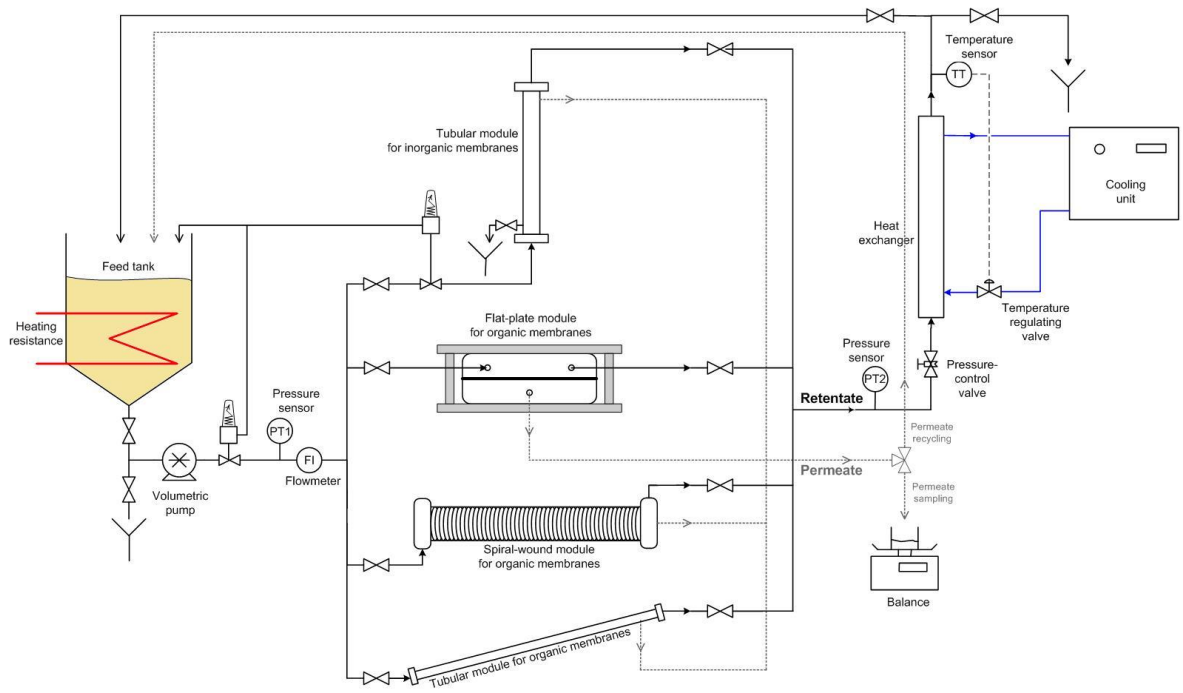

Figure I- 11 : Schéma du pilote expérimental de filtration.

Les modules membranaires sont alimentés par la solution qui est prélevée dans le réservoir d'alimentation de 50 L par une pompe volumétrique CAT PUMPS. Le débit produit par la pompe est ajusté manuellement grâce à un variateur de vitesse et sa valeur est mesurée par un débitmètre électromagnétique. La pression transmembranaire est réglée par la fermeture d'une vanne pointeau et la pression transmembranaire est estimée à partir des pressions en amont et aval des modules. La température de la solution d'alimentation peut être régulée soit en chauffant à l'aide d'une résistance située dans le bac d'alimentation, soit en refroidissant par circulation d'un liquide réfrigérant dans un échangeur tubulaire à contre-courant.

Deux types de fonctionnement ont été étudiés lors de cette étude. Dans un premier temps, les solutions issues du rétentat et du perméat sont réintroduites dans le bac d'alimentation (sauf lors des prélèvements) afin de conserver les concentrations constantes au cours du temps. Afin de se rapprocher au maximum d'une application réelle, un essai a également été réalisé avec un effluent réel, en ne recyclant que le rétentat, le perméat étant quant à lui collecté tout au long de la filtration. Avec ce fonctionnement, le volume de la solution d'alimentation diminue progressivement lors de la filtration, entrainant une augmentation progressive de la concentration et les performances de séparation sont donc dépendantes du temps de filtration et du facteur de concentration volumique (FCV) correspondant. Le perméat évoluant donc lui aussi au cours de la filtration, les caractéristiques

du perméat collecté correspondent donc aux valeurs moyennées sur l'ensemble du temps de filtration. Pour des raisons techniques, le facteur de réduction final de l'essai a été fixé à 2,5, ce qui correspond à une diminution de 60 % du volume d'alimentation.

IV.2.2. Protocoles expérimentaux

a) Conditionnement des membranes

Avant chaque expérience, la membrane utilisée est préalablement lavée chimiquement comme cela est préconisé par les fabricants afin d'enlever les additifs de conservation.

Dans le cas des membranes organiques, une solution acide de HCl (pH = 3) est tout d'abord filtrée pendant 30 minutes à 20 bars. Après plusieurs rinçages à l'eau pure, une solution basique de NaOH (pH = 9) est filtrée pendant 30 minutes à 20 bars. La membrane est ensuite rincée plusieurs fois à l'eau pure (sous 25 bars) jusqu'à ce que les valeurs de pH et de conductivité du rétentat soit celle de l'eau pure.

Dans le cas de la membrane céramique Filtanium, un lavage alcalin avec une solution de NaOH à 0,4 mol L^{-1} est tout d'abord réalisé à 5 bars et 85°C pendant 30 minutes. Après plusieurs rinçages à l'eau pure, un lavage acide avec une solution de H_3PO_4 à 1,2 10^{-2} mol L^{-1} pendant 15 minutes sous 5 bars à la température de 50°C est réalisé. La membrane est ensuite rincée plusieurs fois jusqu'à obtenir un perméat identique à l'eau pure utilisée.

Après le lavage, une étape de conditionnement de la membrane est effectuée en filtrant à une pression de 25 bars de l'eau pure jusqu'à l'obtention d'une perméabilité hydraulique constante.

b) Filtration des solutions

Dans un premier temps, un essai de filtration est toujours précédé d'un flux à l'eau pour lequel l'évolution de la densité de flux d'eau pure J_w est calculée à partir de l'équation I-28 pour différentes pressions transmembranaires (ΔP).

$$J_w = \frac{m}{\Delta t \rho S} \qquad \text{(I- 28)}$$

où S désigne la surface de la membrane, ρ la masse volumique de l'eau, Δt le temps nécessaire pour récupérer une masse m de solvant.

La perméabilité hydraulique L_p est ensuite calculée à partir de la pente de l'évolution de la densité de flux avec la pression en considérant l'équation de Darcy (Eq. I-1).

Les différentes solutions étudiées sont ensuite filtrées et pour chaque condition opératoire, la densité de flux de perméation est calculée avec l'équation I-28. Les solutions de perméat et de rétentat sont également collectées pour analyse afin de déterminer leur concentration et calculer le taux de rejet correspondant (Eq. I-4).

Lors de cette étude, les solutions synthétiques ont été filtrées à des pressions comprises entre 4 et 25 bars, sauf pour la membrane céramique qui ne peut supporter de pression supérieure à 10 bars. Dans les conditions normales de filtration, le débit d'alimentation a été fixé à la valeur maximale par le module, c'est-à-dire 750 L h^{-1} pour les modules dédiés aux membranes céramiques et organiques planes et 1000 L h^{-1} pour celui dédié aux membranes organiques tubulaires.

c) Méthode de variation de la vitesse

Afin de s'affranchir de la couche de polarisation lorsque cela est nécessaire, le taux de rejet réel est calculé en utilisant le modèle du film couplé à la méthode de variation de la vitesse (VVM). Celle-ci consiste, pour une densité de flux de perméation donné J_v, à accéder au taux de rejet observé $R_{i,obs}$ pour plusieurs vitesses tangentielles croissantes, et ensuite à extrapoler ces valeurs à vitesse infinie. La valeur limite ainsi obtenue, le taux de rejet réel $R_{i,int}$, correspond à une situation virtuelle où il n'y aurait pas de couche de polarisation, c'est-à-dire lorsque la concentration à la paroi $C_{i,w}$ serait égale à la concentration de l'alimentation $C_{i,f}$.

La substitution des expressions du nombre de Reynolds (relation I-12) et du nombre de Schmidt (relation I-13) dans l'expression du nombre de Sherwood (relation I-11) conduit à la relation suivante reliant le coefficient de transfert de matière k à la vitesse tangentielle V_t:

$$k = (a\rho^{(b-c)}\eta^{(c-b)}D_{i,\infty}^{(1-c)}d_h^{(b-1)})V_t^b = \frac{1}{K}V_t^b \qquad \text{(I- 29)}$$

En introduisant la relation (I-29) dans l'équation (I-9), le modèle du film devient :

$$ln\left(\frac{1-R_{i,obs}}{R_{i,obs}}\right) = ln\left(\frac{1-R_{i,int}}{R_{i,int}}\right) + K\frac{J_v}{V_t^b} \qquad \text{(I- 30)}$$

Cette méthode expérimentale nécessite préalablement de choisir l'expression du nombre de Sherwood la plus adaptée. Au vu des valeurs de *Re* et *Sc* obtenues, l'expression la plus appropriée semble être la relation de Schock-Miquel avec les coefficients pour laquelle les coefficients sont a = 0,065, b = 0,875, c = 0,25.

Expérimentalement, les valeurs de taux de rejet observés et de flux de perméation sont mesurées pour différentes pressions transmembranaires et vitesses tangentielles (débits d'alimentation). Pour chaque valeur de densité de flux de perméation, les valeurs expérimentales obtenues aux quatre vitesses tangentielles sont ensuite tracées sur la courbe $ln\left(\frac{1-R_{i,obs}}{R_{i,obs}}\right)=f(\frac{J_v}{V_t^b})$. Les valeurs de taux de rejet peuvent ensuite être déterminées en extrapolant à l'ordonnée à l'origine les évolutions obtenues pour chaque densité de flux, comme l'illustre la Figure I- 12.

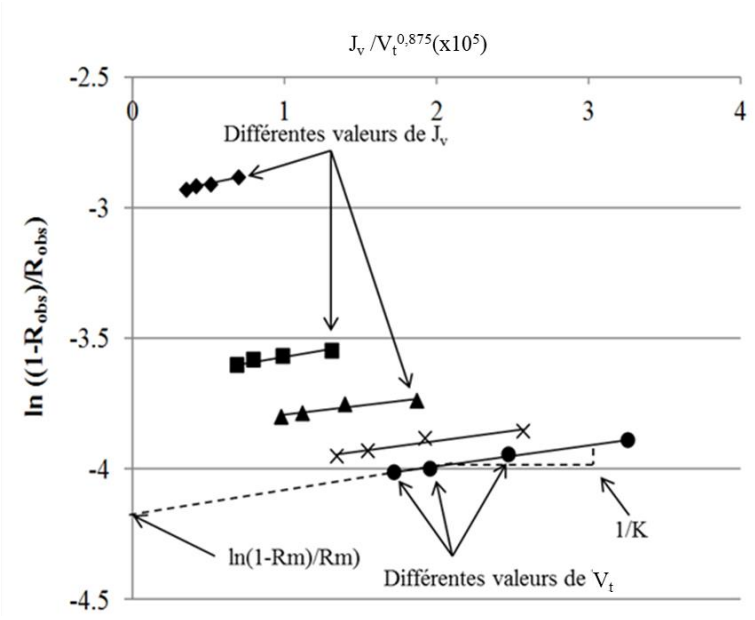

Figure I- 12 : Exemple de détermination du coefficient de transfert k et des taux de rejet réels $R_{i,m}$ par la méthode de variation de vitesse (VVM).

IV.3. Méthodes analytiques

IV.3.1. ICP-AES

La concentration des métaux dans les solutions synthétiques ainsi que dans l'effluent industriel a été déterminée par spectroscopie par torche à plasma (ICP-AES) au sein du laboratoire Chrono-Environnement. Cette technique permet de doser les cations à l'état de trace dans les eaux. L'installation utilisée est fournie par la société ThermoFisher sous le nom ICAP 6000 Series.

Les échantillons à doser sont tout d'abord minéralisés. Pour cela, un volume de 7 mL d'acide nitrique concentré est ajouté à 5 mL d'échantillon avant d'effectuer un programme de minéralisation par pallier (températures successives de 45, 70 et 100°C) en tubes «semi»

fermés. Les tubes sont ensuite complétés avec de l'eau ultrapure jusqu'à 50 ml, puis filtrés à 1 µm avant la lecture en ICP-AES.

Une pompe péristaltique permet de faire circuler les échantillons à analyser jusqu'à un nébuliseur qui permet, grâce à un gaz (argon), de produire un brouillard constitué de fines gouttelettes d'échantillon dans la chambre de nébulisation. Lors de cette nébulisation deux types de gouttes sont produites, des gouttes lourdes qui sont évacuées par la force centrifuge à l'aide d'un drain et des gouttes plus fines qui sont entrainées vers l'injecteur qui permet la production d'un aérosol fin et homogène. Cet injecteur est inséré à l'intérieur d'une torche plasma qui, elle-même, est entourée d'une spire d'induction dans laquelle circule un courant électrique. L'argon qui circule à l'intérieur de la torche est transformé en plasma car il est soumis à un courant magnétique haute fréquence provenant de la spire à induction permettant ainsi de maintenir un flux d'ion du gaz et d'électrons. Ce plasma est caractérisé par une flamme bleue avec au centre des températures pouvant atteindre 7000°C. C'est ainsi que l'énergie plasma permet d'atomiser et de ioniser l'échantillon à doser. Une fois les atomes excités de par leur ionisation, ceux-ci émettent un photon lors de leurs retour à l'état fondamental, dont l'énergie est caractéristique de l'élément à doser. Les photons sont séparés en fonction de leur longueur d'onde (une ou plusieurs longueurs d'onde propre(s) à chaque élément) grâce à un système dispersif. L'intensité des raies émises permet de déterminer la concentration des éléments dans l'échantillon car cette intensité est proportionnelle à la concentration en élément dans l'échantillon.

Les limites de quantification (LQ) exprimées en µg L^{-1} proposées par ce type d'analyse sont regroupées dans le Tableau I- 4.

	Al	Ca	Co	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Si	Sr	Ti	Zn
LQ	22,91	22,94	3,07	5,13	5,00	92,28	40,68	0,71	25,23	3,65	9,49	13,97	0,20	4,78	0,4

Tableau I- 4: Limites de quantification (LQ) en µg L^{-1} pour l'ICP AES.

IV.3.2. GC-MS/MS

Dans le cas des effluents industriels, les hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/MS). L'installation fabriquée par la société Agilent est référencée sous le nom 7000B triple quadripôle. Cette technique consiste à séparer les éléments d'un mélange liquide par passage sur une colonne après leur transformation en phase gazeuse. Elle est surtout basée sur la volatilité des molécules (qui varie suivant la température). L'échantillon est introduit au

moyen d'une seringue dans l'injecteur ou il est instantanément vaporisé sous l'effet de la température. Les composés sont ensuite entraînés vers la colonne par le gaz vecteur qui constitue la phase mobile (hélium). Les molécules s'adsorbent à la phase stationnaire de la colonne puis sont progressivement désorbées par augmentation de la température. Les molécules sortent ainsi une à une de la colonne selon leur température d'ébullition et leur polarité. Quand elles passent au niveau de la source du spectromètre de masse, elles sont bombardées d'électrons (ionisation) ce qui entraîne leur désintégration en plusieurs fragments. Ces fragments sont des ions caractérisés par leur rapport masse sur charge (m/z), qui permettent ainsi de déterminer la molécule.

VI.3.3. Tests écotoxicologiques

La toxicité des solutions avant et après traitement (solution synthétiques et effluent industriel) a été déterminée avec deux types d'essais biologiques. Le premier test biologique a été développé par Druart et ses collaborateurs [Druart et al., 2010] au laboratoire Chrono-Environnement et consiste à mettre en contact des œufs d'escargot (*Helix Aspersa*) avec les différentes solutions (Figure I- 13). La toxicité est ensuite évaluée à partir du pourcentage d'éclosion des œufs. Le test commence par la récupération et le triage qualitatif des nouveaux œufs qui sont regroupés par groupe de dix puis déposés sur du papier filtre imbibé de solution ou d'eau pure, le tout placé dans des boites à pétri. Des témoins sont réalisés (groupe en contact avec l'eau pure) pour valider le test et pour comparer avec les taux d'éclosion obtenus avec les œufs en contact avec la solution. Les œufs sont ensuite placés dans un incubateur pendant 20 jours avec 18 heures de lumière par jour à la température de 20°C, avec un taux d'humidité régulé entre 80-90%. A la fin de la période d'incubation, on détermine le pourcentage d'éclosion qui est comparé au témoin. Afin d'estimer l'incertitude sur la mesure, entre trois et cinq groupes sont mis en contact avec chaque solution.

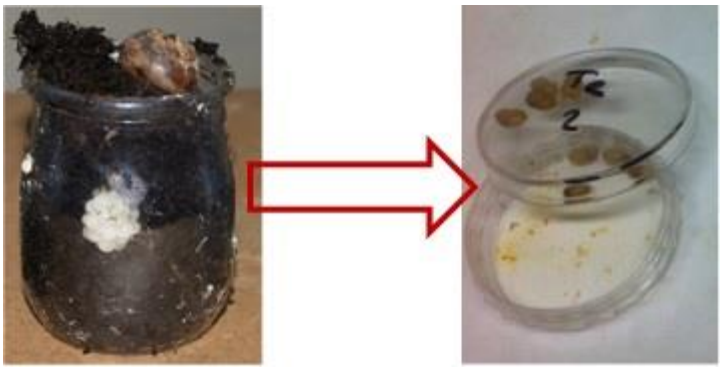

Figure I- 13 : Récupération des œufs d'escargot et mise en contact avec les solutions.

La toxicité des solutions a également été analysée grâce à un test normalisé (répondant à la norme ISO 6341 : 2012) qui a été réalisé par un laboratoire privé accrédité auprès du COFRAC, le Laboratoire Central D'analyses Industrielles (LCDI). Ce test consiste à mettre en contact un crustacé d'eau douce, le *Daphnia Magna* avec une solution saine à laquelle on ajoute un pourcentage donné de solution polluée. L'écotoxicité est ensuite évaluée à partir du taux d'inhibition de la mobilité des crustacés et plus particulièrement de la concentration à partir de laquelle 50% des crustacés sont immobilisés par rapport au témoin (critère EC50).

V. Article 1

Decontamination of polluted discharge waters from surface treatment industries by pressure-driven membranes: Removal performances and environmental impact

Résumé

L'objectif du travail présenté dans cette publication est l'évaluation de la faisabilité d'introduire une étape de filtration tangentielle pour supprimer de manière significative les ions métalliques et la toxicité présente dans une solution poly-contaminé.

Afin de déterminer la membrane présentant les meilleures performances, que ce soit en termes de rétention des ions métalliques ou de flux de perméation, 5 membranes de porosité différente (1 d'OI, 2 de NF et 3 d'UF) et de matériaux différents (4 organiques de différentes configurations 1 céramique tubulaire) ont été testées avec une solution synthétique constituée de six ions métalliques (Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}). Au vu des performances qui sont proposées dans cet article, il s'avère que la membrane de NF organique (Desal DK) présente le meilleur compromis entre rétention et flux de perméation.

Dans un deuxième temps, les performances de filtration obtenues avec la membrane Desal DK pour différentes solutions contenant les mêmes six ions métalliques ont été analysées à trois concentrations (1, 2 et 5 mg L^{-1}) et en présence de 0,05 mol L^{-1} de chlorure de sodium afin de se rapprocher de la salinité d'un effluent réel. Il a été montré dans cette publication que des taux de rejet supérieurs à 80 % ont été obtenus à haute pression appliquée (>20 bar), quelle que soit la solution (excepté Pb^{2+} en présence de NaCl). Il a également été observé que le taux de rejet en ions métalliques augmente lorsque la concentration de ces derniers augmente et que l'ajout de NaCl tend à diminuer légèrement le taux de rejet des différents métaux. De plus, une comparaison avec les courbes théoriques obtenues numériquement pour les sels seuls dans différentes conditions semble démontrer que les taux de rejets obtenus résultent des trois contributions (stérique, électrique et diélectrique) de l'exclusion aux interfaces. Néanmoins, il semble également qu'il soit capital de tenir compte des interactions entre les différents ions pour pouvoir décrire convenablement la sélectivité de leur séparation lorsque des mélanges ioniques sont étudiés.

Enfin, la filtration d'un effluent réel issu d'une industrie franc-comtoise a montré des performances remarquables en abattement de métaux (> 90 %), proches de celles obtenues avec les solutions synthétiques. De plus, les taux de rejet obtenus semblent augmenter très

faiblement lorsque la solution d'alimentation est progressivement concentrée en ne recyclant pas le perméat, comme ce serait le cas pour un procédé industriel. Avec ce mode de fonctionnement, nous avons néanmoins pu mettre en évidence une forte chute du flux de perméation au cours de la filtration, qui a été divisé par trois après 14 heures de fonctionnement (c'est-à-dire pour un facteur de réduction volumique de 1,7). Une telle chute ne pouvant être totalement engendrée par l'augmentation de la concentration de la solution d'alimentation, la présence d'un colmatage important de la membrane a ainsi pu être mis en évidence.

Pour finir, une étude écotoxicologique a été menée avec deux indicateurs biologiques, l'éclosion d'œufs d'escargot et la mobilité de daphnies. Cette étude a montré que la toxicité de solutions synthétiques polluées par les ions métalliques était presque totalement supprimée après traitement par NF. Dans le cas de la filtration de l'effluent industriel, le faible pourcentage d'éclosion d'œufs mis en contact avec la solution après traitement (40 %) a révélé une toxicité importante, qui n'a cependant pas été observée sur la mobilité des daphnies. Il semblerait donc que l'effluent contienne des composés susceptibles de perturber l'éclosion d'œufs d'escargot et qui ne sont pas totalement éliminé par NF. Une analyse approfondie des composés organiques de l'effluent avant et après traitement a montré que seuls deux hydrocarbures aromatiques de faible masse moléculaire n'étaient pas fortement retenus mais leurs concentrations ne semblent pas suffisantes pour expliquer une telle toxicité résiduelle.

Article 1 :

Decontamination of polluted discharge waters from surface treatment industries by pressure-driven membranes: Removal performances and environmental impact

Anthony Efligenir, Sébastien Déon, Patrick Fievet, Coline Druart, Nadia Morin-Crini, Grégorio Crini

Chemical Engineering Journal 258 (2014) 309–319

Chapitre 2 : Caractérisation des propriétés électriques et diélectriques de membranes de NF par spectroscopie d'impédance électrochimique

I. Spectroscopie d'impédance électrochimique

I.1. Principe de mesure de l'impédance électrochimique

L'étude de la réponse d'un système Solution│Membrane│Solution (ou Mercure │Membrane │ Mercure) à un signal alternatif de fréquence variable permet de caractériser le transfert interfacial membrane-solution (ou membrane-mercure) et le transport intra-membranaire des constituants de la solution. Tous les processus sont sollicités, les plus lents aux basses fréquences, comme les plus rapides aux fréquences élevées. La contribution des phénomènes lents disparaît lorsque la fréquence augmente car ceux-ci n'ont plus le temps de se dérouler avant le changement de polarité du signal alternatif.

L'application à un système électrochimique non linéaire d'une perturbation sinusoïdale de potentiel $\Delta\Psi$ (ou de courant ΔI) de fréquence variable f, autour d'un point de fonctionnement stationnaire (Ψo, Io) (Figure II- 1) permet grâce à la réponse ΔI (ou $\Delta\Psi$) de ce système, de calculer son impédance Z :

$$Z = \frac{\Delta\Psi}{\Delta I} \qquad \text{(II- 1)}$$

Pour assimiler le système électrochimique à un système linéaire, il est nécessaire d'imposer une perturbation de faible amplitude.

En tenant compte du déphasage Θ entre le courant et le potentiel, la perturbation ΔE et la réponse ΔI s'expriment de la façon suivante :

$$\Delta\Psi = |\Delta\Psi| \sin(\omega t) \qquad \text{(II- 2)}$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \Theta) \qquad \text{(II- 3)}$$

où ω représente la pulsation ($\omega = 2\pi f$) et t le temps.

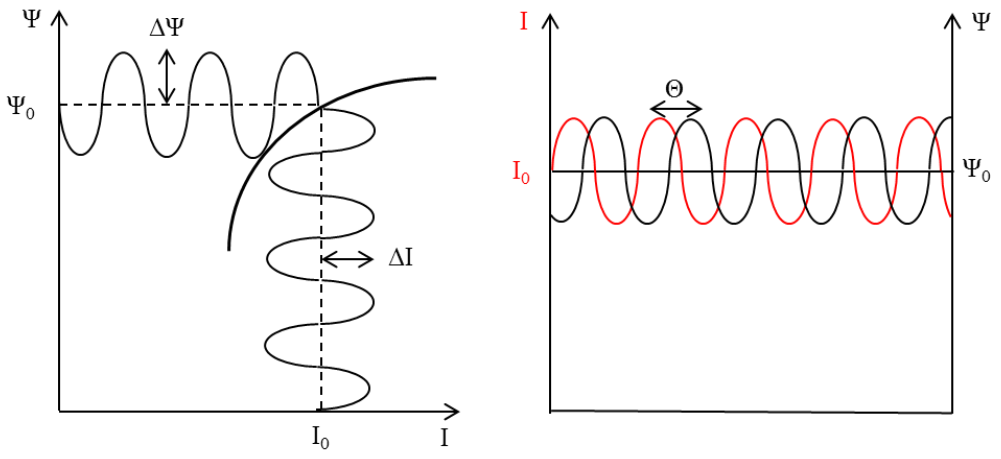

Figure II- 1 : Principe de l'analyse en petits signaux d'un système électrochimique non linéaire.

L'impédance peut être représentée comme un nombre complexe :

$$Z = Re(Z) + j\,Im(Z) \qquad \text{(II- 4)}$$

dont la partie réelle *Re (Z)* est égale à :

$$Re(Z) = |Z| \cos \Theta \qquad \text{(II- 5)}$$

et la partie imaginaire *Im (Z)* à :

$$Im(Z) = |Z| \sin \Theta \qquad \text{(II- 6)}$$

Les diagrammes d'impédance sont en général tracés soit dans le plan complexe de Nyquist où l'on porte en ordonnée l'opposé de la partie imaginaire - *Im (Z)* et en abscisse la partie réelle *Re (Z)*, soit dans le plan de Bode qui est le tracé du module de l'impédance |Z| et du déphasage Θ en fonction du logarithme de la fréquence (ou de la pulsation).

On peut modéliser le comportement d'un système électrochimique à l'aide de circuits électriques équivalents constitués de véritables composants électriques tels qu'une résistance, un condensateur ou même une inductance. La difficulté posée par cette approche résulte dans le choix non univoque du circuit équivalent. Il peut en effet exister plusieurs circuits équivalents compatibles avec le diagramme d'impédance obtenu. Le choix entre plusieurs circuits doit être réalisé en faisant varier les différents paramètres expérimentaux.

L'impédance d'un élément résistif est indépendante de la fréquence et vaut $Z = R$. Sa représentation dans le plan Nyquist est un point sur l'axe des abscisses.

L'impédance d'un condensateur C a pour expression : $Z = 1/(j\omega C)$. Sa représentation dans le plan Nyquist est une droite verticale coupant l'axe des réels à une valeur nulle aux fréquences élevées et tendant vers $+\infty$ aux basses fréquences.

L'impédance d'une inductance L a pour expression $Z = j\omega L$. Sa représentation dans le plan de Nyquist est une droite verticale coupant l'axe des réels à une valeur nulle aux basses fréquences et tendant vers $-\infty$ aux basses fréquences.

D'autres composants sont également utilisés dans les circuits électriques équivalents. Ils sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg ou l'élément à phase constante (CPE en anglais, pour "Constante Phase Element").

L'impédance de Warburg est caractéristique d'un processus de diffusion des porteurs de charge dans un matériau. Selon l'hypothèse retenue pour décrire la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir différentes expressions. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [Gabrielli, 1998] :

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \qquad \text{(II- 7)}$$

avec :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left[\frac{1}{C_{red}\sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox}\sqrt{D_{ox}}}\right] \qquad \text{(II- 8)}$$

où C_{ox} et C_{red} sont les concentrations en solution des espèces en solution appartenant au couple redox et D_{ox} et D_{red} leur coefficient de diffusion respectif, R représente la constante des gaz parfaits, T la température, F la constante de Faraday et A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions.

La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante [Gabrielli, 1998] :

$$Z_W(\omega) = R_d \frac{tanh\left(\sqrt{j\omega\frac{\delta_n^2}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega\frac{\delta_n^2}{D}}} \qquad \text{(II- 9)}$$

où R_d est une résistance de diffusion et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst.

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg). Cette dispersion en fréquence est associée à une distribution de capacités ou à un changement de capacité en fonction de la fréquence. Cette dispersion est représentée par une impédance nommée "élément à phase constante" (CPE), laquelle dépend de deux paramètres Q (appelé coefficient) et α ($0 \leq \alpha \leq 1$). L'expression de son impédance est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}} \qquad \text{(II- 10)}$$

Si la signification physique de Q et de α n'est pas toujours claire, l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que l'impédance passe d'une résistance à une capacité lorsque α varie de 0 à 1 (Figure II- 2). On notera également que dans le cas particulier où α est égal à 0,5, l'impédance correspondante est équivalente à une impédance de diffusion de Warburg [Zoltowski, 1998 ; Stoynov et Vladikova, 2005] et sa représentation dans le plan de Nyquist est une droite inclinée à 45°.

Le CPE est donc un élément extrêmement flexible pour ajuster les diagrammes. Toutefois, cela conduit à la perte de sa signification initiale en termes de dispersion de constantes de temps.

L'apparition du comportement CPE est liée à la présence d'une distribution de constantes de temps. Les distributions de constantes de temps peuvent se classer en deux groupes distincts. Un premier groupe est composé de distributions en deux dimensions à la surface de l'échantillon dans lesquelles se trouve l'influence du champ de potentiel et/ou de courant ainsi que les mécanismes d'adsorption lents d'espèces chargées. Le second est lié aux distributions en trois dimensions qui sont la combinaison entre les distributions en deux dimensions et des phénomènes liés à la dimension normale à la surface de l'échantillon comme la porosité ou la variation de composition dans les revêtements.

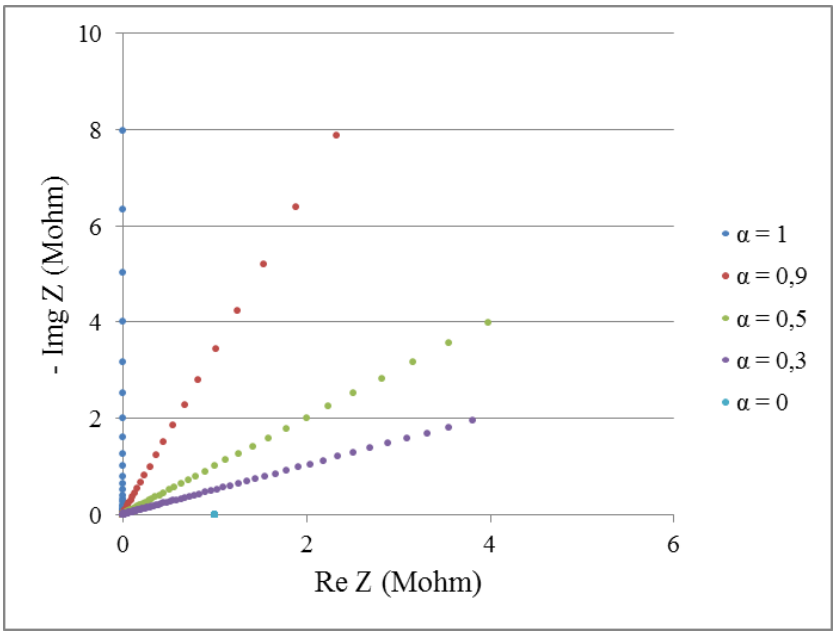

Figure II- 2 : Représentation de l'impédance de l'élément à phase constante dans le plan de Nyquist avec Q = 10^{-6} S s^{α}.

I.2. Circuits électriques simples

I.2.1. Résistance et CPE en parallèle

Ce paragraphe présente l'étude d'un circuit simple composé de l'association en parallèle d'une résistance et d'un élément CPE (*R//CPE*).

L'impédance de ce circuit s'écrit :

$$Z(eq) = \frac{R}{1+RQ(j\omega)^{\alpha}} \; ; \; \tau = RQ \qquad \text{(II- 11)}$$

L'équation (II-11) peut également être réécrite ainsi :

$$Z(eq) = \frac{R(1+\tau\omega^{\alpha}c_{\alpha})}{1+\tau^2\omega^{2\alpha}+2\tau\omega^{\alpha}c_{\alpha}} - j\frac{R\tau\omega^{\alpha}s_{\alpha}}{1+\tau^2\omega^{2\alpha}+2\tau\omega^{\alpha}c_{\alpha}} \qquad \text{(II- 12)}$$

Le diagramme de Nyquist correspondant est un demi-cercle de diamètre *R* plus ou moins aplati selon la valeur du paramètre α (Figure II- 3). Aux fréquences élevées, l'impédance du système tend vers zéro et aux basses fréquences, l'impédance est égale à *R*. Au sommet du cercle (partie imaginaire maximale), la pulsation ω_c s'écrit :

$$\omega_c = \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{\alpha}}} \qquad \text{(II- 13)}$$

La valeur de la pseudo-capacité (ou capacité effective) C_{eff} pour le circuit $R//C_{eff}$ donnant la même fréquence caractéristique que celle du circuit *R//Q* est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\omega_c = \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{\alpha}}} = \frac{1}{RC_{eff}} \Rightarrow C_{eff} = Q^{\frac{1}{\alpha}} R^{\frac{(1-\alpha)}{\alpha}} \quad \text{(II- 14)}$$

Lorsque α = 1, le CPE est une capacité pure et l'on observe un demi-cercle (de diamètre R) centré sur l'axe des réels. La pulsation ω_c correspondant à la partie imaginaire maximale s'écrit alors :

$$\omega_c = \frac{1}{RC} \quad \text{(II- 15)}$$

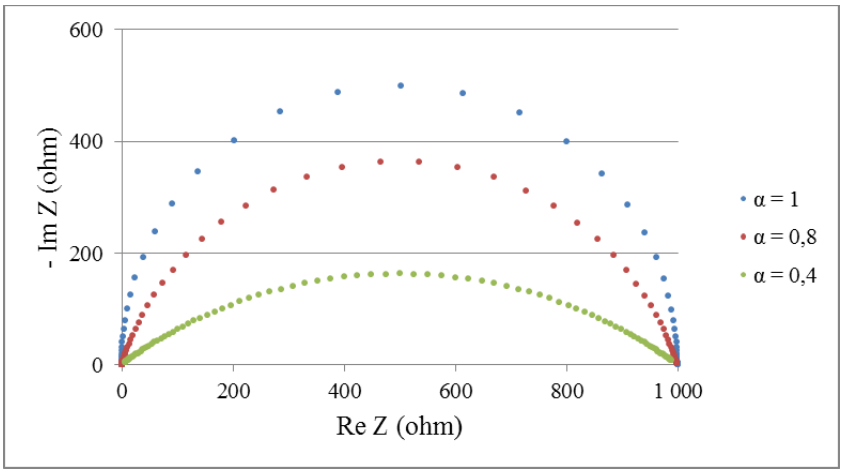

Figure II- 3 : Représentation du circuit R//CPE dans le plan de Nyquist, influence du paramètre α de l'élément à phase constante avec R = 1000 Ω, Q = 10^{-4} S s^{α}.

I.2.2. Circuits R//C en série

La Figure II- 4 présente l'association en série de deux circuits RC constitués chacun d'une résistance et d'une capacité en parallèle. L'impédance de l'ensemble est :

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1+j\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1+j\omega R_2 C_2} \quad \text{(II- 16)}$$

En posant :

$$K_p = R_1 + R_2 \quad \text{(II-16 a)}$$

$$\tau_1 = R_1 C_1 \quad \text{(II-16 b)}$$

$$\tau_2 = R_2 C_2 \quad \text{(II-16 c)}$$

$$\tau_c = \frac{(R_1 R_2 C_1 + R_1 R_2 C_2)}{R_1 + R_2} \quad \text{(II-16 d)}$$

On peut écrire :

$$Z(j\omega) = \frac{K_p(1+j\omega\tau_c)}{(1+j\omega\tau_1)(1+j\omega\tau_2)} \quad \text{(II- 17)}$$

Le diagramme d'impédance correspondant à ce circuit est constitué de deux demi-cercles de diamètre R_1 et R_2 lorsque les valeurs des constantes de temps $\tau_1 = R_1C_1$ et $\tau_2 = R_2C_2$

sont suffisamment différentes (cas 1 et 2 sur la Figure II- 4). Lorsque elles deviennent proches, les deux demi-cercles se chevauchent (cas 3 sur la Figure II- 4), et un seul demi-cercle (de diamètre R_1+R_2) est observé lorsqu'elles sont égales (cas 4 sur la Figure II- 4). La distinction de chaque sous-circuit *R//C* n'est donc possible que si les constantes de temps associées sont suffisamment différentes.

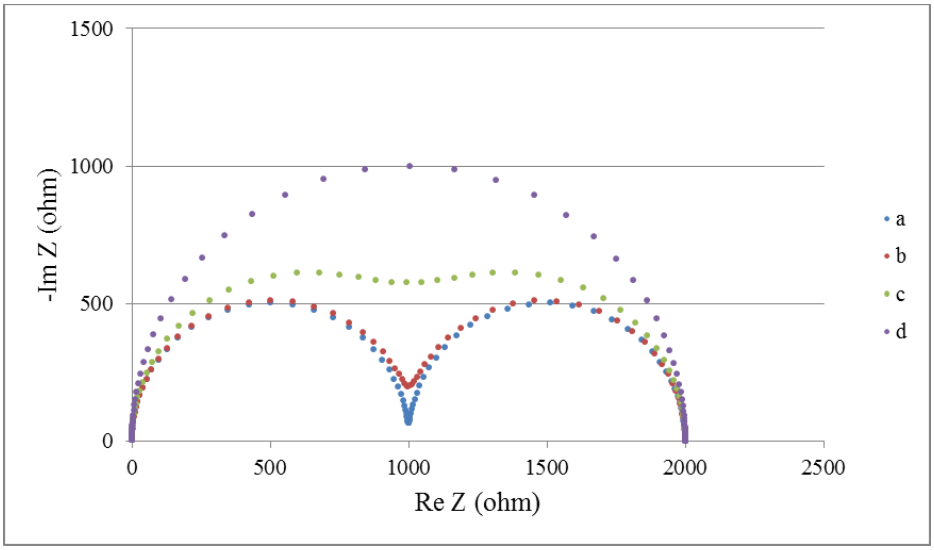

Figure II- 4 : Représentation de l'association en série de deux circuits RC placés en parallèle dans le plan de Nyquist avec cas a : $R_1 = R_2 = 1000\ \Omega$ $C_1 = 10^{-8}$ F $C_2 = 10^{-5}$ F, cas b : $R_1 = R_2 = 1000\ \Omega$ $C_1 = 10^{-8}$ F $C_2 = 10^{-6}$ F, cas c : $R_1 = R_2 = 1000\ \Omega$ $C_1 = 10^{-8}$ F $C_2 = 10^{-7}$ F, cas d : $R_1 = R_2 = 1000\ \Omega$ $C_1 = 10^{-8}$ F $C_2 = 10^{-8}$ F.

I.3. Modélisation du système étudié mercure/couche membranaire/mercure

Les membranes organiques de nanofiltration (NF) sont constituées d'une couche support macroporeuse assurant une bonne résistance mécanique et d'une couche active microporeuse régissant la sélectivité. Une ou plusieurs couches intermédiaires mésoporeuses dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression se trouvent généralement entre la couche support et la couche active. Ces différentes couches sont donc des matrices polymères plus ou moins poreuses.

Dans le modèle considéré, une couche est décrite par un ensemble de pores droits, parallèles et remplis de solution (Figure II- 5). D'un point de vue électrique, chaque pore peut être représenté par une résistance locale r_{pi} en parallèle avec une capacité locale c_{pi}. De même, le matériau polymère entre deux pores est modélisé par une résistance locale r_{mpi} en parallèle avec une capacité locale c_{mpi}. On suppose que le courant à travers la couche n'est pas limité par la diffusion des ions dans les pores. Les capacités c_{pi} étant en parallèle, la capacité totale due aux pores (C_p) est la somme de toutes les capacités c_{pi} :

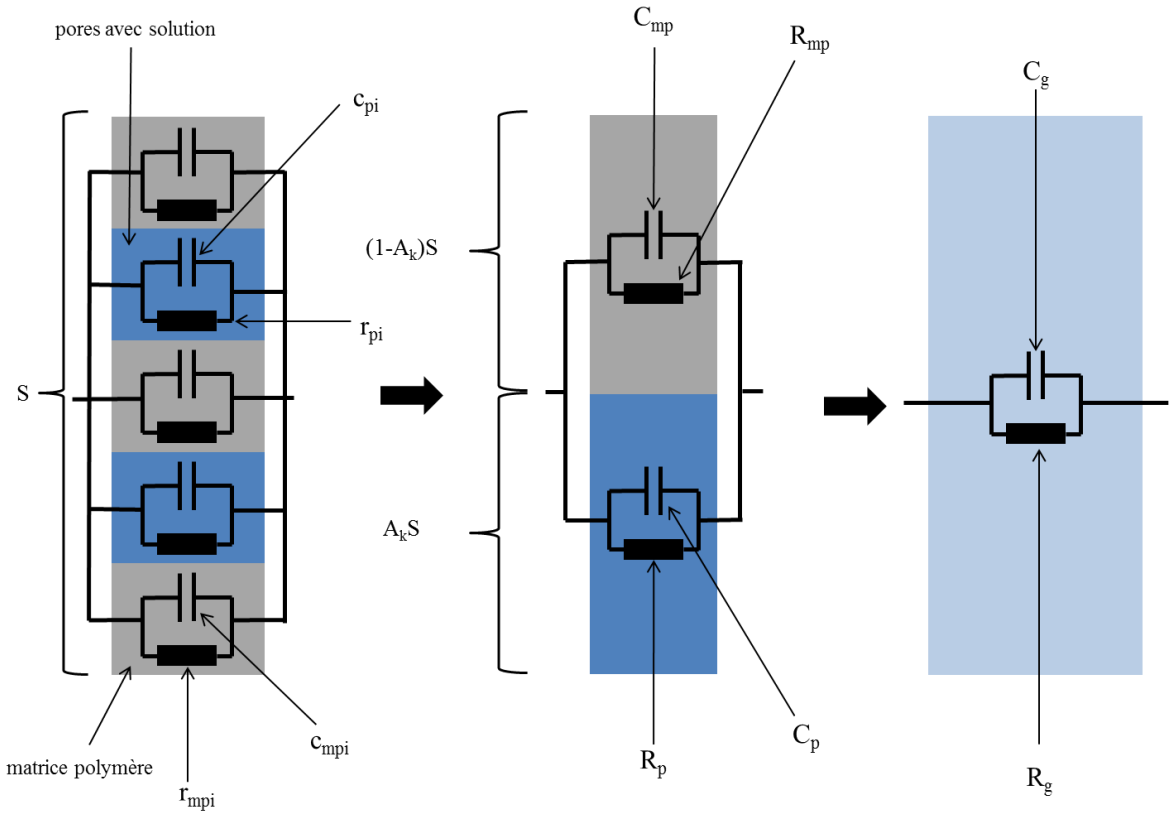

Figure II- 5 : Modélisation d'une couche membranaire de porosité A_k (les pores sont remplis de solution).

$$\frac{1}{Z_{C_p}} = \frac{1}{Z_{c_{p1}}} + \frac{1}{Z_{c_{p2}}} + \cdots + \frac{1}{Z_{c_{pn}}} = j\omega C_p = j\omega(c_{p1} + c_{p2} + \cdots + c_{pn}) \qquad \text{(II- 18)}$$

De même, la conductance totale due aux pores (G_p) est la somme de toutes les conductances G_{pi} :

$$\frac{1}{Z_{R_p}} = \frac{1}{Z_{r_{p1}}} + \frac{1}{Z_{r_{p2}}} + \cdots + \frac{1}{Z_{r_{pn}}} = G_p = G_{p1} + G_{p2} + \cdots + G_{pn} = \frac{1}{R_p} \qquad \text{(II- 19)}$$

Pour le matériau polymère, un raisonnement analogue conduit aux relations suivantes :

$$\frac{1}{Z_{C_{mp}}} = \frac{1}{Z_{c_{mp1}}} + \frac{1}{Z_{c_{mp2}}} + \cdots + \frac{1}{Z_{c_{mpn}}} = j\omega C_{mp} = j\omega(c_{mp1} + c_{mp2} + \cdots + c_{mpn}) \qquad \text{(II- 20)}$$

$$\frac{1}{Z_{R_{mp}}} = \frac{1}{Z_{r_{mp1}}} + \frac{1}{Z_{r_{mp2}}} + \cdots + \frac{1}{Z_{r_{mpn}}} = G_{mp} = G_{mp1} + G_{mp2} + \cdots + G_{mpn} = \frac{1}{R_{mp}} \qquad \text{(II- 21)}$$

La conductance globale (G_g) et la capacité globale (C_g) de la couche membranaire (matrice polymère + pores) peuvent être exprimées en fonction des composants électriques modélisant la matrice polymère et les pores :

$$G_g = G_p + G_{mp} \qquad \text{(II- 22)}$$

$$C_g = C_p + C_{mp} \quad \text{(II- 23)}$$

avec :

$$G_g = \kappa_g \frac{S}{\Delta x} \quad \text{(II-24 a)}$$

$$G_p = \kappa_p \frac{A_k S}{\Delta x} \quad \text{(II-24 b)}$$

$$G_{mp} = \kappa_{mp} \frac{(1-A_k)S}{\Delta x} \quad \text{(II-24 c)}$$

$$C_g = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_g S}{\Delta x} \quad \text{(II-24 d)}$$

$$C_p = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_p A_k S}{\Delta x} \quad \text{(II-24 e)}$$

$$C_{mp} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{mp} (1-A_k) S}{\Delta x} \quad \text{(II-24 f)}$$

S représente la surface de la couche, Δx son épaisseur et A_k sa porosité. κ_g, κ_p et κ_{mp} désignent la conductivité globale de la membrane, la conductivité de la solution dans les pores et la conductivité de la matrice polymère, respectivement. ε_0, ε_g, ε_p et ε_{mp} sont la permittivité du vide, la constante diélectrique globale d'une couche membranaire, la constante diélectrique de la solution dans les pores et la constante diélectrique du matériau polymère, respectivement.

En introduisant les équations (II-24 a), (II-24 b) et (II-24 c) dans l'équation (II-22), on obtient l'expression de la conductivité globale de la couche membranaire :

$$\kappa_g = (1 - A_k)\kappa_{mp} + A_k \kappa_p \quad \text{(II- 25)}$$

Si la matrice polymère est très peu conductrice ($\kappa_{mp} \sim 10^{-12}$ S m^{-1} [Montalvillo et al., 2014]) par rapport à la solution contenue dans les pores, la relation (II-25) devient alors :

$$\kappa_g = A_k \kappa_p \quad \text{(II- 26)}$$

En introduisant les équations (II-24 d), (II-24 e) et (II-24 f) dans l'équation (II-23), on obtient l'expression de la constante diélectrique globale de la couche membranaire :

$$\varepsilon_g = (1 - A_k)\varepsilon_{mp} + A_k \varepsilon_p \quad \text{(II- 27)}$$

Une couche membranaire peut donc être modélisée par un schéma électrique équivalent composé d'une seule résistance (ou conductance *Gg*) branchée en parallèle avec une seule capacité (*Cg*).

La Figure II- 6 montre un exemple de spectre d'impédance dans le plan de Nyquist obtenu pour le système étudié mercure/couche active de membrane/mercure. Celui-ci est constitué d'un demi-cercle aplati et d'une droite inclinée sur l'axe des réels. Le circuit électrique équivalent proposé pour décrire ce système est composé d'une résistance de

couche, R_g, en parallèle avec un CPE (Q_g, α_g), le tout étant branché en série avec un autre CPE (Q_e, α_e). Les composants en parallèle rendent compte de la chute de potentiel à travers la couche active alors que l'élément CPE placé en série rend compte de la chute de potentiel à travers la double couche électrique présente à la surface du mercure.–Pour les électrodes bloquantes (pas de réaction faradique à la surface de l'électrode) comme le mercure, le comportement non idéal de la capacité de double couche est bien connu et est habituellement attribué à l'hétérogénéité et/ou à la rugosité de la surface de l'électrode [Lukacs, 1997 ; Lukacs, 1999]. En ce qui concerne la couche active, le comportement non idéal de la capacité peut résulter d'une variation des propriétés de la couche dans la direction normale à l'électrode (c'est-à-dire à travers l'épaisseur de la couche). Cette hétérogénéité peut provoquer une dispersion des constantes de temps qui, pour une fonction de distribution appropriée, peut être exprimée en terme de CPE [Hirschorn et al., 2010]. A partir des paramètres de cet élément, il est alors possible de remonter à une valeur de capacité dite "effective" à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{eff} = Q_g^{\frac{1}{\alpha_g}} R_g^{\frac{(1-\alpha_g)}{\alpha_g}} \qquad \text{(II- 28)}$$

où R_g représente la résistance de la couche, et Q_g et α_g sont les paramètres de l'élément CPE. Lorsque $\alpha_g = 1$, Q_g a la même unité qu'une capacité.

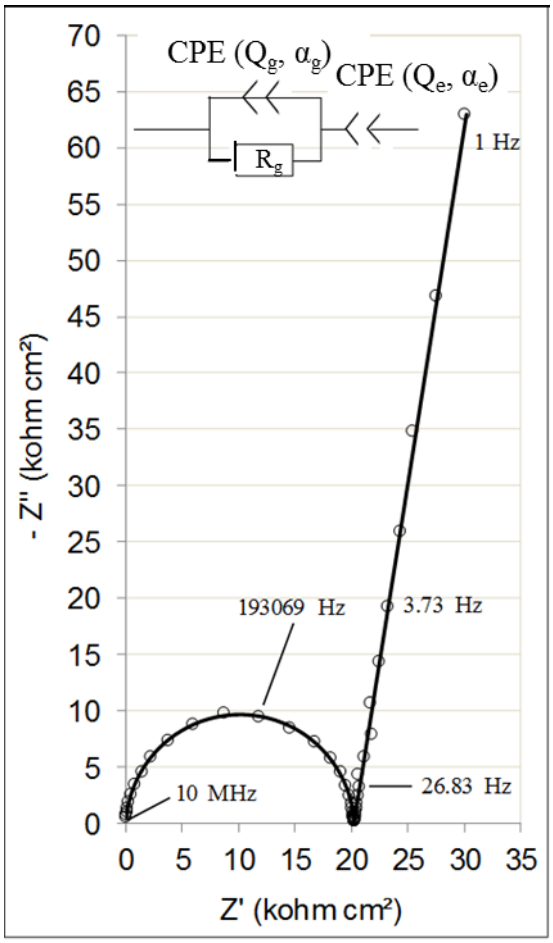

Figure II- 6 : Diagramme d'impédance (dans le plan de Nyquist) d'une membrane imbibée de solution dont les faces sont en contact avec du mercure.

II. Etat de l'art

De très nombreux travaux visant à relier les caractéristiques d'une membrane de NF à ses propriétés de transfert ainsi qu'à mettre au point des outils fiables de modélisation du transport ont été menés au cours des deux dernières décennies. Dans les modèles de transport les plus récents, les mécanismes d'exclusion considérés incluent la gêne stérique, l'exclusion de Donnan et les effets diélectriques comprenant l'effet de Born (induit par l'écart entre les constantes diélectriques des solutions se trouvant à l'intérieur et à l'extérieur des pores), les forces images (phénomène d'exclusion diélectrique provenant de l'interaction entre un ion et les charges de polarisation induites à la surface des pores du fait de la différence des constantes diélectriques entre le matériau membranaire et la solution) ou les deux. La validation des modèles passe nécessairement par une comparaison des taux de rejet calculés à ceux obtenus expérimentalement. Cette validation peut se faire en ajustant les paramètres du modèle sur les courbes expérimentales de taux de rejet. L'inconvénient de cette approche réside dans le choix non univoque des paramètres d'ajustement, notamment lorsque le nombre d'espèces en solution n'est pas important. En effet, il peut exister plusieurs combinaisons de paramètres permettant de décrire les mêmes taux de rejet expérimentaux. Une alternative possible consiste à déterminer les paramètres du modèle à partir de grandeurs expérimentales autres que le taux de rejet. Par exemple, des auteurs [Escoda et al., 2010] ont déterminé certains paramètres de leur modèle (dont la constante diélectrique de solutions à l'intérieur des pores) en mesurant le potentiel de membrane s'établissant de part et d'autre d'une membrane de NF séparant deux solutions ternaires (3 ions) à des concentrations différentes. Cette approche présente néanmoins l'inconvénient d'utiliser tout ou partie des équations du modèle pour déterminer le paramètre recherché. D'autre part, si l'objectif est d'utiliser le modèle à des fins prédictives, les paramètres du modèle (en particulier la constante diélectrique de la solution dans les nanopores et la densité de charge membranaire) doivent être déterminées de manière totalement indépendante, c'est-à-dire sans avoir recours au modèle de transport lui-même.

En ce qui concerne la constante diélectrique de la solution interne, l'examen de la littérature montre que les valeurs déduites des modèles de rétention se situent dans la gamme 40-75 selon la membrane et la composition de la solution. Bien que ces valeurs soient cohérentes avec des résultats de simulation par dynamique moléculaire dans des structures confinées du même ordre de grandeur [Senapati et Chandra, 2001], elles restent néanmoins à confirmer par des mesures totalement indépendantes.

Parmi les différents paramètres des modèles de transport, la détermination expérimentale de la constante diélectrique de la solution dans les pores de la couche active d'une membrane s'avère extrêmement difficile. Cette difficulté est due à la présence de une ou plusieurs couches « support » (assurant la résistance mécanique) et « intermédiaire » (permettant le dépôt de la couche active) beaucoup plus épaisses que la couche active (régissant les propriétés de rétention).

La spectroscopie d'impédance électrochimique (ou la spectroscopie diélectrique) est certainement la méthode transitoire la plus performante pour étudier des systèmes hétérogènes complexes. Elle repose sur l'analyse des constantes de temps (ou des relaxations diélectriques) associées aux propriétés intrinsèques des systèmes étudiés. Grâce à une analyse théorique rigoureuse, il est possible de déterminer les constantes diélectriques et conductivités de systèmes membrane/solution. Elle a été utilisée pour étudier les propriétés électriques et structurales de membranes synthétiques [Asaka, 1989 ; Coster et al., 1992 ; Li et Zhao, 2004 ; Benavente, 2005 ; Zhao et Li, 2006 ; Freger et Bason, 2007 ; Bason et al., 2007 ; Zhao et Ni, 2011 ; Montalvillo et al., 2014] et biologiques [Takashima et al.,1988 ; Terrettaz et al., 2003]. Toutefois, son application aux membranes de NF est beaucoup plus restreinte probablement dû à la structure multicouche de ces matériaux.

L'examen de la littérature montre que très peu de travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés électriques et diélectriques de membranes de NF par spectroscopie d'impédance (ou spectroscopie diélectrique). C'est pourquoi, cet état de l'art inclura également des études effectuées sur des membranes proches de la NF (osmose inverse (OI) ou basse ultrafiltration (UF)).

En 1989, Asaka [Asaka, 1989] a étudié les propriétés diélectriques de membranes d'osmose inverse en acétate de cellulose en fonction du degré de substitution (DS compris entre 1,72 et 2,86) des groupements hydroxyles par des fonctions acétyles. Le système étudié fut de type solution/membrane/solution avec l'électrolyte NaCl à la concentration de $20x10^{-3}$ mol L^{-1}. Les résultats montrent que la constante diélectrique de la membrane diminue (de 20 à 7) avec l'augmentation du DS. Ce résultat est expliqué par la chute (de 20 à 10%) de la teneur en eau du polymère avec l'augmentation du DS. Le polymère sec est peu affecté par le DS et sa constante diélectrique est proche de 4. Le rapport de la conductivité de la membrane sur la conductivité de la solution externe décroît également (de 10^{-3} à $2x10^{-8}$) avec l'augmentation du DS. La conductivité de la membrane s'avère donc être 1000 à $50x10^{6}$ fois plus faible que

celle de la solution externe. L'auteur explique ce résultat par la faible charge de la membrane et sa faible teneur en eau.

D'autres auteurs [Benavente et al., 2000] ont étudié l'influence du degré de sulfonation (0, 5, 10 et 20% d'unités sulfonées) d'une membrane dense en polysulfone sur ses caractéristiques électriques. Les échantillons de membrane ont été placés entre deux solutions identiques de NaCl à des concentrations comprises entre 10^{-3} et $5x10^{-2}$ mol l^{-1}. Pour les membranes non sulfonée et sulfonée à 5%, les constantes diélectriques globales ont pu être déterminées. Elles sont respectivement égales à 13 et 37. Les auteurs ont également étudié l'évolution de la résistivité de la membrane en fonction du degré de sulfonation et de la concentration en électrolyte. Ils ont observé que la résistivité de la membrane diminuait avec l'augmentation du degré de sulfonation, par un facteur 10^6 lorsque le degré de sulfonation variait de 0 à 20%, et qu'elle diminuait également avec l'augmentation de la concentration en électrolyte. Ces résultats ont été expliqués par une modification des paramètres de transport et de structure de la membrane avec le degré de sulfonation.

Dans une autre étude, Cãnas et Benavente [Canas et Benavente, 2002] ont étudié les propriétés électriques et structurales d'une membrane de NF en polyéthersulfone. Celle-ci fut placée entre deux solutions identiques de NaCl ou de KCl à des concentrations variant de 10^{-3} à 10^{-2} mol L^{-1}. Deux demi-cercles plus ou moins complets ont été obtenus dans le plan de Nyquist, lesquels ont été attribués aux deux couches – poreuse (couche support) et "dense" (couche active) – de la membrane. La capacité de la couche active s'est avérée être peu influencée par la concentration et la nature de l'électrolyte. A partie de cette grandeur, une épaisseur de couche active de 200 nm a été estimée. Cette valeur semble raisonnable pour une couche active. Toutefois, la constante diélectrique utilisée pour le calcul de l'épaisseur et la surface de l'échantillon exposée ne sont pas précisées dans l'article. Comme il était prévisible, la résistance de la couche poreuse s'est avérée être plus importante que celle de la couche dense en raison de son épaisseur.

Ariza et ses collaborateurs [Ariza et al., 2000] ont également appliqué la SIE à l'étude de deux membranes de NF constituées d'un support en polysulfone et d'une couche en polyamide. Dans les diagrammes d'impédance obtenus, les auteurs prétendent avoir identifié trois demi-cercles. Les deux obtenus aux plus basses fréquences ont été attribués aux couches support et active des membranes. A partir des valeurs de capacité correspondant à la couche

active, des épaisseurs de couche de 230 et 820 nm ont été déterminées en fixant la constante diélectrique du polyamide à 5. La deuxième valeur semble être quelque peu surestimée.

Zhao et Li [Zhao et Li, 2006] ont effectué des mesures diélectriques sur une membrane de NF (polyester/polyéthersulfone sulfoné) immergées dans différentes solutions électrolytiques à différentes concentrations. En s'appuyant sur la théorie de la polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner, deux relaxations furent détectées : l'une fut attribuée à la polarisation interfaciale membrane/solution externe et l'autre, à l'hétérogénéité structurale de la membrane. Un modèle diélectrique multi-phase fut utilisé pour déterminer les paramètres électriques (capacitance et résistance) des deux couches constituant la membrane. Les valeurs de capacitance et de conductance furent différentes pour les deux couches, ces paramètres variant différemment avec la concentration et la nature de l'électrolyte selon la couche. Ces différences de comportement ont été expliquées par des différences de teneur en eau et de taille de pore entre les deux couches. Par exemple, la conductance de la couche "poreuse" s'est avérée varier peu avec la nature de l'électrolyte comparativement à celle de la couche "dense". D'après les auteurs, la couche "dense" ayant des pores plus petits et une plus faible teneur en eau, elle induirait une plus grande exclusion diélectrique et discriminerait ainsi mieux les ions en fonction de leur charge et de leur taille. En ce qui concerne la capacitance, des comportements opposés furent observés entre les deux couches. Pour la couche "dense", la capacitance augmente avec la concentration puis se stabilise alors qu'elle chute avant de se stabiliser pour la couche "poreuse". D'après les auteurs, les variations de capacitance reflèteraient un changement de structuration du polymère. A partir des données de capacitance et de conductance, une épaisseur voisine de 60 µm fut déterminée pour chaque couche. Cette étude montre que la spectroscopie diélectrique a permis de discerner deux couches (probablement le support tissé et la couche constituée du support et de la couche active) d'épaisseur similaire mais de porosité différente. Cependant, au regard de l'épaisseur des couches, il semblerait que la couche active seule (nettement plus fine que 60 µm) n'ait pas pu être identifiée.

Li et Zhao [Li et Zhao, 2004] ont effectué le même type de mesures que précédemment mais cette fois en enlevant le support tissé pour ne garder qu'une couche dite "effective" (couche active + couche support) d'épaisseur 90 µm. Le système étudié solution/membrane/solution montra une seule relaxation diélectrique, indiquant la présence d'une seule interface et donc deux phases associées : la membrane et la solution. En d'autres termes, les deux couches de la membrane n'ont pas pu être séparées. Ces auteurs ont étudié

l'influence de la nature et de la concentration du sel sur la constante diélectrique de la couche "effective". Les résultats montrent que la constante diélectrique dépend de la nature du sel mais qu'elle est peu influencée par la concentration : une diminution de moins de une unité est observée sur la gamme de concentrations $2{,}5x10^{-5}$ – $8x10^{-3}$ mol L^{-1}). Cette légère diminution serait due à l'hydratation des ions, c'est-à-dire à un nombre croissant de molécules d'eau interagissant avec les ions de plus en plus nombreux. Pour les huit sels utilisés, la constante diélectrique varie entre 6 (LiCl) et 10 ($CuCl_2$). Selon l'auteur, la variation de la constante diélectrique avec la nature du sel pourrait être due à une variation de la fraction volumique d'eau dans la membrane induite par la nature des ions eux-mêmes ou par le temps de séjour de la membrane dans la solution qui fut différent pour chaque solution électrolytique (les mesures furent réalisées sur un seul échantillon de membrane). Les auteurs montrent également que la conductivité de la membrane est inférieure à la conductivité de la solution externe, qu'elle augmente avec la concentration (due à une plus grande pénétration des ions dans la membrane) et que le rapport de la conductivité membranaire sur la conductivité de la solution externe chute avec l'augmentation de la concentration. L'évolution de ce rapport est en accord avec la distribution des ions aux interfaces couche effective/solution selon l'équilibre de Donnan. L'ajustement du modèle de Donnan sur l'expérience permet de déterminer la charge fixe de la membrane. Le rapport de conductivité dépend également de la nature du sel : pour des concentrations supérieures à $4x10^{-3}$ mol L^{-1}, il est de $3x10^{-4}$ pour $CuCl_2$ et $1{,}5x10^{-4}$ pour LiCl.

Récemment, Montalvillo et ses collaborateurs [Montalvillo et al., 2014] ont étudié les propriétés électriques d'une membrane de NF en polysulfone/polyamide placée entre deux solutions identiques de KCl à différentes concentrations (10^{-5} à 10^{-2} mol L^{-1}). La représentation des mesures d'impédance dans un diagramme de Nyquist fait apparaître trois demi-cercles. Le demi-cercle à hautes fréquences a été attribué à la réponse de la solution externe et de la solution dans le support de la membrane, le demi-cercle à fréquences intermédiaires à la réponse de la couche active (d'épaisseur 90 nm) et le demi-cercle à basses fréquences à la réponse de l'interface électrode de mesure/solution. La réponse du système en l'absence de membrane (électrode/solution/électrode) est quant à elle composée de deux demi-cercles. La taille du premier demi-cercle (hautes fréquences) étant plus importante en présence de la membrane, ce demi-cercle fut alors attribué à la solution à l'intérieur de la couche support et à la solution externe. Toutefois, il est à noter que cette augmentation de taille pourrait également être due à une couche de solution plus épaisse entre l'électrode et la

membrane puisque la cellule utilisée par les auteurs ne permettait pas de maîtriser parfaitement la distance entre l'électrode et la solution externe. Quoiqu'il en soit, à partir des valeurs de capacité correspondant au demi-cercle intermédiaire (réponse de la couche active), les auteurs ont pu déterminer la constante diélectrique de la solution dans les pores (ε_p). Pour cela, ils ont considéré un modèle de deux capacités en parallèle, l'une correspondant au polyamide et l'autre à la solution dans les nanopores. La fraction volumique de solution dans la couche active (ou porosité) fut déterminée à partir de mesures de perméabilité hydraulique et d'épaisseur de couche active (par microscopie électronique à balayage). Des valeurs comprises entre 7 et 14 ont été obtenues pour ε_p en considérant des pores cylindriques. Elles sont 2,7 fois plus élevées pour une géométrie de pore en forme de feuillets en raison d'un moindre confinement pour cette géométrie. Les auteurs ont également déterminé la conductivité de la solution dans les nanopores en utilisant un modèle de résistances en parallèle (l'une correspondant au polyamide et l'autre à la solution dans les nanopores). Les résultats obtenus montrent que la conductivité de la solution dans les nanopores est environ 10^4 fois plus faible que celle de la solution externe, qu'elle augmente avec la concentration (due à une moindre exclusion des ions par effets électrique et diélectrique) et que le rapport de la conductivité des pores (κ_p) sur la conductivité externe (κ_b) chute avec l'augmentation de la concentration. La dépendance du rapport κ_p/κ_b en fonction de la concentration a été analysée en considérant que la répartition des ions aux interfaces est régie par des effets stériques, électriques et diélectriques (incluant à la fois l'effet de Born et les forces images). Comme il était prévisible, la densité de charge volumique déterminée à partir des mesures de conductivité à l'aide de ce modèle s'est avérée être inférieure à celle estimée à l'aide du modèle utilisé par Li et Zhao [Li et Zhao, 2004], lequel ne considérait que le mécanisme d'exclusion de Donnan.

Afin de s'affranchir de la contribution de la couche support en polysulfone présente dans des membranes de NF et d'OI, Bason et ses collaborateurs [Bason et al., 2007] ont eu l'idée de la dissoudre à l'aide de solvants organiques appropriés laissant intacte la couche active en polyamide. Celle-ci fut fixée sur un substrat de carbone servant à la fois de support et d'électrode. Ces électrodes modifiées ont alors été utilisées pour étudier le transport d'ions dans la couche active isolée de ces membranes. L'utilisation de différents type d'ions (électro-actifs et électro-inactifs) a permis d'estimer différents paramètres tels que la perméabilité ionique et le coefficient de diffusion ionique dans la couche active, le coefficient de partage à l'interface film/solution et la charge fixe de la couche active. Les résultats obtenus pour les

différents films de polyamide indiquent que le mécanisme d'exclusion ionique inclut l'effet électrique de Donnan ainsi que d'autres effets. Pour la couche de polyamide de la membrane d'OI, la charge fixe fut estimée à 10^{-5}–10^{-4} mol L^{-1}. Cette charge est faible mais suffisante pour exclure les sels à des concentrations inférieures à 10^{-1} mol L^{-1} due à une exclusion importante des ions par des mécanismes autres que l'exclusion de Donnan. L'analyse de la capacitance de la couche active a révélé un comportement non idéal, différent de celui d'un matériau diélectrique homogène parfaitement plan. En effet, un comportement non linéaire fut obtenu entre la capacitance et la conductance, probablement dû à l'hétérogénéité structurale des couches de polyamide et/ou à la contribution de mécanismes de polarisation autre que diélectrique telle que la polarisation tangentielle des doubles couches électriques intra-membranaires (interface polymère-solution intramembranaire).

III. Matériel et méthodes

III.1. Membranes et solutions

- La membrane étudiée est une membrane organique plane de NF de type DK commercialisée par la société Osmonics. Elle est constituée d'une couche active en polyamide, d'une couche support en polysulfone et d'un support tissé. Ses caractéristiques sont les suivantes :
  - Seuil de coupure : 150–300 Daltons (déterminé avec des solutés neutres ; Donnée fournisseur)
  - Gamme de pH d'utilisation : 3-9
- Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée de qualité milli-Q (conductivité ≤ 1µS cm^{-1}) et leur pH fut de 5,9 ± 0,2.

Des essais de filtration ont été réalisés avec une solution de glucose à 2 g L^{-1} pour déterminer le rayon de pore moyen de la membrane étudiée. Le glucose utilisé fut de qualité analytique (Fisher Scientific).

Les mesures d'impédance ont été effectuées avec des solutions électrolytiques de KCl, KI, LiCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ à la concentration de 10^{-5} mol L^{-1}. Les sels furent de qualité analytique (Fischer Scientific). La conductivité des solutions se situait dans la gamme 1,9–3,3 µS cm^{-1}.

Trois solvants ont été utilisés pour dissoudre le support de la membrane : toluène, propane-2-ol, diméthyle formamide. Ils furent de qualité analytique (Alfa Asear).

III.2. Mesures d'impédance

III.2.1. Dispositif expérimental

Les mesures d'impédance ont été effectuées avec un spectromètre d'impédance Solartron 1260A (Solartron Analytical) pouvant réaliser des mesures comprises entre 32 MHz et 10 µHz. La gamme de fréquences utilisée dans ce travail fut 10 MHz–1 Hz. Les câbles coaxiaux reliant les électrodes au spectromètre furent de type RG 58u à faible perte et à coefficient de vélocité élevé. Le spectromètre d'impédance a été piloté par le logiciel Zplot® (Scribner Associates, Inc.) et les résultats ont été traités avec le logiciel Zview™ (Scribner Associates, Inc.).

La cellule de mesure utilisée est présentée sur la Figure II- 7. Celle-ci est constituée de deux demi-cellules en polycarbonate d'un volume individuel de 90 mL entre lesquelles vient s'insérer un système « support percé/échantillon de membrane/support percé ». L'étanchéité du système est assurée par des joints plats en caoutchouc.

Des lamelles en verre (24x24x0,160 mm) et des plaques en plexiglass (24x24x1,86 mm) ont été utilisées comme support d'échantillons de couche active seule et de membrane, respectivement. Contrairement au plexiglass, le verre ne réagit pas avec les solvants organiques utilisés (toluène, butane-2-ol et DMF) pour la dissolution de la couche support (voir ci-après). Les lamelles et les plaques sont percées en leur centre d'un trou de 1 mm de diamètre (0,78 mm^2) et de 10 mm de diamètre (78 mm^2), respectivement. Le trou de 1 mm fut obtenu par ultra-sons et celui de 10 mm à l'aide d'un foret.

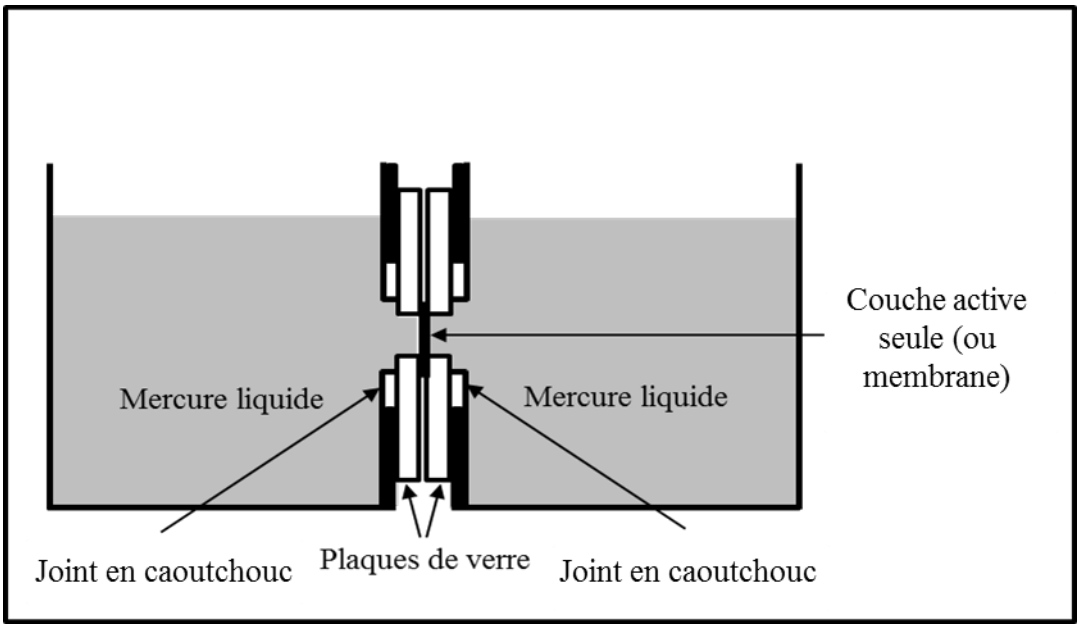

Figure II- 7 : Représentation schématique de la cellule de mesure d'impédance.

III.2.2. Protocoles expérimentaux

a) Conditionnement de la membrane

Avant d'utiliser la membrane pour les mesures d'impédance, il est nécessaire de supprimer toute trace d'additif de conservation dans les pores. Pour cela, le protocole suivant a été mis en place : (1) lavage avec une solution acide (HCl) à pH = 3,0 pendant 30 minutes sous 20 bars ; (2) rinçage avec de l'eau déminéralisée ; (3) lavage avec de l'eau déminéralisée pendant 30 minutes sous 20 bars, (4) lavage avec une solution basique (NaOH) à pH = 9,0 pendant 30 minutes sous 20 bars ; (5) rinçage avec de l'eau déminéralisée ; (6) lavage avec de l'eau déminéralisée pendant 30 minutes sous 20 bars. La membrane est ensuite mise sous pression à 20 bars avec de l'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'une perméabilité constante.

b) Dissolution de la couche support

Une fois la membrane lavée et conditionnée, celle-ci fut découpée en plusieurs coupons de 1 cm de côté pour lesquels le support tissé fut enlevé de façon mécanique. Un coupon de membrane fut ensuite déposé (la couche active contre la plaque de verre) sur une lamelle en verre immergée au préalable dans un mélange toluène/propane-2-ol (50/50 v/v) afin de coller le coupon de membrane sur la lamelle en verre. Après quelques minutes de séchage, la couche support fut délicatement dissoute en faisant tomber quelques gouttes de DMF sur la couche support, cette opération étant répétée jusqu'à ce que l'échantillon soit translucide (preuve de la disparition de la couche support). Après séchage à l'air pulsé, la

couche active isolée fut ensuite recouverte d'une autre lamelle percée (les deux trous étant mis en regard) sur laquelle une goutte de colle fut déposée aux 4 coins de la lamelle. Le sandwich ainsi constitué rend plus facile la manipulation de la couche active isolée.

c) Mesures d'impédance

Les mesures d'impédance ont été effectuées sur deux types d'échantillon : la couche active isolée et la membrane (couche active + couche support). L'aire exposée fut de 0,78 cm^2 pour la membrane et 0,78 mm^2 pour la couche active isolée. Elle fut limitée à 0.78 mm^2 pour la couche active car des essais préliminaires avaient montré que cette dernière se déchirait fréquemment pour une surface plus grande. D'autre part, la couche active étant très fine (une centaine de nm), son impédance est très faible et donc difficile à mesurer. La diminution de la surface exposée permet ainsi d'augmenter l'impédance de la couche active et donc de mieux la détecter.

Une fois préparés, les échantillons (sandwich « lamelle/échantillon/lamelle) furent placés dans les solutions d'étude pendant 24 heures (en renouvelant régulièrement la solution pendant les douze premières heures) afin de les équilibrer avec la solution électrolytique. Cette opération est réalisée à la fois pour la couche active isolée et la membrane (couche active + couche support).

Après l'étape d'équilibrage, l'échantillon (sandwich « lamelle/échantillon/lamelle) fut placé entre les deux compartiments de la cellule, lesquels furent ensuite remplis de solution électrolytique. Le système fut abandonné pendant environ 1 heures avant d'introduire du mercure dans les deux compartiments à l'aide d'un compte-gouttes. Lorsque le mercure atteignit le trou, le mercure fut alors ajouté avec précaution par portions de 0,5 cm^3 à l'aide d'un autre compte-gouttes. Chaque ajout correspondait à une augmentation du niveau de mercure d'environ 50 μm. Cet ajout fut répété environ 25 fois afin de remplacer la solution au contact de l'échantillon par du mercure. Dans le cas de la membrane, le remplissage s'effectua plus rapidement car l'échantillon était moins fragile. Une fois cette étape de remplissage effectuée, deux électrodes de platine (Radiometer) furent introduites dans le mercure et reliées au spectromètre (montage à deux électrodes). La cellule fut placée dans une cage de Faraday pour s'affranchir d'éventuelles perturbations électromagnétiques, le tout étant placé sous une sorbonne.

Les mesures furent effectuées à température ambiante (20 ± 1 °C) en imposant une tension sinusoïdale de 15 mV d'amplitude dans la gamme de fréquences 10 MHz–1 Hz avec une acquisition de sept points par décade.

III.2.3. Essais préliminaires

Afin de s'assurer que la surface de contact "mercure/couche active isolée" soit égale ou peu différente de la surface d'échantillon exposée, deux études préliminaires ont été menées.

La première a consisté à mettre un coupon de membrane (couche support + couche active) sèche en contact avec du mercure. Le coupon de membrane fut placé entre deux plaques en plexiglass percé en leur centre d'un trou dont la surface variait entre 0,0078 et 0,78 cm^2. Les mesures d'impédance furent répétées trois fois avec le même échantillon en démontant puis remontant le sandwich "plaque/membrane/plaque". Un comportement capacitif fut obtenu (Figure II- 8 a). La variation de la capacité de la membrane par unité d'aire en fonction de la surface exposée est montrée sur la Figure II- 8 b. Aucune tendance particulière n'est observée. Ce résultat suggère que l'aire de contact "mercure/échantillon" est similaire à l'aire exposée sinon une diminution de la capacité par unité d'aire avec l'aire exposée aurait été observée si l'aire de contact "mercure/échantillon" avait été inférieure à l'aire exposée.

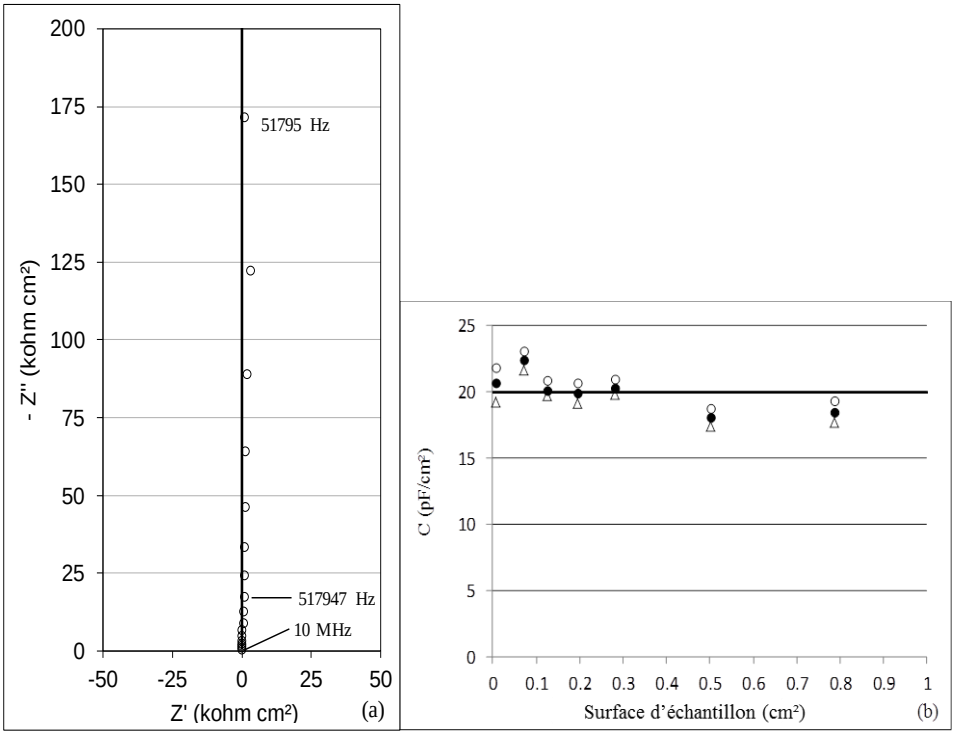

Figure II- 8 : (a) Diagramme de Nyquist pour la membrane DK à l'état sec. Symboles : points expérimentaux. Courbe : modélisation par une capacité pure. (b) Capacité par unité d'aire en fonction de la surface exposée.

La deuxième étude repose sur l'examen d'un substrat recouvert d'or avant et après contact avec le mercure. Un trou de 1 mm de diamètre et de 160 µm de profondeur (profondeur strictement identique à l'épaisseur des lamelles de verre utilisées pour la spectroscopie d'impédance) a été créé dans un wafer de SiO_2 de 500 µm d'épaisseur par gravure ionique réactive avec densification du plasma à l'aide d'inductances stimulées (ICP-DRIE) [Norlin et al., 2014]. Une couche d'adhésion de chrome de 15 nm d'épaisseur puis une couche d'or de 200 nm d'épaisseur fut déposée sur le wafer de silicium par pulvérisation cathodique. Le wafer fut inséré entre les deux compartiments de la cellule d'impédance et du mercure fut ensuite introduit dans l'un des compartiments. Une observation du wafer au microscope optique avant et après contact avec le mercure montre que la couche d'or au fond du trou a totalement disparu après sa mise en contact avec le mercure par dissolution de l'or dans le mercure (Figure II- 9). Cette observation prouve que le contact du mercure avec la base du trou (c'est-à-dire avec la couche active dans les mesures d'impédance) se fait sur l'aire exposée sinon un anneau d'or aurait été observé si la surface de contact avait été inférieure à la surface exposée.

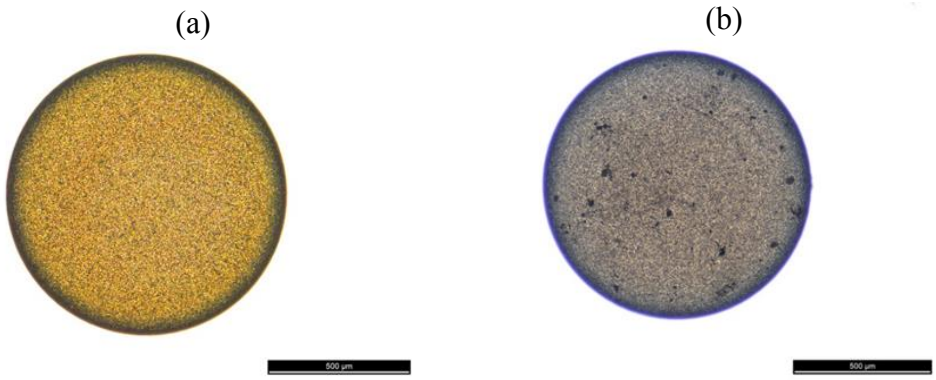

Figure II- 9 : Photographies réalisées au microscope optique (a) avant contact avec le mercure, (b) après contact avec le mercure.

III.3. Méthodes de caractérisation

III.3.1. Spectroscopie Infra-Rouge

Afin de s'assurer de la dissolution complète de la couche support, un échantillon de membrane a été analysé par spectroscopie infra-rouge avant et après décapage (Figure II- 10). L'appareil utilisé est un Vertex 70 de chez Bruker fonctionnant dans la gamme 400 – 4000 cm^{-1}. Deux modules ont été utilisés, l'un pour analyser la couche active seule et l'autre pour analyser la membrane complète. Dans le cas de la couche active, cette dernière a été déposée sur une wafer de silicium selon le même protocole que celui utilisé pour le dépôt sur lamelle de verre. Cette dernière a été analysée avec le module IRRAS (réflexion spéculaire à angle variable) avec un angle de 70°. La couche support se présentant comme un film polymère mince et non rigide, cette dernière a été analysée avec un montage en ATR (réflexion totale atténuée). Ce montage est constitué d'une pointe qui vient écraser l'échantillon sur un diamant de platine mono-réflexion. Dans les deux cas, les informations sont collectées entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. Les spectres concernant la couche active ont été réalisés avec 200 scans et ceux de la couche support avec 25 scans.

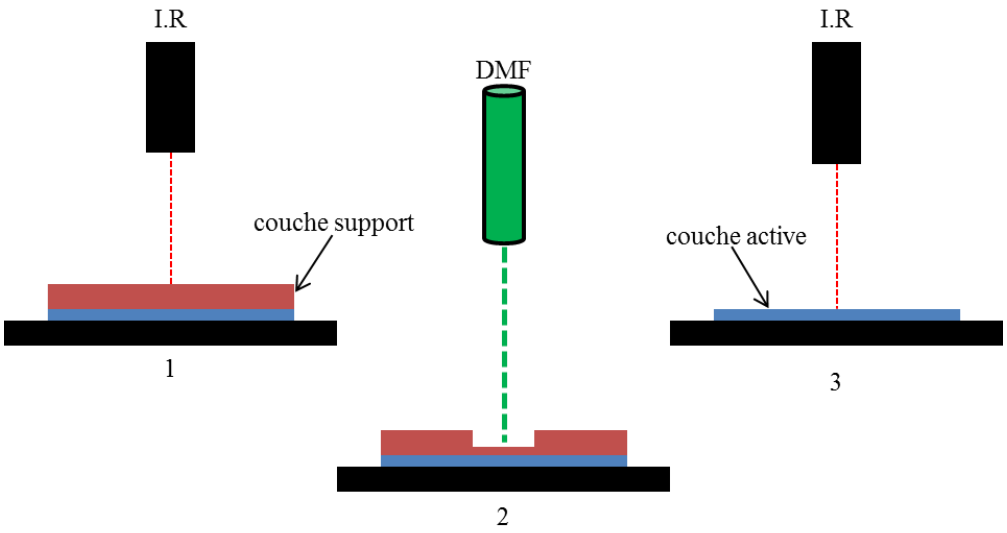

Figure II- 10 : Schéma illustrant les différentes étapes de l'analyse infra-rouge : (1) analyse de la couche support, (2) dissolution de la couche support avec du DMF, (3) analyse après dissolution.

III.3.2. Microscopie électronique à balayage

Afin de déterminer l'épaisseur de la couche active de la membrane, des images MEB ont été réalisées. Dans un premier temps, la couche active est déposée sur un wafer de silicium en utilisant le même protocole que celui utilisée pour la réalisation des mesures d'impédance. Le fait d'utiliser un wafer de silicium comme support permet d'obtenir une frontière nette entre la couche active et le silicium facilitant la mesure de l'épaisseur. Une fois la couche active déposée sur le wafer de silicium, elle est recouverte par pulvérisation cathodique d'une couche de chrome de 200 nm. Après ce dépôt, l'échantillon est placé dans une station double faisceau FEI Helios 600i, composée d'une colonne électronique et d'une colonne ionique, l'angle entre les deux colonnes est de 52° (Figure II- 11). Dans un premier temps, la platine eu-centrique amène l'échantillon de manière orthogonale sous la colonne émettant des ions Ga^+ (partie FIB) afin de réaliser une gravure débouchante de la couche active. Cette gravure est ensuite observée au microscope électronique avec un angle de 52° (pris en compte dans la détermination de l'épaisseur).

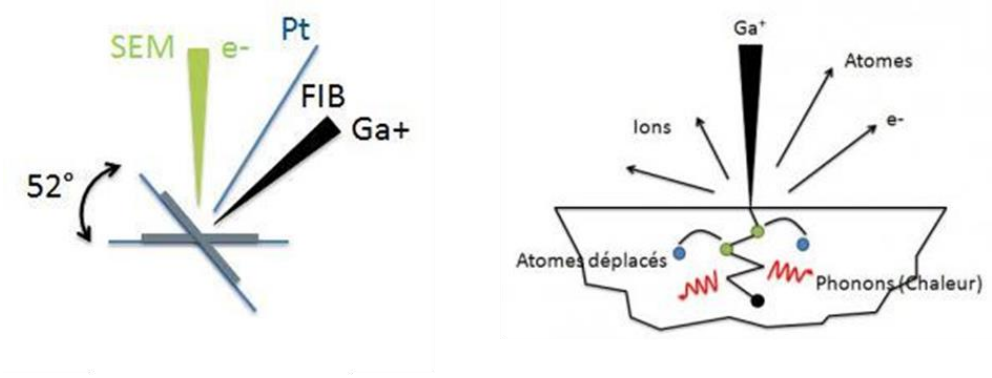

Figure II- 11 : Schémas de principe de l'irradiation FIB et de l'imagerie MEB.

III.3.3. Rétention d'un soluté neutre

Le rayon de pore moyen (r_p) de la membrane a été estimé à partir de mesures de taux de rejet d'un soluté neutre par ajustement du modèle PTM sur les taux de rejet expérimentaux. Plus précisément, la valeur de r_p (r_p étant le seul paramètre d'ajustement du modèle dans le cas de solutés neutres) a été ajustée de façon à ce que le modèle décrive au mieux la courbe de variation du taux de rejet intrinsèque du soluté neutre en fonction de la pression effective (Eq. (A7) de l'article 2).

Les essais de filtration ont été réalisés avec la cellule Sepa CF II décrite dans le chapitre I (§IV.2.1.), laquelle permet de travailler avec une surface membranaire utile de 140 cm^2. Avant de réaliser les mesures de taux de rejet, le même conditionnement que celui décrit au paragraphe III.2.2.a) a été appliquée à la membrane. Des pressions transmembranaires comprises entre 3 et 17 bars ont été appliquées. Afin de s'affranchir de la contribution de la couche de polarisation de concentration, les taux de rejet observés ont été mesurés, pour un flux de perméat fixé, à quatre vitesses de circulation du fluide dans le module : 0,972 ; 1,325 ; 1,688 et 1,963 m s^{-1}. La méthode de variation de la vitesse décrite dans le chapitre I (§IV.2.2.c.) a été utilisée pour calculer le taux de rejet intrinsèque. Les essais ont été effectués à 25 ± 1 °C. Afin de travailler à une concentration d'alimentation constante, le perméat et le rétentat ont été recyclés dans le réservoir d'alimentation. Pour chaque pression transmembranaire, des petits volumes de perméat (20-30 mL) ont été prélevés afin de déterminer le flux volumique de perméat (par pesée) et sa composition. Les échantillons de perméat ont été prélevés lorsque l'état stationnaire était atteint (temps d'attente de 15 à 90 minutes selon la pression appliquée). Des échantillons de rétentat ont également été prélevés afin de s'assurer que la concentration dans la solution d'alimentation restait constante.

Le glucose a été choisi comme soluté neutre car sa masse molaire (180 g mol^{-1}) se situe dans la gamme de seuils de coupure de la membrane (150–300 Daltons) fournie par le fabricant. Le rayon de Stokes du glucose a été fixé à 0,365 nm pour déterminer le rayon de pore moyen de la membrane. La concentration en glucose dans le perméat et le rétentat a été déterminée par spectroscopie UV-visible (Thermo Scientific Helios Epsilon) à la longueur d'onde de 340 nm en utilisant le kit enzymatique K-Glucose commercialisé par la société Megazyme (Megazyme International Ireland Ltd, Wicklow, Ireland).

Le principe du dosage du glucose est le suivant :

Le glucose est phosphorylé par l'adenosine-5'-triphosphate (ATP) au cours d'une réaction enzymatique catalysée par l'hexokinase (HK), et donne du glucose-6-phosphate (G-6-P) :

$$D - glucose + ATP \xrightarrow{HK} G - 6 - P + ADP \qquad \text{(II- 29)}$$

Le glucose-6-phosphate est oxydé en gluconate-6-phosphate par le nicotinamide-adénine-dinucléotide-phosphate (NADP) en présence de l'enzyme glucose-6-phosphate-déhydrogenase (G6P-DH). La quantité de nicotinamide-adénine-dinucléotide phosphate réduite (NADPH) qui prend naissance correspond à la quantité de glucose-6-phosphate et donc à celle de glucose :

$$G - 6 - P + NADP^{+} \xrightarrow{G6P-DH} gluconate + NADPH + H^{+} \qquad \text{(II- 30)}$$

C'est la NADPH qui est dosé d'après son absorption à 340 nm.

IV. Article 2

Characterization of isolated active layer of a NF membrane by electrochemical impedance spectroscopy

Résumé

Cette publication est consacrée à l'étude, par spectroscopie d'impédance, des propriétés électriques et diélectriques de la couche active isolée d'une membrane de NF. Les expériences ont été réalisées avec une membrane de polyamide (Desal DK) et différentes solutions électrolytiques (KCl, KI, LiCl, NH_4Cl, $CaCl_2$ et $BaCl_2$) à la concentration de 10^{-5} mol.L^{-1} en vue d'étudier l'influence de la nature des ions (en termes de (taille, de charge et de coefficient de diffusion) sur les propriétés électriques et diélectriques de solutions confinées dans des nanopores. L'étude de la couche active seule a été rendue possible grâce à la dissolution sélective de sa couche support en polysulfone à l'aide de diméthylformamide. La suppression de cette couche a été confirmée par spectroscopie infrarouge. D'autre part, la couche active a été positionnée entre deux colonnes de mercure (lesquelles constituaient les électrodes) plutôt qu'entre deux colonnes de solution afin de s'affranchir de la réponse de ces dernières. La comparaison des spectres d'impédance obtenus pour la couche active seule et la membrane complète (couche active + couche support) montre une très faible contribution de la couche active à l'impédance globale de la membrane, d'où l'impossibilité d'extraire sa réponse lorsque la membrane complète est étudiée. La modélisation de la couche active par un circuit électrique constitué d'une capacité (ou pseudo-capacité) et d'une résistance en parallèle a permis de déterminer la constante diélectrique (ε_p) et la conductivité (κ_p) de la solution à l'intérieur des pores. Toutefois, cette détermination nécessite d'estimer au préalable la porosité de la couche active. Celle-ci a été obtenue de la manière suivante. Le rayon de pore effectif de la couche active a tout d'abord été déterminé à partir de mesures de taux de rejet intrinsèque d'un soluté neutre (le glucose) à l'aide d'un modèle. La valeur du rayon de pore, lequel constitue le seul paramètre d'ajustement du modèle dans le cas d'un soluté neutre, a été ajustée de façon à ce que le modèle décrive au mieux la courbe de variation du taux de rejet intrinsèque du soluté neutre en fonction de la pression effective. Un rayon de pore de 0,42 nm a ainsi été obtenu. La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour estimer l'épaisseur de la couche active. Celle-ci a été évaluée à 270 ± 80 nm. Après avoir déterminé la perméabilité hydraulique de la couche active (grâce à une série de mesures de flux à l'eau en fonction de la pression), la porosité a alors pu être évaluée en insérant les valeurs de rayon de pore et d'épaisseur dans la relation de Hagen-Poiseuille. Une porosité de 0,22 ± 0,07 a été

obtenue. Les résultats montrent que, pour tous les électrolytes, la constante diélectrique à l'intérieur des pores est plus petite que celle de la solution externe ($12 \leq \varepsilon_p \leq 33$). Cette diminution semble être liée au seul effet de confinement d'un fluide dans des pores de dimensions nanométriques. Il est également montré que la conductivité à l'intérieur des pores est supérieure à celle de la solution externe ($1 \leq \kappa_p/\kappa_b \leq 10$), probablement dû à un grand excès de contre ions à l'intérieur des pores pour neutraliser un grand nombre de charges fixes. Cette étude montre que la constante diélectrique d'une solution à l'intérieur des pores d'une membrane de NF peut être déterminée à partir de grandeurs indépendantes des mesures de taux de rejet.

Article 2 :

Characterization of isolated active layer of a NF membrane by electrochemical impedance spectroscopy

Anthony Efligenir, Patrick Fievet, Sébastien Déon, Roland Salut

Journal of Membrane Science 477 (2015) 172–182

Chapitre 3 : Caractérisation électrocinétique tangentielle de fibres creuses

La plupart des membranes développent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire. La création de charges à la surface du matériau membranaire entraîne une redistribution spatiale des espèces chargées en solution au voisinage de la surface. La détermination de paramètres représentatifs de l'état de charge d'une membrane s'avère particulièrement intéressant pour comprendre les mécanismes de rétention d'espèces chargées [Szymczyk et Fievet, 2005 ; Szymczyk et al., 2006 ; Déon et al., 2013], pour étudier l'influence des phénomènes de colmatage sur les propriétés de surface d'une membrane [Causserand et al., 1994 ; Nyström et al., 1995 ; Benavente et Jonsson, 1998], pour suivre le vieillissement d'une membrane, pour évaluer l'efficacité d'une procédure de nettoyage d'une surface membranaire [Pontié et al., 1997 ; Pontié, 1999 ; Hanafi et al., 2014] ou bien encore pour contrôler la fonctionnalisation d'une membrane [Dirieh Egueh et al., 2010 ; Szymczyk et al., 2013].

Différentes méthodes permettent d'obtenir des informations quant à l'état de charge d'une membrane. Parmi celles-ci, on trouve la méthode de potentiel d'écoulement et de courant d'écoulement).

I. Potentiel d'écoulement et courant d'écoulement

Le potentiel d'écoulement et le courant d'écoulement font partie des méthodes électrocinétiques, lesquelles reposent sur la mise en mouvement tangentiel d'une phase par rapport à une autre. Elles se différencient par la nature de la force motrice appliquée (mécanique ou électrique) et par la phase mise en mouvement (solide ou liquide) (Tableau III-1). Quelle que soit la méthode considérée, des charges fixes sont présentes à la surface de la phase solide et la phase liquide renferme également des charges.

		Force motrice			
		Mécanique	*Electrique*		
Phase liquide	*Mobile*	Potentiel ou courant d'écoulement	Electro-osmose	*Stationnaire*	***Phase solide***
	Stationnaire	Potentiel de sédimentation	Electrophorèse	*Mobile*	

Tableau III- 1 : Méthodes électrocinétiques.

Les méthodes de potentiel (ou de courant) d'écoulement et d'électro-osmose permettent de réaliser des mesures directement sur une membrane tandis que le potentiel de sédimentation et l'électrophorèse ne sont applicables qu'à l'étude de particules colloïdales ou

de poudres. Dans le cas des membranes, la phase stationnaire est la membrane et la phase mobile est la solution. Le potentiel et le courant d'écoulement utilisent une différence de pression hydrostatique comme force motrice. Lorsque la solution est mise en mouvement par rapport à la membrane, un cisaillement s'opère dans une zone très proche de la membrane où la disposition des cations, des anions et des molécules d'eau forme une structure assez complexe appelée « double couche électrique ».

I.1. Interface membrane-solution

Lorsqu'une membrane est mise en contact avec un liquide polaire, une double couche électrique se développe à l'interface membrane-solution. Cette double couche électrique joue un rôle important dans les membranes. Elle est à l'origine notamment des phénomènes électrocinétiques.

I.1.1. Origine de la charge de surface

La plupart des matériaux membranaires, organiques ou inorganiques, acquièrent une charge de surface lorsqu'ils sont immergés dans un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Dans le cas des membranes organiques, l'origine de cette charge de surface est liée au caractère acide (groupements carboxyle, sulfone…) ou basique (groupements amine) des groupements de surface (Figure III- 1), et dans le cas des membranes céramiques (oxydes métalliques), aux propriétés amphotères des fonctions hydroxyle de surface (Figure III- 2). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyélectrolytes, surfactants ioniques) à la surface du matériau membranaire peut également contribuer à la charge superficielle. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais également de son environnement physico-chimique (pH, nature et concentration des espèces chargées en solution) [Les Cahiers du CFM n°4].

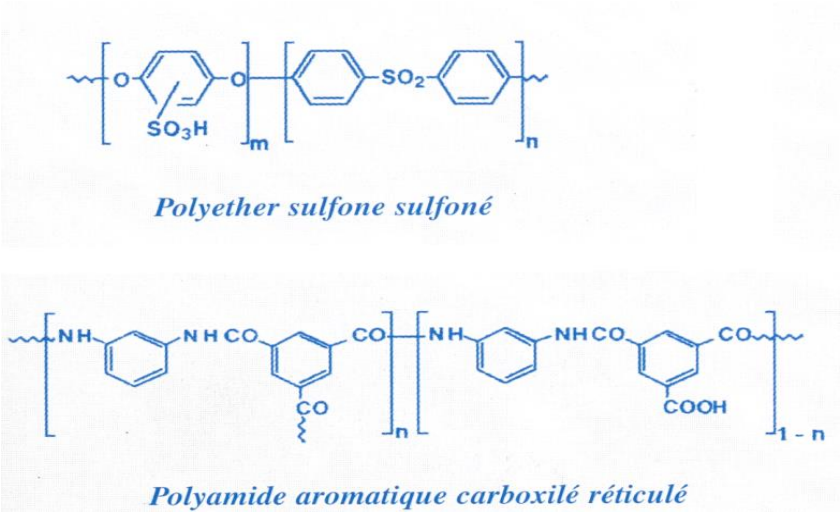

Figure III- 1 : Exemples de polymère entrant dans la composition des membranes organiques [Les cahiers du CFM n°4].

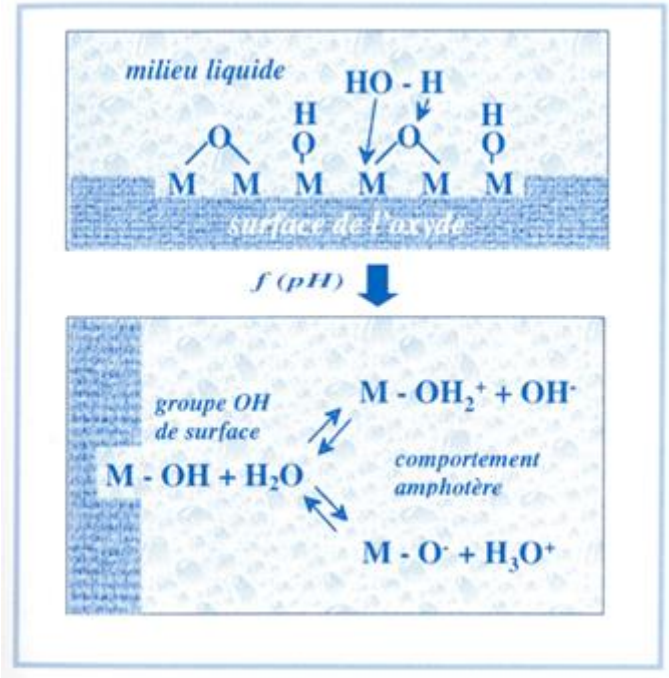

Figure III- 2 : Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur [Les cahiers du CFM n°4].

I.1.2. Modèle de la double couche électrique

La création de charges à la surface d'une membrane va influencer la distribution spatiale des ions et des molécules d'eau au voisinage de celle-ci. Les forces électrostatiques exercées par la charge de surface attirent les espèces de charge opposée (contre-ions) et repoussent celles de même charge (co-ions). Le potentiel électrostatique dû à la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée double couche électrique (DCE). Bien qu'il existe plusieurs modèles pour décrire la structure de la DCE, le modèle de Gouy-Chapman-Stern-Graham (modèle GCSG) est le plus couramment utilisé. Celui-ci considère

qu'au voisinage de la surface, les contre-ions majoritaires et les co-ions minoritaires forment deux zones distinctes : la couche compacte (CC) et la couche diffuse (CD) (Figure III- 3).

a) Couche compacte

Par effet électrostatique, des contre-ions s'accumulent près de la surface à l'intérieur d'une fine couche dite couche compacte dont l'épaisseur est voisine de 0,5 nm [Sasidhar et Ruckenstein, 1982 ; Hunter, 1996]). Selon la nature de l'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus ou moins près de la surface. Lorsque l'interaction entre la surface et les contre-ions est purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents [Hunter, 1981]. Dans ce cas, les ions conservent leur sphère d'hydratation et se positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé plan de Helmhotz externe (PHE). Ainsi, le PHE représente la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvaté attiré par la surface sous l'effet de la force d'interaction électrostatique. En revanche, quand les interactions ion-surface ne sont pas de nature purement électrostatique, les ions s'adsorbent spontanément même si la surface du matériau n'est pas chargé [Hunter, 1981]. Dans ce cas, les ions peuvent se débarrasser totalement ou en partie de leur sphère d'hydratation et donc se rapprocher d'avantage de la surface. Ces ions sont qualifiés d'ions "adsorbés spécifiquement" et pénètrent par conséquent en deçà du PHE (c'est-à-dire entre la surface et le PHE) et se positionne dans un plan fictif appelé plan de Helmoltz interne (PHI) (Figure III- 3).

b) Couche diffuse

La zone située au-delà du plan d'Helmholtz externe (PHE) dans laquelle les contre-ions (en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (déficitaires par rapport à la solution de cœur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de cœur est appelée couche diffuse. L'épaisseur de cette couche peut être estimée par la relation (III-1) [Lyklema, 1995] :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT} I\right)^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{(III- 1)}$$

où κ^{-1} désigne la longueur de Debye, F la constante de Faraday, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du solvant, R la constante des gaz parfaits, T la température et I la force ionique de la solution donnée par :

$$I = \frac{1}{2}\sum_i^n c_i z_i^2 \qquad \text{(III- 2)}$$

avec c_i et z_i la concentration et le nombre de charge de l'ion i, respectivement.

La longueur de Debye est un paramètre très utile pour estimer la portée des interactions électrostatiques. Un autre paramètre lié à la longueur de Debye qui est souvent utilisé est le rayon électrocinétique. Celui-ci désigne le rapport entre le rayon de pore moyen d'une membrane sur la longueur de Debye. Il permet d'estimer la part du pore occupée par les doubles couches électriques par rapport à celle occupée par la solution de cœur (solution électriquement neutre).

La relation (III-1) montre que l'augmentation de la force ionique de la solution entraine une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse. Ce phénomène est appelé "compression de DCE".

c) Potentiel zêta et point isoélectrique

Lorsque la phase liquide est mise en mouvement tangentiel par rapport à la phase solide (membrane), la couche compacte reste solidaire du solide alors que la couche diffuse est entrainée par le liquide. La couche diffuse glisse donc par rapport à la couche compacte. Le plan de glissement entre les deux couches est appelé "plan de cisaillement". Par définition, le potentiel zêta (ζ) représente la valeur du potentiel électrostatique au niveau de ce plan de cisaillement. Il est généralement admis que le plan de cisaillement est presque confondu avec le PHE [Hiemenz, 1986 ; Lyklema, 1995]. Par conséquent, le potentiel zêta est considéré comme une bonne estimation du potentiel électrostatique au niveau du PHE (noté ψ_d sur la Figure III- 3). [Lyklema, 1995 ; Hunter, 1993].

Le pH particulier pour lequel le potentiel zêta s'annule est appelé le point isoélectrique (pie). Il correspond au pH du milieu pour lequel la charge globale située en deçà du plan de cisaillement (surface + couche compacte) est nulle [Lyklema, 1995]. A pH > pie, la charge globale située en deçà du plan de cisaillement est négative et la contre charge présente dans la couche diffuse est constituée d'un excès de cations (par rapport aux anions).

A l'inverse, à pH < pie, la couche diffuse renferme un excès d'anions (par rapport aux cations) et la charge globale avant le plan de cisaillement est positive.

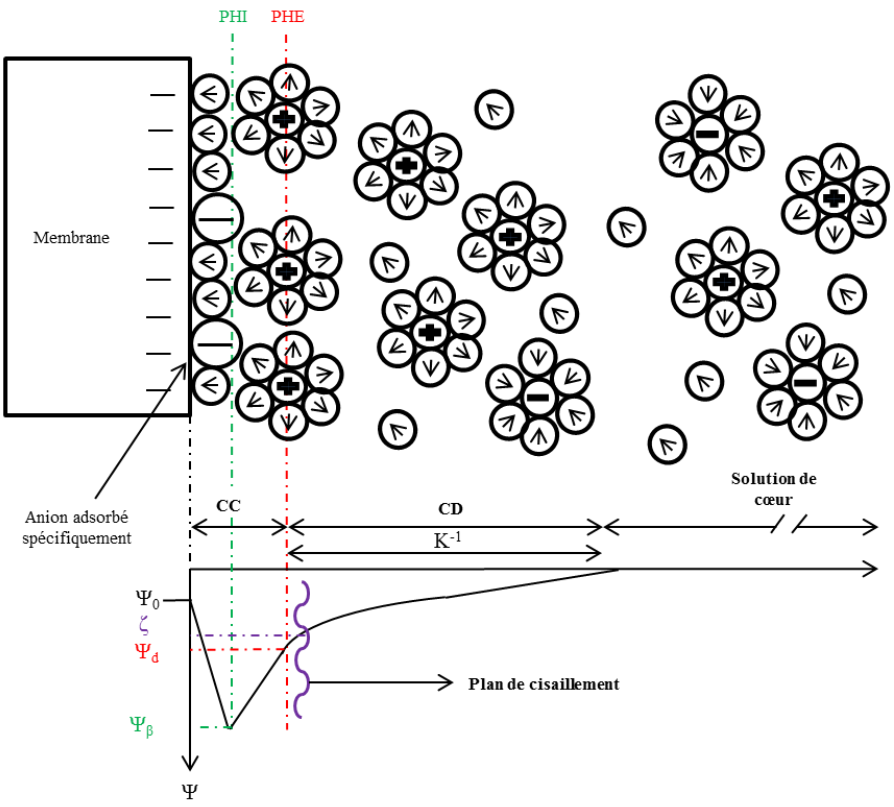

Figure III- 3 : Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution. PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : couche compacte ; CD : couche diffuse ; Ψ_0 : potentiel de surface ; Ψ_β : potentiel au PHI ; Ψ_d : potentiel au PHE ; ζ : potentiel zêta.

L'interface membrane-solution peut être modélisée par deux condensateurs plans :

$$\sigma_0 = C_{int}(\Psi_0 - \Psi_\beta) \quad \text{(III- 3)}$$

$$\sigma_\beta = C_{int}(\Psi_\beta - \Psi_0) + C_{ext}(\Psi_\beta - \Psi_d) \quad \text{(III- 4)}$$

$$\sigma_d = C_{ext}(\Psi_d - \Psi_\beta) \quad \text{(III- 5)}$$

avec :

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d \quad \text{(III- 6)}$$

où σ_0, σ_β et σ_d représentent respectivement la densité de charge de surface, la densité de charge de la couche compacte et la densité de charge de la couche diffuse, C_{int} et C_{ext} les capacités intégrales des régions interne et externe de la couche compacte. Ψ_0, Ψ_β et Ψ_d sont respectivement le potentiel de surface, le potentiel au PHI et le potentiel au PHE.

I.2. Description des phénomènes de courant et de potentiel d'écoulement

Les propriétés électriques de surface d'une membrane n'influent sur ses performances de rétention vis-à-vis d'espèces chargées que lorsque ses pores ont des dimensions du même ordre de grandeur que les distances d'action des forces électrostatiques. Ceci est le cas des membranes de nanofiltration (NF) et de certaines membranes d'ultrafiltration (UF) (dites de basse UF) et d'OI. Ces membranes possèdent une structure asymétrique dans laquelle on distingue une couche "support" macroporeuse qui assure la résistance mécanique de la membrane, une couche superficielle dite "couche active" ou "peau" (couche microporeuse ou dense) qui régit la sélectivité, et une ou plusieurs couches de porosité intermédiaire qui assure la jonction entre les deux premières.

La méthode du potentiel d'écoulement transversal qui consiste à appliquer une force motrice à travers les différentes couches n'est pas adaptée à la caractérisation de la couche active de ces membranes. En effet, l'interprétation des grandeurs mesurées est rendue difficile de par la structure multicouche de ces membranes [Szymczyk et al., 1998 et 2001 ; Labbez et al., 2001] et du caractère très sélectif de leur couche active [Benavente et Jonsson, 2000 ; Cãnas et al., 2001 ; Yaroshchuk et al., 2002]. La présence de plusieurs couches fait que le signal mesuré ne reflète pas seulement les propriétés de la couche active (celles qui sont recherchées), et la rétention d'ions par cette couche induit des différences de concentration aux interfaces couche active/solution et des gradients de concentration à l'intérieur des pores. Ainsi, le signal mesuré ne résulte pas d'une seule force motrice (la force motrice appliquée) mais est également influencé par les forces motrices induites par la force appliquée.

Pour l'étude de ces membranes (multicouche et/ou sélectives), une alternative possible consiste à effectuer les mesures de potentiel d'écoulement tangentiellement à la surface de la couche active de la membrane et non plus à travers ses pores. Cette procédure de mesure présente l'avantage de s'affranchir des couches sous-jacentes ainsi que des différences de concentration ("parasite") se créant inévitablement de part et d'autre de la couche active. Le signal mesuré traduit donc directement les propriétés de la couche active (couche qui contrôle la sélectivité de la membrane) et peut ainsi être relié à des paramètres plus fondamentaux de l'interface comme le potentiel zêta.

Dans le cas de membranes planes, la méthode tangentielle consiste à appliquer un gradient de pression hydrostatique à travers un canal d'écoulement formé par deux matériaux identiques, les couches actives étant mises en regard. Dans le cas de membranes de géométrie

tubulaire (fibres creuses ou membranes tubulaires formées de un ou plusieurs canaux), le canal d'écoulement est formé par le (ou les) canal (canaux) de la membranaire tubulaire ou la lumière de la fibre creuse.

Pour expliquer l'origine physique du phénomène de potentiel d'écoulement (et de courant d'écoulement), considérons un canal dont la surface est chargée négativement. Dans ce cas, la double couche électrique à l'interface solide/liquide renferme un excès de charges positives (par rapport aux charges négatives). L'application d'une différence de pression à travers le canal va déplacer les charges présentes dans la partie diffuse de la double couche électrique vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement I_s (Figure III- 4 a). Celui-ci correspond globalement à un déplacement de charges positives. La solution de cœur dans le canal (une zone électriquement neutre existe dans le canal si celui-ci est suffisamment grand par rapport à l'épaisseur des doubles couches électriques) est elle-même transportée vers le compartiment basse pression. Toutefois, celle-ci étant électriquement neutre, son déplacement ne génère aucun courant électrique. Le courant d'écoulement peut être mesuré en plaçant des électrodes réversibles dans les compartiments "haute" et "basse" pression près des extrémités du canal et en les connectant à un ampèremètre à faible résistance d'entrée (par rapport à la résistance du canal) de telle sorte que le courant de conduction dans le circuit électrique externe soit égal au courant d'écoulement. Si les contre-ions accumulés à l'extrémité du canal (côté "basse pression") ne peuvent être évacués, le déséquilibre de charge créé entre les extrémités du canal par le déplacement local des contre-ions de la couche diffuse induit la création d'un champ électrique orienté vers le compartiment "haute pression". Ce champ électrique va déplacer les ions (contre-ions et co-ions) vers les compartiments de polarité opposée (cations vers le compartiment "haute pression" et anions vers le compartiment "basse pression". Le canal renfermant un excès de contre-ions et un défaut de co-ions, le champ électrique va donc générer globalement un déplacement de charges positives vers le compartiment "haute pression" provoquant ainsi l'apparition d'un courant électrique, appelé courant de conduction (I_c), de sens opposé au courant d'écoulement. Un état stationnaire se traduisant par l'égalité, en valeur absolue, des courant d'écoulement et de conduction est très vite atteint. Dans ces conditions, la différence de potentiel électrique installée de part et d'autre du canal est appelée potentiel d'écoulement. Il peut être mesuré en reliant des électrodes réversibles placées dans les compartiments "haute" et "basse" pression à un voltmètre à grande résistance d'entrée de telle sorte que le courant de conduction dans le circuit externe soit négligeable.

L'expérience du courant d'écoulement consiste à mesurer le courant électrique pour plusieurs différences de pression (ΔP). L'augmentation de la différence de pression augmente le gradient de vitesse pariétale et donc le nombre de contre-ions déplacés vers le compartiment basse pression. Lorsque les solutions séparées par la membrane ont la même concentration (ΔC = 0, condition requise dans la définition du courant d'écoulement), la variation de I_s avec ΔP est linéaire et la pente de la droite ainsi obtenue représente le coefficient de courant d'écoulement ($I_s/\Delta P$).

L'expérience du potentiel d'écoulement consiste à mesurer la différence de potentiel électrique à l'état stationnaire pour plusieurs différences de pression (ΔP) (Figure III- 4 b). L'augmentation de la différence de pression accentue le déplacement local des ions dans la couche diffuse. La polarisation des pores devient de plus en plus importante, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel d'écoulement ($\Delta\varphi_s$). Lorsque les solutions séparées par la membrane ont la même concentration, la variation de $\Delta\varphi_s$ avec ΔP est linéaire et la pente de la droite ainsi obtenue représente le coefficient de potentiel d'écoulement ($SP = \Delta\varphi_s/\Delta P$).

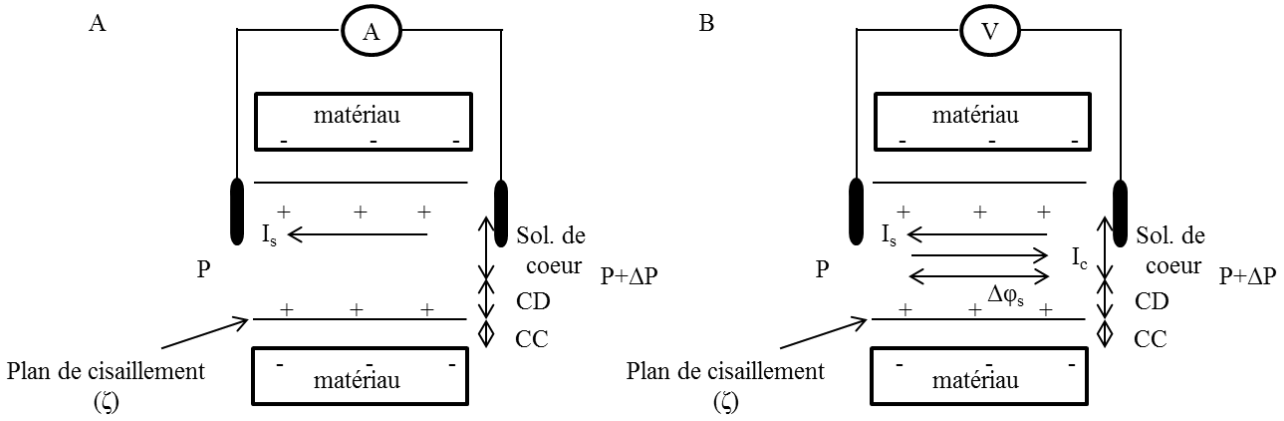

Figure III- 4 : Schémas explicatifs de la mesure (a) du courant d'écoulement tangentiel et (b) du potentiel d'écoulement tangentiel.

Dans le cas des membranes, il est important de noter que les canaux sont formés de parois poreuses (structures poreuses planes ou corps poreux d'une fibre creuse). Ainsi, les phénomènes de courant d'écoulement et de potentiel d'écoulement décrits précédemment à l'intérieur d'un canal (équivalent à un pore de grande dimension) se produisent également à l'intérieur des pores de la membrane dès lors que le corps poreux est exposé hydrauliquement.

Il est important de garder à l'esprit que les mesures électrocinétiques tangentielles caractérisent la charge de la surface externe et non celle des pores.

I.3. Théorie électrocinétique tangentielle

Considérons un ensemble de n fibres chargées identiques (Figure III- 6). Chaque fibre est composée d'un corps poreux de section transversale $S_t - S_l$ et d'une lumière de section transversale S_l. La lumière de la fibre forme le canal découlement pour les mesures électrocinétiques. Lorsqu'une solution électrolytique est poussée à travers la lumière des fibres, un courant d'écoulement est donc généré à travers les canaux. Si le corps des fibres est exposé hydrauliquement, un courant d'écoulement est également susceptible d'être créé au sein des pores. Ce phénomène a été démontré expérimentalement pour la première fois par Yaroshchuk et Luxbacher [Yaroshchuk et Luxbacher, 2010] avec des membranes poreuses monocouches et confirmé par la suite par Déon et ses collaborateurs [Déon et al., 2012] et Szymczyk et ses collaborateurs [Szymczyk et al., 2013] avec des membranes poreuses composites. Le courant d'écoulement total peut alors être écrit comme la somme de deux termes dont l'un est dû à la lumière des fibres ($I_{s,l}$) et l'autre au corps poreux des fibres ($I_{s,b}$) :

$$I_s = I_{s,l} + I_{s,b} = -\left(\frac{n\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P\zeta_l}{\eta l}S_1 + \frac{n\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P(S_t - S_l)A_b\zeta_p}{\eta l}\right) \qquad \text{(III- 7)}$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r et η sont respectivement la constante diélectrique et la viscosité dynamique de la solution, ΔP est la différence de pression entre les extrémités des fibres creuses, A_b est la porosité du corps de la fibre (incluant la tortuosité des pores), ζ_l et ζ_p sont respectivement les potentiels zêta de la surface du canal et de la surface des pores et l est la longueur des fibres creuses.

Il convient de noter que dans le cas général ζ_p est un potentiel zêta effectif qui peut être plus petit que le véritable potentiel zêta lorsque les pores ne sont pas assez grands par rapport à la longueur de Debye.

Selon l'équation (III-7), le potentiel zêta de la surface du canal peut être déduit de la pente du tracé du coefficient de courant d'écoulement ($I_s/\Delta P$) en fonction de la section du canal (S_l) à condition que les mesures électrocinétiques soient effectuées avec des fibres du même matériau, de même section de corps poreux (c'est-à-dire que la différence entre les sections transversales externe et interne, $S_t - S_l$, est maintenue constante) mais de section de canal différente (S_l). Il convient de souligner que si la contribution du corps de la fibre n'est pas prise en compte dans l'interprétation des mesures de courant d'écoulement, le potentiel zêta de la surface du canal (ζ_l) peut être soit surestimé (en valeur absolue) soit sous-estimé

(voire même de signe opposé au potentiel zêta) selon que les surfaces du canal et des pores soient respectivement de même signe ou de signe opposé [Szymczyk et al., 2013].

L'équation (III-7) montre également que le potentiel zêta de la surface des pores peut être déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine à condition que la porosité (A_b) de la fibre soit connue. D'un point de vue électrique, le faisceau de fibres se comporte comme un circuit composé de deux conductances en parallèle, l'une due à la lumière des fibres (G_l) et l'autre au corps poreux des fibres (G_b). La relation entre la conductance électrique de la cellule et la porosité des fibres s'écrit :

$$G = G_l + G_b = \frac{n\lambda_0}{l} S_l + \frac{nA_b\lambda_p(S_t - S_l)}{l} \qquad \text{(III- 8)}$$

où λ_l et λ_p sont respectivement la conductivité de la solution dans la lumière des fibres et dans les pores.

Comme le montre l'équation (III-8), A_b peut être évalué à partir de mesures de conductance électrique de cellule en fonction de la section de la lumière (S_l) par extrapolation linéaire à section de lumière nulle à condition que λ_p soit connu. Il convient de signaler que si la taille des pores n'est pas suffisamment grande (par rapport à la longueur de Debye), λ_p peut être supérieur à λ_0 (en raison de la conductance de surface) et par conséquent, ne peut pas être approximé par λ_0. Il est donc souhaitable d'effectuer les mesures de conductance de cellule avec une concentration électrolytique élevée de sorte que la contribution des doubles couches électriques à la conductivité des pores soit négligeable.

En ce qui concerne le potentiel d'écoulement ($\Delta\varphi_s$), celui-ci est donné par le rapport du courant d'écoulement (I_s) sur la conductance de cellule (G), soit :

$$\Delta\varphi_s = -\frac{I_s}{G} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P\left(S_l\zeta_l + (S_t - S_l)A_b\zeta_p\right)}{\eta\left(\lambda_0 S_l + \lambda_p A_b(S_t - S_l)\right)} \qquad \text{(III- 9)}$$

Contrairement au courant d'écoulement et à la conductance électrique, on remarque que la dépendance du potentiel d'écoulement en fonction de la section transversale du canal (S_l) est plus complexe, ce qui rend difficile l'utilisation de l'équation (III-9) pour évaluer le potentiel zêta de la surface du canal.

Il est à noter que les expressions du potentiel d'écoulement $\left(\Delta\varphi_s = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P\, S_1\zeta_1}{\eta\lambda_0 S_l}\right)$ et du courant d'écoulement $\left(I_{s,l} = -\frac{n\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P S_l\zeta_l}{\eta l}\right)$ pour des canaux formés de parois non-poreuses

($A_b = 0$) sont établies en régime d'écoulement laminaire. Même si l'écoulement dans la partie centrale du canal est turbulent, il existe une couche fixe (dite "sous-couche laminaire") près de la surface du canal offrant des conditions de régime laminaire (Figure III- 5). Comme l'ont expliqué Yaroshchuk et ses collaborateurs [Yaroshchuk et al., 2013], les dépendances linéaires du potentiel d'écoulement et du courant d'écoulement avec la pression exigent non seulement que la double couche électrique se trouve dans la sous-couche laminaire près de la surface du canal (c'est-à-dire que l'épaisseur de la sous-couche laminaire soit plus grande que la longueur de Debye), mais aussi que le gradient de vitesse pariétal soit une fonction linéaire de la différence de pression. Toutefois, comme l'ont mentionné les auteurs, une théorie rigoureuse concernant l'écoulement turbulent n'existe pas encore. Ainsi, l'utilisation des expressions du potentiel d'écoulement et du courant d'écoulement établies en régime laminaire ne peut se faire, en régime turbulent, que sur la base de mesures expérimentales de $\Delta\varphi_s$ et ΔI en fonction de ΔP.

Selon la théorie de l'hydrodynamique [Joulié, 1998], l'épaisseur de la sous-couche laminaire peut être estimée par la relation suivante :

$$t_{l,s} \approx 116 r_{i,f} (Re)^{-\frac{7}{8}} \qquad \text{(III- 10)}$$

où $r_{i,f}$ est le rayon interne de la fibre et Re le nombre de Reynolds donné par :

$$Re = \frac{2\rho\bar{v}r_{i,f}}{\eta} \qquad \text{(III- 11)}$$

avec $\bar{v}$ la vitesse moyenne du fluide et ρ sa masse volumique.

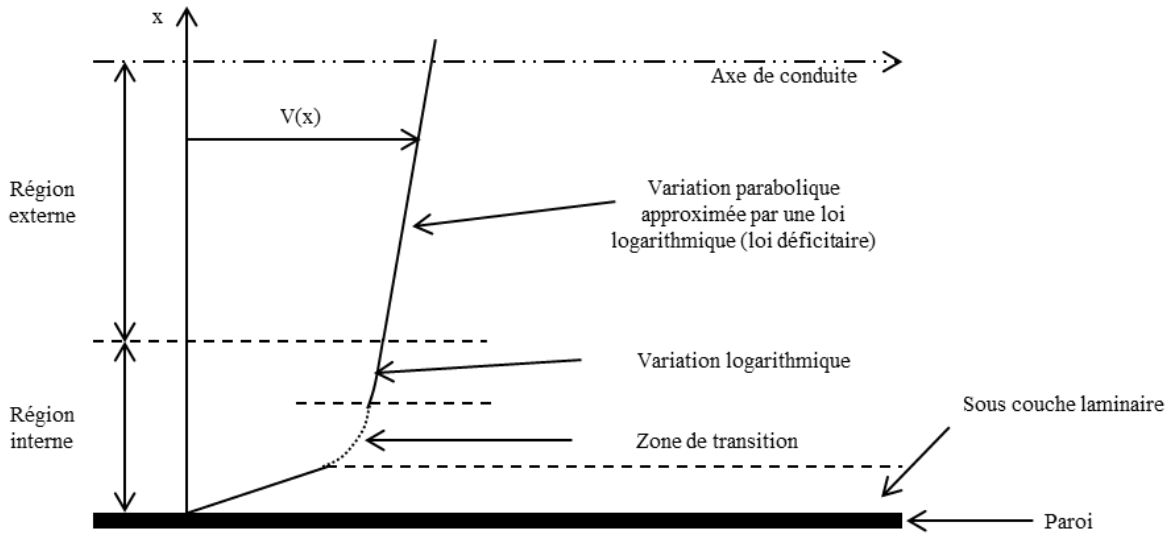

Figure III- 5 : Profil de vitesse d'un fluide en régime d'écoulement turbulent [Joulié 1998].

II. Etat de l'art

Le potentiel zêta (ou potentiel électrocinétique) constitue un très bon indicateur des interactions membrane/solution pouvant servir de sonde dans les études traitant des mécanismes de rétention des solutés chargés [Szymczyk et al.,2005 ; Szymczyk et al.,2006 ; Déon et al., 2013], du colmatage des membranes [Causserand et al., 1994 ; Nyström et al., 1995 ; Benavente et Jonsson, 1998], du vieillissement et du nettoyage des membranes [Pontié et al.,1997 ; Pontié et al., 1999 ; Hanafi et al., 2014] ainsi que de la fonctionnalisation des membranes [Dirieh Egueh et al.,2010 ; Szymczyk et al., 2013]. Dans le cas des membranes asymétriques/composites et sélectives (vis-à-vis des ions) utilisées dans les procédés baromembranaires, le potentiel zêta est déterminé à partir de mesures du potentiel d'écoulement tangentiel et/ou du courant d'écoulement tangentiel.

Dans le cas des membranes planes, le mode tangentiel consiste à appliquer un gradient de pression à travers un canal en forme de fente formé par deux membranes identiques se faisant face et à mesurer la différence de potentiel électrique (potentiel d'écoulement) s'établissant de part et d'autre du canal ou bien le courant électrique (courant d'écoulement) induit à travers celui-ci. La hauteur des canaux (de quelques dizaines à quelques centaines de microns) étant suffisamment grande par rapport à l'épaisseur des doubles couches électriques, l'approche de Smoluchowski qui considère implicitement que les courants d'écoulement et de conduction circulent à travers des sections identiques, a donc été longtemps utilisée pour calculer le potentiel zêta. En fait, celle-ci n'est applicable au phénomène de potentiel d'écoulement tangentiel que si les substrats formant le canal ne sont pas poreux [Yaroshchuk et Ribitsch, 2002]. En effet, contrairement au courant d'écoulement dont l'origine est purement convective et qui n'est généré que dans les zones où le liquide peut se déplacer, le courant de conduction est susceptible de circuler partout où la conductivité électrolytique est non nulle. En 2002, Yaroshchuk et Ribitsch ont suggéré que lorsque les canaux étaient formés avec des substrats conducteurs (tels qu'une membrane remplie de solution électrolytique), le courant de conduction pouvait également circuler à travers le corps poreux des membranes (en plus de la circulation à travers le canal). Dans ces conditions, le coefficient de potentiel d'écoulement tangentiel (*SP*) dépend de la hauteur du canal (h_c) et l'inverse de cette grandeur est une fonction linéaire de l'inverse de la hauteur du canal. Une procédure consistant à effectuer des mesures de coefficient de potentiel d'écoulement pour différentes hauteurs de canal et à extrapoler la droite de régression linéaire $SP^{-1} = f(1/h_c)$ à hauteur de canal infinie a été proposée par ces auteurs pour déterminer le potentiel zêta (méthode dite d'extrapolation).

La contribution du corps poreux des membranes à la conductance du sandwich membrane/canal/membrane a par la suite été prouvée expérimentalement avec des membranes céramique et organique de NF [Fievet et al, 2003 ; Sbaï et al, 2003]. Un très bon accord fut obtenu entre les potentiels zêta déterminés par la méthode d'extrapolation proposée par Yaroshchuk et Ribitsch et par la méthode de couplage consistant à coupler des mesures de potentiel d'écoulement tangentiel et de conductance électrique. A la différence de la méthode d'extrapolation (nécessitant une série de mesures de coefficient de potentiel d'écoulement pour différentes hauteurs de canal), la méthode de couplage ne nécessite qu'un seul canal mais deux types de mesure : coefficient de potentiel d'écoulement et conductance électrique. Pour la membrane céramique, la contribution du corps poreux membranaire à la conductivité totale du système étudié (membrane/canal/membrane) s'est avérée indépendante du pH de la solution, ce qui suggère que la conduction électrique se fait dans la membrane à travers une couche relativement épaisse dominé par le support, lequel impose alors sa conductivité (égale à la conductivité de cœur). Un comportement différent a été obtenu pour la membrane organique. Cette fois, la contribution du corps poreux membranaire à la conductivité totale du système dépend du pH de la solution, ce qui suggère une contribution non négligeable de la conductance de surface de la paroi des pores (conductivité de pores différente de la conductivité de cœur).

Depuis une petite dizaine d'années, la commercialisation de nouveaux zêta-mètres permettant de réaliser des mesures de courant d'écoulement (en plus des mesures de potentiel d'écoulement) a permis d'avancer dans la compréhension des phénomènes électrocinétiques tangentiels dans le cas de substrats poreux. Récemment, Yaroshchuk et Luxbacher [Yaroshchuk et Luxbacher, 2010] ont effectué des mesures électrocinétiques tangentielles et des mesures de conductance électrique sur des membranes poreuses homogènes d'épaisseurs voisines (105–135 µm) mais de tailles de pore différentes (0,025 à 5 µm). Ces auteurs ont montré que le corps poreux des membranes pouvait contribuer non seulement à la conductance électrique de la cellule (comme ils l'avaient suggéré en 2002) mais aussi au courant d'écoulement. Cette double contribution des substrats poreux conduit à une dépendance du coefficient de potentiel d'écoulement et du coefficient de courant d'écoulement avec la hauteur du canal. Toutefois, cette double contribution rend difficile l'interprétation des mesures de coefficient de potentiel d'écoulement. Au contraire, les dépendances linéaires du coefficient de courant d'écoulement et de la conductance électrique en fonction de la hauteur du canal peuvent être facilement extrapolées à hauteur de canal nulle. Ceci permet de déterminer séparément les contributions de la surface externe du

substrat poreux et de ses pores au courant d'écoulement ainsi que les contributions du canal et du substrat poreux à la conductance électrique de cellule. Les potentiels zêta de la surface externe des substrats poreux et des pores ont pu ainsi être déterminés. Les résultats montrent que pour les membranes à gros pores (0,8 à 5 µm), le potentiel zêta des pores est plus grand en valeur absolue que le potentiel zêta de la surface externe et inversement pour les membranes à petits pores (0,025 à 0.1 µm). Il est également montré que la structure poreuse apporte une contribution importante au courant d'écoulement et à la conductance électrique, notamment lorsque les pores sont gros. De manière surprenante, le facteur de réduction de conductivité des substrats poreux (défini comme le rapport de la conductance électrique d'un substrat poreux sur la conductance d'une couche de solution électrolytique ayant les mêmes dimensions que le substrat poreux) s'est avéré être très inférieur à la porosité donnée par le fabricant dans le cas des membranes à petits pores (taille de pore de 0,025 à 0,1 µm). Les auteurs indiquent ne pas avoir d'explication. Les auteurs précisent également dans leur article que le type de cellule utilisée pouvait influencer les mesures de potentiel et de courant d'écoulement. En effet, la contribution de la membrane au courant d'écoulement et à la conductance électrique (et par conséquent, au potentiel d'écoulement) peut être très différente selon que la tranche des membranes est ou non exposée directement à l'écoulement du fluide.

La contribution du corps poreux des membranes au courant d'écoulement (et à la conductance électrique de cellule) a été confirmée par la suite par Déon et ses collaborateurs [Déon et al., 2012] avec des membranes composites de micro-, d'ultra- et de nanofiltration. Les potentiels zêta de la surface externe des membranes et des pores de leur couche support (couche prédominante dans les mesures car très épaisse par rapport à la couche active) ont été déterminés en utilisant la procédure proposée par Yaroshchuk et Luxbacher. Il a été montré que l'utilisation de la théorie classique de l'électrocinétique conduit à une surestimation (en valeur absolue) du potentiel zêta de la surface externe si le potentiel zêta des pores (de la couche support) est plus élevé (en valeur absolue) que celui de la surface externe.

La procédure proposée par Yaroshchuk et Luxbacher [Yaroshchuk et Luxbacher, 2010] a également été utilisée par Szymczyk et ses collaborateurs [Szymczyk et al., 2013] pour obtenir des informations sur l'état de charge des surfaces externe et interne (pores) après fonctionnalisation d'une membrane de polyethersulfone par des groupements 4-benzyltriphenylphosphoniums chargés positivement. Les mesures de courant d'écoulement effectuées pour différentes hauteurs de canal mettent clairement en évidence un changement de signe du potentiel zêta de la structure poreuse, passant de négatif à positif après

fonctionnalisation. Le potentiel zêta de la surface externe reste quant à lui négatif mais a diminué (en valeur absolue) après fonctionnalisation.

Jusqu'à présent, la technique tangentielle a été très peu appliquée à la caractérisation de la couche active de membranes tubulaires (monocanal ou multicanaux) ou de fibres creuses, probablement dû à la non commercialisation de cellules de mesures tangentielles pour ce type de membranes et/ou à l'absence de théorie reliant les mesures de potentiel/courant d'écoulement au potentiel zêta en régime turbulent. En effet, avec des canaux de taille relativement importante, il n'est pas possible de maintenir un régime d'écoulement laminaire (sauf sur une gamme limitée de différences de pression générant des potentiels/courants d'écoulement très faibles et donc difficiles à mesurer) et les relations classiques de l'électrocinétique basées sur l'équation de Hagen-Poiseuille pourraient ne plus être applicables. Toutefois, certains chercheurs se sont penchés sur les mesures électrocinétiques en régime d'écoulement turbulent. Rutgers et ses collaborateurs [Rutgers et al, 1957] ont travaillé sur ce sujet et ont trouvé que si la double couche électrique se trouve incluse dans la sous-couche laminaire adjacente à la surface du canal, l'écoulement turbulent n'influence pas le potentiel d'écoulement tandis que si la double couche électrique s'étend dans la région centrale turbulente, le coefficient du potentiel d'écoulement diminue. A partir de mesures de potentiel d'écoulement effectuées à travers des canaux en forme de feuillets et des capillaires, Van Wagenen et Andrade [Van Wagenen et Andrade, 1980] ont montré que l'écoulement turbulent ne modifiait pas sensiblement le potentiel zêta.

Dans un travail portant sur la caractérisation électrocinétique tangentielle d'une membrane céramique tubulaire multicanal (constituée de 3 canaux de diamètre hydraulique 3,6 mm), il a été montré que le coefficient de potentiel d'écoulement tangentiel variait linéairement avec la différence de pression même en régime d'écoulement turbulent. Les valeurs de potentiel zêta obtenues à partir de la méthode de couplage (mesures de coefficient de potentiel d'écoulement et de conductance électrique) ont été comparées à celles déduites de la relation classique de Helmholtz-Smoluchowski. Il est apparu que l'utilisation de cette relation conduisait à une sous-estimation du potentiel zêta de l'ordre de 20%. Cet écart relativement faible s'explique par la section importante des canaux d'écoulement par rapport à la section poreuse. Il est à noter que ces mesures ont été interprétées en supposant que le corps poreux contribuait seulement à la conductance électrique de la cellule mais pas au courant d'écoulement ou encore que la contribution du corps poreux au courant d'écoulement était négligeable.

Igarashi et Nishizawa [Igarashi et Nishizawa, 2007] ont étudié l'influence d'un écoulement turbulent sur le potentiel d'écoulement avec des capillaires en Teflon, en Nylon et en verre Pyrex de diamètre interne variant de 1 à 5 mm et de longueur variant de 10 à 50 cm. Ils ont conclu que le potentiel zêta pouvait être déterminé par la méthode du potentiel d'écoulement tangentiel en régime d'écoulement turbulent.

Récemment, Luxbacher [Luxbacher, 2012] a développé deux cellules permettant d'effectuer des mesures de potentiel/courant d'écoulement tangentiel sur des fibres creuses. Dans l'une, la solution circule à l'intérieur de la lumière de la fibre en vue de déterminer le potentiel zêta de la surface interne (surface du canal) de la fibre et dans l'autre, elle circule sur la surface externe d'un ensemble de morceaux de fibres alignées (formant une surface vallonnée) en vue de déterminer le potentiel zêta de la surface externe de la fibre. Malheureusement, aucune information n'est donnée par l'auteur pour le calcul des potentiels zêta.

Très récemment, Lanteri et ses collaborateurs [Lanteri et al., 2012] ont étudié le comportement électrocinétique d'un faisceau de fibres creuses (immergées dans la solution d'étude) en fonction du nombre et de la longueur des fibres (dans des conditions où le régime d'écoulement n'est pas toujours laminaire) en effectuant des mesures de courant d'écoulement, de potentiel d'écoulement et de conductance électrique. Il a été montré que les mesures électrocinétiques tangentielles pouvaient être envisagées avec des fibres creuses même si l'écoulement n'est pas globalement laminaire dans le canal d'écoulement. La preuve expérimentale a été apportée par la très bonne linéarité (i) du potentiel d'écoulement et du courant d'écoulement avec la différence de pression, (ii) du coefficient de courant d'écoulement ($I_s/\Delta P$) avec le rapport "nombre de fibres" sur "longueur de fibre" (n/l) et (iii) du produit "coefficient de potentiel d'écoulement" fois "conductance électrique" ($SPxG$). L'égalité entre $SPxG$ et $Is/\Delta P$ (obtenue à partir de mesures indépendantes) démontre également la fiabilité des mesures. La conductance électrique élevée, sa variation non linéaire avec le nombre de fibres et la variation du coefficient de potentiel d'écoulement avec n et l suggèrent que la solution dans laquelle les fibres sont immergées contribue à la conduction. En supposant que la structure poreuse ne contribue pas au courant d'écoulement, les auteurs trouvent que le potentiel zêta de la surface du canal est 5 à 12 fois plus élevé que celui déduit de l'approche classique de Helmholtz-Smoluchowski. Dans ces conditions, les mesures de courant d'écoulement s'avèrent préférables aux mesures de potentiel d'écoulement puisque ces dernières ne permettent pas de déterminer le potentiel zêta (de la surface du canal). En

revanche, si le corps poreux contribue au courant d'écoulement (en plus de la conductance électrique), la conversion des mesures de coefficient de courant d'écoulement en potentiel zêta est impossible car les contributions de la lumière et du corps poreux de la fibre au courant d'écoulement ne peuvent être séparées de par l'impossibilité de faire varier la section du canal, celle-ci étant fixée par le diamètre interne de la fibre. Bien évidemment, ceci constitue un inconvénient majeur par rapport aux membranes planes pour lesquelles la taille du canal peut être variée.

Enfin, très récemment, Yaroshchuk et ses collaborateurs [Yaroshchuk et al., 2013] ont étudié à la fois théoriquement et expérimentalement le phénomène de courant d'écoulement en régime laminaire non développé. Les résultats montrent une dépendance sub-linéaire du coefficient de courant d'écoulement en fonction de la hauteur du canal lorsque le flux n'est pas totalement développé. Dans ces conditions, si les mesures sont effectuées seulement pour des canaux de hauteur importante et que celles-ci sont extrapolées à hauteur de canal nulle, l'ordonnée à l'origine (non nulle) peut alors être interprétée, à tort, comme étant la contribution de la structure poreuse au courant d'écoulement. D'autre part, les auteurs précisent qu'il est préférable d'effectuer les mesures avec des canaux de hauteur inférieure à 100-150 μm pour conserver la précision des mesures.

III. Matériel et méthodes

III.1. Membranes et solutions

Les membranes utilisées sont des fibres creuses hydrophiles en polysulfone fabriquées par la société SUEZ environnement–Aquasource. Elles fonctionnent en mode interne/externe (la solution à traiter circule dans la lumière de la fibre et le perméat ressort par le corps poreux). Elles ont une structure asymétrique avec des pores variant progressivement de 0,020 μm dans la « peau » (couche superficielle interne) à 5-10 μm dans le cœur de la structure poreuse puis de 5-10 μm à environ 0,1 μm dans la couche superficielle externe. L'épaisseur des couches superficielles interne et externe est de quelques μm (Figure III- 6). La porosité des fibres est estimée à 80-85%. Cinq types de fibres ont été utilisés. Elles présentent toutes une même section de corps poreux (proche de 0,808 mm^2) mais se différencient par leur section de lumière (Tableau III- 2). Le rapport de la section de la lumière sur la section du corps poreux varie de 0,341 à 1,01. Parmi ces fibres, seules la fibre « 3 » est commercialisée. Des faisceaux de cinq fibres identiques d'une longueur de 10 cm ont été étudiés.

Les mesures électrocinétiques et électriques (conductance électrique) ont été effectuées dans une solution de KCl à 10^{-3} mol L^{-1}, à pH 5,8 ± 0,1. Cette concentration a été choisie afin d'avoir des coefficients de courant d'écoulement (et de potentiel d'écoulement) suffisamment importants. Des mesures de conductance électrique ont également été réalisées dans une solution de KCl à 10^{-1} mol L^{-1} (pH 5,8 ± 0,1). Les solutions électrolytiques ont été préparées avec du chlorure de potassium de qualité analytique (Fisher Scientific) et de l'eau déminéralisée (résistivité : 8 MΩ cm).

Numérotation des fibres creuses	1	2	3	4	5
Diamètres interne et externe (mm)	0,580±0.02 1,15	0,710±0.02 1,24	0,800±0.02 1,30	0,900±0.02 1,36	1,02±0.02 1,44
Section de la lumière, S_l (mm^2)	0,264	0,396	0,503	0,636	0,817
Section du corps poreux, $S_t - S_l$ (mm^2)	0,774	0,812	0,825	0,817	0,811
Valeur moyenne (mm^2)	0.808				
Rapport de la section de la lumière sur la section du corps poreux, $S_l/(S_t - S_l)$	0,341	0,488	0,610	0,779	1,01

Tableau III- 2 : Caractéristiques des fibres creuses utilisées pour les mesures électrocinétiques et électriques.

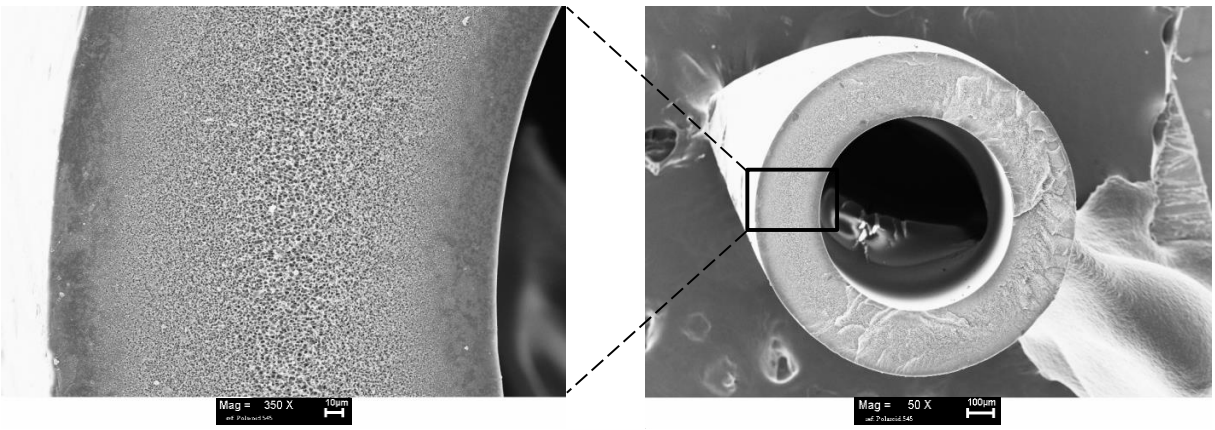

Figure III- 6 : Photographies MEB de la coupe transversale d'une fibre.

III.2. Mesures électrocinétiques et électriques

III.2.1. Dispositifs expérimentaux

a) Zêta-mètre

Le zêta-mètre utilisé est un ZETACAD provenant de la société CAD Instrumentation. Il permet de mesurer la différence de potentiel électrique aux bornes d'une cellule (ou le courant électrique traversant une cellule) induite par la mise en circulation d'une solution électrolytique à travers la cellule. La solution électrolytique est poussée à travers le canal avec un gaz (diazote) sous pression. Une différence de pression maximale de 1 bar peut être appliquée.

Le dispositif expérimental comprend (Figure III- 7) :

- deux réservoirs de 1,5 L contenant la solution électrolytique

- des capteurs de niveau (un dans chaque réservoir)

- une sonde thermique dans l'un des réservoirs pour mesurer la température

- une vanne d'entrée et des vannes de distribution permettant d'appliquer la pression à l'un ou à l'autre des réservoirs

- un capteur de pression différentiel 0–1 bar de sensibilité 0,25 mbar

- une cellule de conductimétrie placée sur le circuit d'électrolyte pour mesurer la conductivité de la solution

- un multimètre (Keithley) pour mesurer la différence de potentiel électrique ou le courant électrique

L'appareil est piloté par un microordinateur au moyen d'un exécutable Testpoint™. La pression, la tension et/ou le courant, la conductivité et la température sont acquises toutes les 2 à 10 secondes.

Une expérience type consiste à faire circuler le liquide alternativement dans les deux sens en incrémentant la consigne de pression d'entrée à chaque cycle. Le changement de sens de circulation est automatiquement provoqué par les capteurs de niveau présents dans les réservoirs.

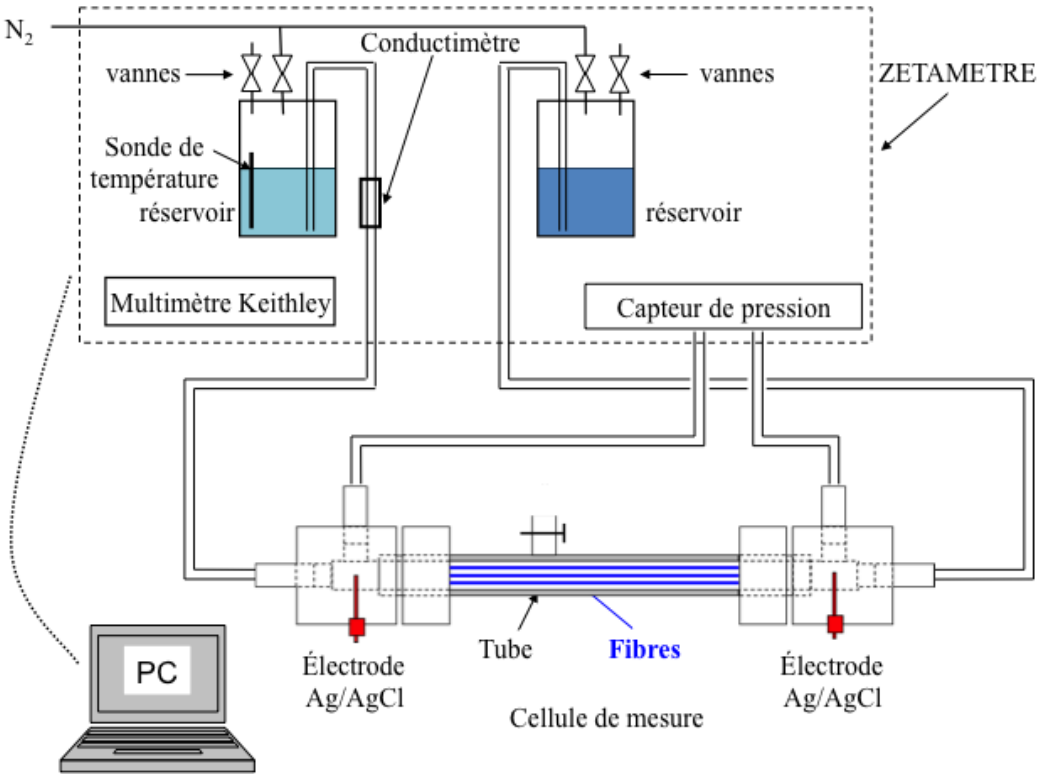

Figure III- 7 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de courant et de potentiel d'écoulement tangentielles sur des fibres creuses [Lanteri et al., 2012].

b) Impédancemètre

Le spectromètre d'impédance électrochimique utilisé pour les mesures de conductance électrique est fourni par la Société Solartron. Celui-ci comprend un potentiostat/galvanostat (IE 1286) et un analyseur de réponse en fréquences (FRA 1255). Les mesures sont réalisées

en mode potentiostatique à deux électrodes. Les mesures sont effectuées sur une large gamme de fréquences variant de 10^5 à 10^{-1} Hz sans circulation de la solution. Le balayage en fréquences permet de déterminer la conductance du système étudié (impédance pour laquelle la partie imaginaire est nulle).

Le zêta-mètre et le spectromètre d'impédance sont pilotés par un microordinateur au moyen d'un exécutable Testpoint™ pour les mesures de potentiel/courant d'écoulement et du logiciel Fracom 2.1 pour les mesures d'impédance.

c) Cellule de mesure

La cellule utilisée pour les mesures électrocinétiques est constituée de deux blocs cylindriques en polytétrafluoroéthylène (longueur : 74 mm ; diamètres externes : 50 et 32 mm) à l'intérieur desquels viennent s'insérer les extrémités d'un tube en polyméthacrylate de méthyle renfermant n fibre(s) (Figure III- 8). Ce dernier est maintenu dans les deux blocs cylindriques à l'aide de deux capuchons de bridage. La présence d'un joint torique à la base de chaque capuchon permet d'assurer l'étanchéité de l'ensemble. Chaque bloc cylindrique est équipé d'une fiche BNC dans laquelle est insérée une tige Ag/AgCl (longueur : 15 mm ; diamètre : 2 mm) qui se trouve ainsi positionnée à 2 cm de l'extrémité des fibres, et de deux connecteurs, l'un pouvant être relié au circuit d'alimentation et l'autre au capteur de pression différentiel. Cette cellule offre l'avantage de pouvoir effectuer les mesures sur une ou plusieurs fibres de longueur variable. Dans ce travail, les essais ont été réalisés avec cinq fibres identiques de longueur 10 cm.

Le module pour fibres est réalisé en utilisant la technique dite d'empotage. Tout d'abord, le tube est percé aux deux extrémités à environ 15 mm des bords. Les fibres sont ensuite enfilées dans les trous d'une pastille en polytétrafluoroéthylène qui est ensuite insérée à l'une des extrémités du tube. Les fibres sont mises dans le tube de telle sorte que leurs extrémités dépassent de quelques centimètres environ. Les extrémités libres des fibres sont alors enfilées dans les trous d'une seconde pastille en polytétrafluoroéthylène qui est à son tour insérée à l'autre extrémité du tube. Le tube est positionné verticalement et une résine époxy est ensuite introduite dans la partie inférieure du tube par l'intermédiaire du trou. Le module est retourné et la même opération est réalisée pour l'autre extrémité de l'empotage. Une fois la résine polymérisée, les extrémités des fibres dépassant du tube sont coupées à l'aide d'une lame de rasoir. Il est à noter que le module est équipé d'une sortie « perméat » qui doit être fermée lorsque les mesures tangentielles sont réalisées.

Pour les mesures de conductance électrique, deux autres blocs cylindriques en polytétrafluoroéthylène ont été utilisés (longueur : 95 mm ; diamètres externes : 50 et 32 mm). Un tube en PMMA (diamètre externe : 20 mm) équipé à l'une de ses extrémités d'une électrode Ag/AgCl en forme de pastille (surface : 1,5 cm²) et noyée dans une résine époxy est inséré à l'arrière de chaque bloc cylindrique. Les électrodes sont situées à environ 5 mm de l'extrémité du tube.

Deux configurations de tube ont été mises en œuvre, l'une dans laquelle les fibres ont été immergées dans la solution d'étude et l'autre dans laquelle les fibres ont été noyées dans un gel isolant durcissant en 5 minutes à 20 ^{o}C. Ce gel est commercialisé par la société Raytech sous le nom de Magic Gel 300. Il s'agit d'un gel bicomposant présentant les caractéristiques diélectrique et thermique suivantes : force diélectrique > 23 KV mm^{-1}, résistance volumique > 2x10^{15} Ω cm, température d'utilisation : -60/+200°C. Il est habituellement utilisé pour isoler et protéger des connections supportant de faible voltage. La quantité nécessaire des deux produits (contenus dans des flacons séparés) est versée dans un rapport de 1:1 dans une capsule, puis mélangée avec une spatule pour être versée dans le tube contenant les fibres.

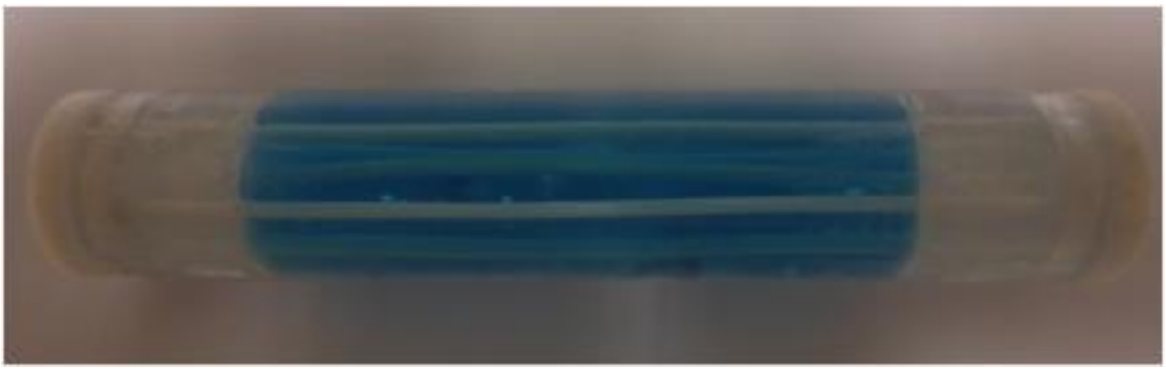

Figure III- 8 : Photographie montrant le tube avec les fibres enrobées dans le gel.

III.2.2. Protocoles expérimentaux

a) Conditionnement des fibres

Avant d'effectuer les mesures, les fibres ont été lavées avec une solution d'hypochlorite de sodium contenant 50 ppm de chlore actif à pH 12,0 par perméation de celle-ci à travers les pores des fibres sous une pression de 1 bar (600 L m^{-2} de membrane). De l'eau déminéralisée a ensuite été filtrée à la même pression jusqu'à ce que les valeurs de pH et de conductivité du perméat soient identiques à celles de l'eau déminéralisée. Après cette étape de

rinçage, la solution d'étude a été filtrée pendant environ 1h pour permettre la mise en équilibre des fibres creuses.

b) Mesures électrocinétiques et électriques

Les mesures de courant d'écoulement et de potentiel d'écoulement ont été effectuées en alternant le sens de circulation du fluide pour éviter une polarisation des électrodes et en incrémentant la différence de pression à chaque cycle aller-retour jusqu'à environ 1 bar. La température et la conductivité de la solution d'étude sont suivies tout au long des mesures. Les mesures ont été réalisées à 21±1°C. Les coefficients de courant et de potentiel d'écoulement ont été déterminés respectivement à partir des coefficients directeurs des droites de variation du potentiel d'écoulement ($\Delta\varphi_s$) et du courant d'écoulement (I_s) en fonction de la différence de pression (ΔP). Ces mesures ont été immédiatement suivies par des mesures de conductance de la cellule en mode alternatif avec des fréquences comprises entre 10^5 et 0,1 Hz.

Pour les expériences conduites avec les fibres creuses immergées dans la solution d'étude, le compartiment perméat (volume autour de la fibre) a été rempli au préalable avec la solution d'étude et la sortie perméat fut fermée pour éviter toute perméation à travers les fibres durant les mesures tangentielles. Dans le cas des fibres noyées dans le gel, les mesures de conductance électrique ont également été effectuées avec une solution plus concentrée, soit une solution de KCl à 10^{-1} mol L^{-1}, afin de vérifier la pertinence de l'approximation $\lambda_p \approx \lambda_0$ pour les fibres et la solution d'étude utilisées. Avant de réaliser les mesures avec la solution concentrée, celle-ci a été mise en circulation à travers les fibres creuses pendant environ 2 heures afin que tous les pores soient bien remplis avec cette solution.

Les expériences ont été conduites avec 10 fibres creuses (deux de chaque type). Les mesures effectuées dans la solution de KCl à 10^{-3} mol L^{-1} ont été répétées deux ou trois fois pour chaque fibre afin d'évaluer l'erreur expérimentale associée à la détermination du coefficient de courant d'écoulement et de la conductance électrique. Les mesures de conductance réalisées dans la solution de KCl à 10^{-1} mol L^{-1} ont été répétées deux ou trois fois pour 5 fibres (numérotées de 1 à 5) seulement.

IV. Article 3

Tangential electrokinetic characterization of hollow fiber membranes: effects of external solution on cell electric conductance and streaming current

Résumé

Le travail présenté dans cet article est consacré d'une part, à la méthodologie des mesures électrocinétiques tangentielles sur fibres creuses et d'autre part, à l'évaluation de la contribution du corps poreux de fibres usuelles au courant d'écoulement.

Deux configurations de cellule ont été utilisées, l'une où les fibres sont immergées dans la solution d'étude et l'autre, où les fibres sont noyées dans un gel isolant. Les expériences ont été menées avec des fibres creuses interne/externe asymétriques de différentes sections de lumière ($0{,}264 \leq S_l \leq 0{,}817$ mm^2) mais de même section de corps poreux (~ 0,808 mm^2) afin d'évaluer les contributions du corps des fibres et de leur lumière (ou canal) au courant d'écoulement et à la conductance électrique. Les fibres possèdent un diamètre interne de plusieurs centaines de micromètres qui ne permettent pas de maintenir un régime d'écoulement laminaire sur toute la gamme de pressions appliquées ($0 < \Delta P \leq 1$ bar), ces dernières devant être suffisamment élevées pour générer des signaux électriques (courant ou potentiel) mesurables. Des nombres de Reynolds de 3720 et 7590 sont obtenus respectivement pour les fibres de plus petit (0,58 mm) et de plus grand (1,02 mm) diamètre interne, à la pression de 750 mbar. La variation linéaire du courant et du potentiel d'écoulement en fonction de la différence de pression appliquée prouve que les expressions des grandeurs électrocinétiques établies en régime laminaire restent valables en régime turbulent, tout du moins dans les conditions expérimentales de l'étude.

L'égalité entre *SPxG* et $Is/\Delta P$ (obtenue à partir de mesures indépendantes) démontre également la fiabilité des mesures.

Les résultats montrent que la présence de la solution autour des fibres affecte à la fois la conductance électrique de la cellule et le courant d'écoulement mesuré. Les différences entre les coefficients de courant d'écoulement obtenus avec et sans gel pourraient être due à une contribution de la surface externe des fibres au courant d'écoulement ou à l'existence d'un flux de recirculation (nommé flux de Starling) non négligeable. Dans la 1ère hypothèse, le courant additionnel circulant le long de la surface externe des fibres serait dû à des flux de liquide parasites balayant la surface externe. Dans la 2ème hypothèse, si le flux de liquide radial (orienté de la lumière vers la solution externe dans la première partie des fibres et

inversement dans la deuxième partie des fibres) n'est pas négligeable, il devrait donc, comme le flux de liquide axial dans le corps des fibres, induire un courant d'écoulement dans la direction radiale. Il est à noter que la reproductibilité des mesures s'avère moins bonne lorsque celles-ci sont effectuées en présence de solution autour des fibres. Il est donc préférable d'effectuer les mesures en présence d'un gel autour des fibres. Dans ces conditions, le coefficient de courant d'écoulement et la conductance électrique de la cellule varient linéairement avec la section de la lumière, comme l'avaient démontré initialement Yaroshchuk and Luxbacher avec des canaux en forme de fente formés par deux membranes poreuses identiques (Langmuir 26 (2010) 10882–10889). L'extrapolation de ces dépendances linéaires à section de lumière nulle permet d'évaluer la contribution du corps de la fibre à la conductance électrique et au courant d'écoulement. Cette double contribution s'avère particulièrement importante. Il en résulte que l'ignorance de ce chemin additionnel (c'est-à-dire le corps de la fibre) pour le courant d'écoulement conduit, dans le cas présent (les pores et la surface de la lumière ont le même signe de charge), à une surestimation importante (en valeur absolue) du potentiel zêta de la surface de la lumière (par un facteur compris entre 1,7 et 5,7). Afin de pouvoir déterminer le potentiel zêta des pores, la porosité des fibres a été déterminée à partir de mesures de conductance effectuées dans des solutions de KCl à 10^{-3} et 10^{-1} mol L^{-1}. La fiabilité des mesures de conductance obtenues en mode alternatif a été confirmée en les comparant aux conductances calculées à partir du courant et du potentiel d'écoulement (conductance équivalente à la conductance obtenue en mode continu). Des porosités similaires de 0,72 et 0,65 ± 0,07 ont été obtenues pour les solutions de KCl à 10^{-3} et 10^{-1} mol L^{-1}, respectivement. Ce résultat montre que la conductivité de la solution dans les pores (λ_p) est identique à la conductivité de la solution externe (λ_0), du moins pour des concentrations aussi faibles que 10^{-3} mol.l^{-1}. Il est à noter que ces valeurs de porosité sont inférieures à celles données par le constructeur (0,80-0,85) car elles incluent la tortuosité (supérieure ou égale à 1, par définition). Les potentiels zêta de la surface des pores et de la surface de la lumière sont respectivement de -35,5 ± 8 mV et -21 ± 5 mV. Cette différence des potentiels zêta indique une différence de chimie de surface entre les pores et la surface externe. Cette différence pourrait être due à une répartition non uniforme du polyvinylpyrrolidone (agent mouillant/formateur de pores) qui aurait été (totalement ou en partie) dégradé par l'hypochlorite de sodium lors du conditionnement initial des fibres, conduisant à la formation de groupement carboxylates.

Article 3 :

Tangential electrokinetic characterization of hollow fiber membranes: effects of external solution on cell electric conductance and streaming current

Anthony Efligenir, Patrick Fievet, Sébastien Déon, Patrick Sauvade

Journal of Membrane Science 496 (2015) 293-300

Conclusion et perspectives

Les membranes de nanofiltration et d'ultrafiltration présentent des tailles de pore faibles et sont généralement électriquement chargées selon les propriétés chimiques du matériau qui les compose. De ce fait, les interactions électrostatiques entre les espèces à filtrer et le matériau membranaire jouent un rôle prépondérant dans le transfert au travers des membranes. Ces dernières sont donc particulièrement adaptées à la rétention de petits solutés chargés tels que les ions, tout en produisant des flux de perméation raisonnables. Par conséquent, la nanofiltration et l'ultrafiltration à bas seuil de coupure représentent des voies adaptées à l'élimination d'ions métalliques présents dans les rejets industriels. Dans ce contexte, un outil mathématique capable de modéliser le transport d'ions dans une membrane nanoporeuse s'avère particulièrement bénéfique pour comprendre et éventuellement prédire les performances d'un procédé. Cependant, un tel modèle de connaissance requiert nécessairement la détermination préalable de certains paramètres physiques régissant les phénomènes d'exclusion, tels que la densité de charge de la membrane ou la constante diélectrique de la solution confinée dans les pores. Malheureusement, du fait de la structure asymétrique des membranes commerciales, l'accès aux propriétés de la couche filtrante de la membrane s'avère extrêmement complexe. Ainsi, le développement de méthodes originales permettant d'accéder aux propriétés physico-chimiques de la couche active de membranes nanoporeuses, à l'instar de celle présentées dans ce manuscrit, s'avère primordial en vue d'expliquer les performances de séparations en milieux complexes.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'articule autour de trois principaux axes. Dans le premier volet, nous avons évalué la possibilité d'introduire une étape de filtration membranaire pour éliminer des métaux lourds contenus dans des solutions synthétiques et dans un rejet réel issu de l'industrie du traitement de surface. Le deuxième volet a été consacré à la détermination de la constante diélectrique d'une solution confinée à l'intérieur des nanopores de la couche active d'une membrane de nanofiltration par spectroscopie d'impédance électrochimique. Enfin, le troisième volet a été dédié à la détermination du potentiel zêta d'une fibre creuse d'ultrafiltration à partir de mesures électrocinétiques tangentielle en tenant compte de la contribution du corps poreux.

Le premier volet de ce travail a consisté à évaluer les performances d'un traitement membranaire pour supprimer les ions métalliques de solutions polycontaminées et notamment un rejet réel d'une industrie franc-comtoise. Dans un premier temps, nous avons prouvé que le meilleur compromis entre rétention et flux est obtenu avec la membrane de nanofiltration organique. Des essais de filtration de différentes solutions synthétiques multi-ioniques,

réalisés avec cette même membrane, ont également montré que le taux de rejet des ions métalliques augmente avec la concentration et que celui-ci diminue en présence de sel. Différentes simulations effectuées avec un modèle de transport ont mis en exergue le fait qu'un couplage entre les phénomènes d'exclusion stérique, électrique et diélectrique devait être considéré pour expliquer les performances de séparation de milieux multi-ioniques, tout comme la prise en compte des interactions entre les différents ions. D'autre part, nous avons démontré à partir de tests écotoxicologiques que les performances remarquables d'élimination des métaux obtenues avec la membrane de nanofiltration permettent de supprimer quasiment toute toxicité des solutions synthétiques. Pour finir cette étude, un effluent réel issu de l'industrie du traitement de surface a été filtré par la même membrane de nanofiltration dans des conditions proches de celles d'une utilisation industrielle. Bien que les performances de rétention des métaux (et composés organiques) aient été remarquables, il s'avère qu'une toxicité résiduelle a été observée sur l'éclosion d'œufs d'escargot. Ces résultats tendent à montrer que certaines molécules de faibles poids moléculaires peuvent éventuellement franchir la membrane et entrainer une pollution non négligeable du perméat, même si les quantités retrouvées dans notre cas semblent trop faibles pour pouvoir expliquer une telle nocivité. Cependant, cette conclusion doit tout de même être nuancée car aucune toxicité résiduelle du perméat n'a pu été démontrée sur la mobilité de puces d'eau, ce qui tendrait à valider l'efficacité du traitement par nanofiltration pour dépolluer les effluents réels.

Perspectives

Une perspective de prolongement envisageable pour ce volet consiste à essayer, dans un premier temps, de décrire avec un modèle de connaissance les taux de rejet des différents ions en mélange en tenant compte des interactions entre les ions et non en considérant les sels individuellement comme cela a été le cas lors de cette étude. Dans cette optique, il apparait nécessaire d'adapter préalablement le modèle existant afin qu'il soit utilisable pour des solutions complexes contenant plus de six espèces différentes.

Au vu des volumes importants d'effluent généralement rejetés par les industries, il semble également intéressant d'intégrer une étape de complexation des polluants avant filtration. Un tel couplage permettrait d'agrandir artificiellement la taille des polluants afin de permettre l'utilisation de membranes présentant des seuils de coupure plus importants et donc permettre de traiter de plus grandes quantités d'effluent. Dans ce but, il est envisageable d'utiliser des polymères naturels tels que l'alginate ou le chitosane, dont certains groupements

permettent de former des agrégats en présence d'ions métalliques, tout en conservant l'aspect écologique du procédé. Une autre voie envisageable pour augmenter les performances de rétention serait de modifier la membrane en insérant, lors de sa fabrication, des additifs tels que des nanoparticules ou des polymères naturels. Il pourrait également être pertinent de modifier chimiquement la membrane en greffant, à la surface ou à l'intérieur des pores, des groupements fonctionnels adaptés à l'application visée. A titre d'exemple, il est notamment envisageable de fonctionnaliser la paroi des pores par des polymères dont le gonflement réversible dépendra des propriétés physico-chimiques de la solution traitée ou de stimuli extérieurs.

Dans le cadre de la minimisation de la toxicité des effluents après traitement, il semble important d'effectuer une campagne approfondie de tests écotoxicologiques sur les différentes espèces afin de cibler les éléments les plus toxiques et adapter ou modifier les méthodes de traitement pour les supprimer de manière optimale. Dans ce cadre, le choix du test écotoxicologique s'avère essentiel car, comme l'a montré cette étude, tous les organismes vivants ne réagissent pas de la même façon à une pollution identique.

Pour clore les perspectives concernant ce premier volet, il est apparu au cours de cette étude que le phénomène de colmatage avait un impact prépondérant sur les performances de filtration d'effluents réels. Il s'avère donc primordial d'étudier plus en profondeur la formation de dépôts colmatant et les différentes méthodes envisageables pour y remédier. Pour cela, une méthode couplant les mesures de flux et de potentiel d'écoulement, développée au laboratoire, a déjà montré un fort potentiel avec des dépôts modèles de particules de latex et mélamine [Lanteri et al., 2011] et semble être une voie intéressante pour étudier le colmatage par des solutions réelles.

Le deuxième volet de ce travail a concerné l'étude des propriétés électriques et diélectrique de la couche active isolée d'une membrane de nanofiltration par spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'étude de la couche active seule a été rendue possible par dissolution sélective de sa couche support en polysulfone à l'aide de diméthylformamide. La suppression totale de cette couche ainsi que la présence de la couche active en polyamide a été confirmée par spectroscopie infrarouge. L'originalité de l'étude réside dans le positionnement de la couche active entre deux colonnes de mercure plutôt qu'entre deux colonnes de solution afin de s'affranchir de la réponse de ces dernières. La fragilité de la couche active nous a contraints à

travailler avec une petite surface. Deux études préliminaires, l'une consistant à mesurer la capacité d'un coupon de membrane (couche support + couche active) sèche en contact avec du mercure en fonction de l'aire exposée, et l'autre à examiner un substrat recouvert d'or avant et après contact avec le mercure, ont permis de s'assurer que la surface de contact entre le mercure et la couche active est peu différente de la surface exposée.

Les spectres d'impédance obtenus pour la couche active seule et la membrane complète (couche active + couche support) sont constitués, dans une représentation de Nyquist, d'un demi-cercle unique (plus ou moins écrasé sur l'axe des réels) et d'une droite inclinée sur l'axe des réels, laquelle correspond à la réponse pseudo-capacitive du mercure. L'obtention d'un seul demi-cercle avec la membrane complète montre qu'il n'est pas possible de discerner les deux couches de la membrane et que la contribution de la couche active à l'impédance globale est particulièrement faible. La modélisation de la couche active par un circuit électrique composé d'une capacité (ou pseudo-capacité) et d'une résistance branchées en parallèle a permis de déterminer la constante diélectrique (ε_p) et la conductivité (κ_p) de la solution à l'intérieur des nanopores en supposant que la couche pouvait être assimilée à un ensemble de pores droits, parallèles et remplis de solution. La constante diélectrique à l'intérieur des pores s'est avérée être plus petite que celle de la solution externe. Dans les conditions de l'étude (concentration des différents sels fixée à 10^{-5} mol L^{-1}), cette diminution semble être due au seul effet de confinement du solvant dans des pores de dimensions nanométriques. La conductivité à l'intérieur des pores s'est avérée être supérieure à celle de la solution externe, probablement dû à une charge de surface élevée induisant un grand excès de contre ions à l'intérieur des pores.

Le développement de méthodes permettant la détermination de la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores de la couche active d'une membrane de NF est fondamental pour optimiser les modèles de transport en NF. Dans ce travail, il a été montré que cette grandeur pouvait être estimée à partir de mesures indépendantes du taux de rejet et sans ambiguïté en effectuant les mesures sur la couche active isolée.

Perspectives

Les modèles de transport en NF les plus récents (lesquels incluent les mécanismes d'exclusion diélectrique aux interfaces membrane-solution) se sont avérés capables de fournir une description satisfaisante des propriétés de rétention de différentes membranes (organiques et inorganiques) pour différentes solutions ioniques, plus ou moins complexes. Toutefois,

cette description est réalisée en ajustant la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores (et parfois la densité de charge volumique) sur les taux de rejet. Suite aux résultats obtenus, il peut maintenant être envisagé d'étudier les qualités prévisionnelles des modèles de transport de type SEDE ou PPTM sans aucun paramètre d'ajustement. Cette étude pourrait être menée avec des sels possédant des contre-ions (de signe opposé à la charge de la membrane) très chargés pour lesquels l'exclusion électrique est faible mais l'exclusion diélectrique est élevée. Le choix de travailler tout d'abord avec des sels simples est guidée par la possibilité d'établir des isothermes d'adsorption à partir de mesures électrocinétiques effectuées sur la surface externe de la membrane et d'introduire ces isothermes dans le modèle pour prendre en compte la variation de la densité de charge le long des pores.

La diminution de la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores est généralement attribuée à l'effet de confinement et au champ électrique généré par les charges de surface. Une autre perspective intéressante serait donc d'étudier l'influence d'une part, du confinement seul (densité de charge constante) et d'autre part, de la densité de charge volumique seule (rayon de pore constant) sur l'abaissement de la constante diélectrique à l'intérieur des pores. Cette étude passe nécessairement par une maîtrise parfaite de la fabrication des membranes.

Un autre travail intéressant serait d'exploiter le protocole de dissolution de la couche support en polysulfone pour réaliser des mesures de potentiel de membrane sur la couche active seule avec des mélanges ternaires. En effet, Lanteri et ses collaborateurs [Lanteri et al., 2009; Escoda et al., 2010] ont montré que les mesures de cette grandeur à concentration élevée permettaient également de déterminer la constante diélectrique à l'intérieur des pores. Il serait ainsi possible de comparer les constantes diélectriques obtenues à partir des mesures d'impédance et de potentiel de membrane. Une comparaison avec les valeurs déduites de mesures AFM (microscopie à force atomique) pourrait également être envisagée [Dražević et al., 2014].

Enfin, comme l'ont montré certain auteurs [Senapati et Chandra, 2001; Ding et al., 2014], cette grandeur est également accessible par des simulations de dynamique moléculaire. Une comparaison entre expérience et théorie via la dynamique moléculaire est également envisageable.

Le troisième volet a porté sur la méthodologie des mesures électrocinétiques tangentielles sur fibres creuses et sur l'évaluation de la contribution du corps poreux des

fibres au courant d'écoulement. Concernant le 1er point, deux configurations de cellule ont été testées, l'une où les fibres ont été immergées dans la solution d'étude et l'autre, où les fibres ont été noyées dans un gel isolant. Concernant le 2ème point, des fibres de différentes sections de lumière ont été utilisées tout en gardant la section du corps poreux constante.

Les mesures ont été effectuées avec des fibres possédant un diamètre interne de plusieurs centaines de micromètres qui ne permettent pas de maintenir un régime d'écoulement laminaire sur toute la gamme de pression. Toutefois, les dépendances linéaires du courant et du potentiel d'écoulement avec la différence de pression appliquée prouvent que les expressions des grandeurs électrocinétiques établies en régime laminaire restent valables en régime turbulent (tout du moins dans les conditions expérimentales de l'étude). Cela signifie que le gradient de vitesse pariétal est une fonction linéaire de la différence de pression (dans les conditions de l'étude, la double couche électrique se trouvait dans la sous-couche laminaire près de la surface de la lumière).

Les expériences menées avec les deux cellules ont mis en lumière l'influence de la solution autour des fibres sur la conductance électrique de la cellule et le courant d'écoulement mesuré. Cette influence étant difficile à maîtriser (ce qui s'est traduit par une moins bonne reproductibilité des mesures), il est donc préférable d'effectuer les mesures en présence d'un gel autour des fibres.

Des potentiels zêta de -35,5 ± 8 mV et -21 ± 5 mV ont été déterminés respectivement pour la surface des pores et la surface de la lumière, à partir des mesures de courant d'écoulement. Cette différence de charge révèle une différence de chimie de surface entre les pores et la surface de la lumière. Cette différence pourrait être liée à une répartition non uniforme du polyvinylpyrrolidone dans le corps de la fibre, lequel se serait dégradé lors du conditionnement initial des fibres, conduisant ainsi à la formation de groupements carboxylates. La contribution du corps de la fibre à la conductance électrique et au courant d'écoulement s'est avérée être importante. Il en résulte que la négligence de ce chemin additionnel pour le courant d'écoulement entraine une surestimation importante, en valeur absolue, du potentiel zêta de la surface de la lumière. A la différence des membranes planes pour lesquelles on peut faire varier la section du canal, les contributions des pores et de la lumière de la fibre au courant d'écoulement ne peuvent être séparées pour ce type de matériau (dû à l'impossibilité de faire varier la section du canal pour une fibre donnée). Par conséquent, la conversion des mesures de courant d'écoulement en potentiel zêta n'est pas recommandée.

Perspectives

Comme mentionné précédemment, la différence observée entre les courants d'écoulement obtenus avec les deux configurations (avec et sans gel) pouvait être due à un flux de recirculation (dit « Flux de Starling ») non négligeable, induisant un courant d'écoulement radial au sein du corps poreux (en plus du courant d'écoulement axial). Pour vérifier cette hypothèse, un travail envisageable serait d'une part, d'étudier expérimentalement l'influence de certains paramètres tels que la perméabilité hydraulique des fibres, la densité de conditionnement, les dimensions de fibres… sur le courant d'écoulement tangentiel et d'autre part, de développer un modèle de transport bidimensionnel prenant en compte le déplacement des charges dans le corps de la fibre dans les directions axiale et radiale.

Ce travail a également mis en lumière l'intérêt d'effectuer les mesures de courant d'écoulement tangentiel pour différentes hauteurs de canal. En effet, cette procédure permet non seulement la conversion des mesures électrocinétiques en potentiel zêta mais aussi de séparer les contributions des surfaces externe et interne. Cette procédure pourrait donc être appliquée dans les études de fonctionnalisation, de vieillissement et de colmatage de membranes et ainsi différencier les phénomènes intervenant dans les pores et sur la surface externe. L'application de cette procédure reste cependant limitée aux membranes planes pour lesquelles la hauteur du canal est indépendante de la membrane à étudier (à la différence des membranes tubulaires ou de type « fibres creuses »). Dans le cas d'une seule géométrie de fibre, l'impossibilité de séparer les contributions de la lumière et du corps poreux au courant d'écoulement mesuré, nous conduit à envisager d'étudier les potentialités de techniques transmembranaires transitoires telles que l'étude du régime transitoire du potentiel ou du courant d'écoulement lors de la mise sous pression et du relâchement de la solution [Yaroshchuk, 2001].

Notations

Notations latines

A : Aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions (m^2)

A_b : Porosité d'une fibre incluant la tortuosité (sans dimension)

A_k : Porosité (sans dimension)

C : Capacité (F)

C_g : Capacité globale de la couche membranaire (F)

C_i : Concentration de l'espèce i à l'extérieur de la membrane (mol m^3)

C_{eff} : Capacité effective (F)

C_{ext} : Capacité intégrale dans la région externe de la couche compacte (F)

C_{int} : Capacité intégrale dans la région interne de la couche compacte (F)

C_{mp} : Capacité globale du matériau polymère (F)

C_{ox} : Concentration de l'espèce oxydante (mol m^3)

C_p : Capacité globale de l'ensemble des pores (F)

C_{red} : Concentration de l'espèce réductrice (mol m^3)

$C_{i,f}$: Concentration du constituant i dans l'alimentation (mol m^{3})

$C_{i,p}$: Concentration du constituant i dans le perméat (mol m^{3})

$C_{i,w}$: Concentration du constituant i à la paroi de la membrane (mol m^3)

$C_{i,x}$: Concentration du soluté à une abscisse x dans la couche de polarisation (mol m^{-3})

c_i : Concentration de l'espèce i à l'intérieur de la membrane (mol m^3)

c_{mpi} : Capacité locale du matériaux polymère (F)

c_{pi} : Capacité locale d'un pore (F)

D_{ox} : Coefficient de diffusion à dilution infinie du constituant oxydant (m^2 s^{-1})

D_{red} : Coefficient de diffusion à dilution infinie du constituant réducteur (m^2 s^{-1})

$D_{i,\infty}$: Coefficient de diffusion à dilution infinie du constituant i ($m^2\ s^{-1}$)

d_h : Diamètre hydraulique (m)

F : Constante de Faraday : 96485 ($C\ mol^{-1}$)

f : Fréquence (Hz)

G : Conductance électrique de la cellule (S)

G_b : Conductance électrique du corps poreux de la fibre (S)

G_g : Conductance électrique globale de la couche membranaire (S)

G_l : Conductance électrique de la lumière de la fibre (S)

G_{mp} : Conductance électrique globale du matériau polymère (S)

G_p : Conductance électrique globale des pores (S)

G_s : Conductance électrique de surface (S)

h_c : Hauteur du canal (m)

I : Force ionique de la solution ($mol\ m^{-3}$)

I_c : Courant de conduction (A)

I_s : Courant d'écoulement (A)

I_0 : Point de fonctionnement stationnaire en courant (A)

$I_{s,b}$: Courant d'écoulement dans le corps poreux (A)

$I_{s,l}$: Courant d'écoulement dans la lumière (A)

J_s : Densité de flux de soluté transféré à travers la membrane ($mol\ s^{-1}$)

J_S^{conv} : Densité de flux de soluté transféré par convection ($mol\ s^{-1}$)

$J_s^{diff.}$: Densité de flux de soluté rétrodiffusé à travers la couche de polarisation ($mol\ s^{-1}$)

J_v : Densité de flux de perméation ($m^3\ s^{-1}\ m^{-2}$)

J_w : Densité de flux de perméation de solvant ($m^3\ s^{-1}\ m^{-2}$)

j_i : Densité de flux du constituant i ($m^3\ m^2\ s^{-1}$)

k : Coefficient de transfert dans la couche de polarisation ($m\ s^{-1}$)

k_B : Constante de Boltzmann : $1{,}38066\times10^{-23}$ ($J\ K^{-1}$)

$k_{i,c}$: Coefficient correctif de convection du constituant i (sans dimension)

$k_{i,d}$: Coefficient correctif de diffusion du constituant i (sans dimension)

L : Inductance (H)

L_p : Perméabilité ($m^3\ s^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-1}$)

l : Longueur des fibres (m)

Pe : Nombre de Peclet (sans dimension)

Q : Paramètre de la CPE ($S\ s^{\alpha}$)

R : Résistance électrique (ohm) ou Constante des gaz parfaits : 8,314 ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

R_c : Résistance provoqué par un colmatage (m^{-1})

R_d : Résistance de diffusion (ohm)

R_g : Résistance d'une couche (ohm)

R_m : Résistance de la membrane au transfert (m^{-1})

$R_{i,int}$: Taux de rejet intrinsèque d'un constituant i (sans dimension)

$R_{i,obs}$: Taux de rejet observé d'un constituant i (sans dimension)

r_i : Rayon du constituant i (m)

r_{mpi} : Résistance locale représentant le matériaux polymère (ohm)

r_p : Rayon de pore (m)

r_{pi} : Résistance locale représentant un pore (ohm)

$r_{i,f}$: Rayon interne de la fibre (m)

$r_{i,s}$: Rayon du constituant i (m)

$r_{i,w}$: Taux de rejet réel du constituant i (sans dimension)

S : Surface exposée (m^2)

Sc : Nombre de Schmidt (sans dimension)

Sh : Nombre de Sherwood (sans dimension)

S_l : Section transversale de la lumière (m^2)

SP : Coefficient de potentiel d'écoulement (V Pa^{-1})

S_t : Section transversale totale (m^2)

T : Température (K)

Vt : Vitesse tangentielle moyenne dans le module membranaire (m s^{-1})

$\bar{v}$: Vitesse moyenne du fluide (m s^{-1})

v : Vitesse du fluide dans le pore (m s^{-1})

$v_{x(r)}$: Vitesse locale du fluide (m s^{-1})

X : Densité de charge volumique (mol m^{-3})

x : Abscisse au niveau de la couche de polarisation (m)

Z : Impédance (ohm)

z_i : Nombre de charge de l'ion i (sans dimension)

Notations grecques

α : Paramètre d'une CPE

$\gamma_{i,m}$: Coefficient d'activité du constituant i dans le pore (sans dimension)

$\gamma_{i,sol}$: Coefficient d'activité du constituant i dans la solution libre (sans dimension)

ΔI : Différence de courant (A)

ΔP : Différence de pression transmembranaire (Pa)

Δx : Epaisseur de la couche active (m)

$\Delta \pi$: Différence de pression osmotique (Pa)

$\Delta \Psi$: Différence de potentiel électrique (V)

$\Delta \Psi_D$: Potentiel de Donnan (V)

$\Delta \varphi_s$: Potentiel d'écoulement (V)

$\Delta \Psi_{i,Born}$: Barrière d'énergie de solvatation de Born (J)

δ : Epaisseur limite de la couche de polarisation (m)

δ_n : Epaisseur de la couche limite de diffusion (m)

ε_b : Constante diélectrique relative de la solution externe (sans dimension)

ε_g : Constante diélectrique relative globale d'une couche membranaire (sans dimension)

ε_{mp} : Constante diélectrique relative du matériau polymère (sans dimension)

ε_p, ε_r : Constante diélectrique relative da la solution dans les pores (sans dimension)

ε_0 : Permittivité du vide : $8{,}85419\times10^{-12}$ (F m^{-1})

ζ_l : Potentiel zêta de la surface de la lumière (ou canal) (V)

ζ_p : Potentiel zêta de la surface des pores (V)

η : Viscosité dynamique (Pa s)

κ^{-1} : Longueur de Debye (m)

κ_b : Conductivité de la solution dans le bulk (S m^{-1})

κ_g : Conductivité globale (S m^{-1})

κ_{mp} : Conductivité du matériau polymère (S m^{-1})

κ_p : Conductivité dans les pores (S m^{-1})

λ_i : Rapport des rayons de pore et de soluté : $\lambda = r_s / r_p$ (sans dimension)

λ_p : Conductivité de la solution dans les pores (S m^{-1})

λ_0 : Conductivité de la solution externe (S m^{-1})

ρ : Masse volumique (kg m^{-3})

$\rho(r)$: Densité de charge électrique locale (C m^{-2})

σ_β : Densité de charge de la couche compacte (C m^{-2})

σ_d : Densité de charge de la couche diffuse (C m^{-2})

σ_0 : Densité de charge de surface (C m^{-2})

τ : Constante de temps (s)

ϕ_i : Coefficient de partage stérique du soluté et du constituant i (sans dimension)

$\overline{\Psi}$: Potentiel électrique radial dû à la double couche électrique (V)

Ψ: Potentiel électrostatique locale (V)

Ψ_d : Potentiel dans le plan d'Helmholtz externe (V)

Ψ_β : Potentiel électrostatique dans le plan d'Helmholtz interne (V)

Ψ_0: Point de fonctionnement stationnaire en potentiel (V)

Θ : Déphasage (rad)

ω : Pulsation (rad s^{-1})

Acronymes

CC : Couche compacte

CD : Couche diffuse

CPE : Constante Phase Element

DCE : Double couche électrique

DSPM : Donnan, Steric, Pore, Model

GCSG : Gouy-Chapman-Stern-Grahame

IUPAC : International Union of Pure and Apllied Chemistry

MF : Microfiltration

NF : Nanofiltration

OI : Osmose Inverse

PHE : Plan de Helmholtz Externe

PHI : Plan de Helmholtz Interne

PPTM : Pore and Polarization Transport Model

pcn : Point de charge nulle

pie : Point isoélectrique

SEDE : Steric Electric and Dielectric Exclusion

SIE: Spectroscopie d'impédance électrochimique

SP :Streaming potential

UF : Ultrafiltration

VVM : Méthode de variation de la vitesse

Références bibliographiques

Ahmad A.L., Ooi B.S., A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane, *Chemical Engineering Journal*, 56, pages 257–263, **2010**.

Anderson J.L., Quinn J.A., Restricted transport in small pores: A model for steric exclusion and hindered particle motion, *Biophysical Journal*, 14, pages 130–150, **1974**.

Arini A., Gourves P.Y., Gonzales P., Baudrimont M., Metal detoxification and gene expression regulation after a Cd and Zn contamination: An experimental study on *Danio rerio*, *Chemosphere*, 128, pages 125–133, **2015**.

Ariza M.J., Cañas A. Benavente J., Electrical and surface chemical characterizations of the active layer of composite polyamide/polysulfone nanofiltration commercial membranes, *Surface and Interface Analysis*, 30, pages 425–429, **2000**.

Asaka K., Dielectric proprieties of cellulose acetate membranes in aqueous salt solutions, *Membrane*, 14, pages 54–63, **1989**.

Asano T., Wang P., Iwasaki A., Spectrophotometric detection of labile zinc (II) released from metallothionein: A simple method to evaluate heavy metal toxicity, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 109, pages 638–644, **2010**.

Bason S., Oren Y., Freger V., Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy II: examination of the polyamide layer of RO membranes, *Journal of Membrane Science*, 302, pages 10–19, **2007**.

Benavente J., Jonsson G., Effects of adsorbed protein on the hydraulic permeability, membrane and streaming potential values measured across a microporous membrane, *Colloids and Surfaces A*, 98, pages 255–264, **1998**.

Benavente J., Jonsson G., Electrokinetic characterization of composite membranes: estimation of different electrical contributions in pressure induced potential measured across reverse osmosis membranes, *Journal of Membre Science*, 172, pages 189–197, **2000**.

Benavente J., García J. M., Riley R., Lozano A. E., De Abajo J., Sulfonated poly(ether ether sulfones) : Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy, *Journal of Membrane Science*, 175, pages 43–52, **2000**.

Benavente J., Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Electrical and Structural Characterizations of Membranes in Contact with Electrolyte Solutions, *Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics*, pages 463–471, **2005**.

Bhattacharjee S., Chen J.C., Elimelech M., Coupled model of concentration polarization and pore transport in cross flow nanofiltration, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 47, pages 2733–2745, **2001**.

Blatt W.F., Dravid A., Michael A.S., Nelsen L., Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration; causes, consequences and control techniques, dans FLINN (J.E), *Membranes Sciences and Technology*, Plenums press, **1970**.

Born M., Volumen und Hydratationswärme der Ionen, *Zeitschrift für Physik*, 1, page 45, **1920**.

Bowen W.R., Sharif A.O., Transport through microfiltration membranes: particles hydrodynamics and flux reduction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 168, pages 414–421, **1994**.

Bowen W. R., Mohammad A. W., Hilal N., Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes – use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science*, 126, pages 91–105, **1997**.

Bowen W.R., Mohammad A.W., Diafiltration by nanofiltration: Prediction and optimization, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 44, page 1799–1812, **1998**.

Bowen W.R., Welfoot Julian S., Modelling the performance of membrane nanofiltration-critical assessment and model development, *Chemical Engineering Science*, 57, pages 1121–1137, **2002**.

Brenner H., Gaydos L.J., The constrained brownian movement of spherical particles in cylindrical pores of comparable radius, *Journal of Colloid and Interface Science*, 58, pages 312–356, **1977**.

Cãnas A., Ariza M.J., Benavente J., Characterization of active and porous sublayers of a composite reverse osmosis membrane by impedance spectroscopy, streaming potential and membrane potentials, salt diffusion and X-ray photoelectron spectroscopy measurements, *Journal of Membrane Science*, 183, pages 135–146, **2001**.

Cãnas A., Benavente J., Electrochemical Characterization of an Asymmetric Nanofiltration Membrane with NaCl and KCl Solutions: Influence of Membrane Asymmetry on Transport Parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, pages 328–334, **2002**.

Cañizares P., Pérez Á., Llanos J., Rubio G., Preliminary design and optimization of a PEUF process for Cr (VI) removal, *Desalination*, 223, pages 229–237, **2008**.

Causserand C., Nyström M., Aimar P., Study of streaming potentials of clean and fouled ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 88, pages 211–222, **1994**.

Chakraborty S., Dasgupta J., Farooq U., Sikder J., Drioli E., Curcio S., Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 456, pages 139–154, **2014**.

Cicci A., Stoller M., Bravi M., Microalgal biomass production by using ultra-and nanofiltration membrane fractions of olive mill wastewater, *Water Research*, 47, pages 4710–4718, **2013**.

Cifuentes L., García I., Arriagada P., Casas J.M., The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from $CuSO_4$-H_2SO_4-Fe solutions, *Separation and Purification Technology*, 68, pages 105–108, **2009**.

Coster H.G.L., Kim, K.J., Dahlan K., Smith J.R., Fell C.J.D., Characterization of ultrafiltration membranes by impedance spectroscopy. I. Determination of the separate electrical parameters and porosity of the skin and sublayers, *Journal of Membre Science*, 66, pages 19–26, **1992**.

Deen W.M., Satvat B., Theoretical model for glomerular filtration of charged solutes Jamieson, *American Journal Physiology*, 238, pages 126–139, **1980**.

Deen W.M., Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores, *AIChE Journal*, 33, pages 1409–1425, **1987**.

Déon S., Dutournié P., Bourseau P ., Transfert of Monovalent Salts through Nanofiltration Membranes: A Model Combining Transport through Pores and the Polarization Layer, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, pages 6752–6761, **2007**.

Déon S., Escoda A., Fievet P., A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, *Chemical Engineering Science*, 66, pages 2828–2832, **2011**.

Déon S., Fievet P., Osman Doubad C., Tangential streaming potential/current measurements for the characterization of composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 423-424, pages 413–421, **2012**.

Déon S., Escoda A., Fievet P., Salut R., Prediction of single salt rejection by NF membranes: An experimental methodology to assess physical parameters from membrane and streaming potentials, *Desalination*, 315, pages 37–45, **2013**.

Ding M., Ghoufi A., Szymczyk A., Molecular simulation of polyamide reverse osmosis membranes, *Desalination*, 343, pages 48–53, **2014**.

Dirieh Egueh A-N., Lakard B., Fievet P., Lakard S., Buron C., Charge properties of membranes modified by multilayer polyelectrolyte adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, pages 221–227, **2010**.

Donnan F.G., Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes, A contribution to physical-chemical physiology, *Journal of Membrane Science*, 100, pages 45–55, **1995**.

Draževic E., Košutić K., Freger V., Permeability and selectivity of reverse osmosis membranes: Correlation to swelling revisited, *Water Research*, 49, pages 444–452, **2014**.

Dresner L., Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions, *Desalination*, 10, pages 27–46, **1972**.

Druart C., Scheifler R., De Vaufleury A., Towards the development of an embryotoxicity bioassay with terrestrial snails: screening approach for cadmium and pesticides, *Journal of Hazardous Materials*, 184, pages 26–33, **2010**.

Escoda A., Lanteri Y., Fievet P., Déon S., Szymczyk A., Determining the Dielectric Constant inside Pores of Nanofiltration Membranes from Membrane Potential Measurements, *Langmuir*, 26 (18), pages 14628–14635, **2010**.

Escoda A., Déon S., Fievet P., Assessment of dielectric contribution in the modeling of multi ionic transport through nanofiltration membranes, *Journal Membrane Science*, 378, pages 214–223, **2011.**

Fair J. C., Osterle J. F., Reverse Electrodialysis in Charged Capillary Membranes, *Journal of Chemical Physics*, 54, pages 3307–3316, **1971**.

Ferry J.D., Ultrafilter membranes and ultrafiltration, *Chemical Review*, 18, pages 373–455, **1936**.

Fievet P., Sbaï M., Szymczyk A., Vidonne A., Determining the ζ-potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements : Effects of the membrane body conductance, Journal of Membrane Science, 226, pages 227-236, **2003**.

Freger V., Bason S., Characterization of ion transport in thin films using electrochimical impedance spectroscopy: I. Principles and theory, *Journal of Membrane Science*, 302, pages 1–9, **2007**.

Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal Environmental Management*, 92, pages 407–418, **2011**.

Gabrielli C., Identification of electrochemical processes by frequency reponse analysis, Rapport technique 004/83, Solartron, **1998**.

Gode F., Pehlivan E., Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 136, pages 330–337, **2006**.

Gross R. J., Osterle J. F., Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries, *Journal of Chemical Physics*, 49, page 228–234, **1968**.

Hagmeyer G., Gimbel R., Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination*, 117, pages 247–256, **1998**.

Hanafi Y., Szymczyk A., Rabiller-Baudry M., Baddari K., Degradation of poly(ether sulfone) / polyvinylpyrrolidone membranes by sodium hypochlorite: insight from advanced electrokinetic characterization, *Environmental Science Technology*, 48, pages 13419–13426, **2014**.

Happel J., Brenner H., Low Reynolds number hydrodynamics, Nijhoff, The Hague, **1983**.

Hiemenz P.C., Principles of colloid and surface chemistry, Marcel Dekker Inc., **1986**.

Hirschorn B., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M., Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochimical Acta*, 55, pages 6218–6227, **2010**.

Hunter R.J., Zeta potential in colloid science: principles and applications, Academic press, San Diego, **1981**.

Hunter R.J., Introduction to modern colloid science; *Oxford Science Publications*, 99, pages 591-592, **1993**.

Hunter R.J., Introduction to modern colloid science, *Oxford Science Publications*, **1996**.

Igarashi C., Nishizawa K., Effect of turbulent flow condition on streaming potential measurment using cylindrical cells, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 303, pages 235–240, **2007**.

Israelachvili N.J., Intermolecular and surface forces, Academic press, London, **1985**.

Joulié R., Mécanique des fluides appliqués, Chap. VIII: Ecoulement dans les conduites cylindriques, *Ellipses*, 176, **1998.**

Jusoh A., Shiung L.S., Ali N., Noor M.J.M.M., A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead, *Desalination*, 206, pages 9–16, **2007**.

Kang S.Y., Lee J.U., Moon S.H., Kim K.W., Competitive adsorption characteristics of Co^{2+}, Ni^{2+}, and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, *Chemosphere*, 56, pages 141–147, **2004**.

Kim H.J., Baek K., Kim B.K., Yang J.W., Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt, *Journal of Hazardous Materials*, 122, pages 31–36, **2005**.

Labbez C., Fievet P., Szymczyk A., Aoubiza B., Vidonne A., Pagetti J., Theoretical study of the electrokinetic and electrochemical behaviors of two-layer composite membranes, *Journal of Membrqne Science.*, 184, pages 79–95, **2001**.

Lambert J., Avila-Rodriguez M., Durand G., Rakib M., Separation of sodium ions from trivalent chromium by electrodialysis using monovalent cation selective membranes, *Journal of Membrane Science*, 280, pages 219–225, **2006**.

Lanteri Y., Szymczyk A., Fievet P., Membrane potential in multi-ionic mixtures, *Journal of Physical and Chemistry B*, 113, pages 9197–9204, **2009**.

Lanteri Y., Fievet P., Szymczyk A., Evaluation of the steric, electric, and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, pages 148–155, **2009**.

Lanteri Y., Fievet P., Magnenet C., Déon S., Szymczyk A., Electrokinetic characterization of particle deposits from streaming potential with permeate flux measurements during dead-end filtration, *Journal of Membrane Science*, 3, pages 224–232, **2011**.

Lanteri Y., Fievet P., Déon S., Sauvade P., Ballout W., Szymczyk A., Electrokinetic characterization of hollow fibers by streaming current, streaming potential and electric conductance, *Journal of Membrane Science*, 411–412, pages 193-200, **2012**.

Les cahiers du CFM, « Guide de la nanofiltration », Coordinateur: Christian Guizard, **2000**.

Les cahiers du CFM n°4, « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD Coordinateurs: Maxime Pontié / Christian Larchet, **2008**.

Li Y.H., Zhao K.S., Dielectric analysis of nanofiltration membrane in electrolyte solutions: influences of electrolyte concentration and species on membrane permeation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, pages 68–76, **2004**.

Lindqvist O., Environmental impact of mercury and other heavy metals, *Journal of Power Sources*, 57, pages 3–7, **1995**.

Lukacs Z., The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 432, pages 79–83, **1997**.

Lukacs Z., Evaluation of model and dispersion parameters and their effects on the formation of constant-phase elements in equivalent circuits, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 464, pages 68–75, **1999**.

Luxbacher T., Assessment of Surface Charge for Polymer Hollow Fiber Membranes, *Procedia Engineering*, 44, pages 1440–1442, **2012**.

Lyklema J., Fundamentals of interface and colloids science; II, Academic Press, **1995**.

Mavrovouniotis G.M., Brenner H., Hindered sedimentation, diffusion and dispersion coefficients for brownian spheres circular cylindrical pores, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, pages 269–283, **1987**.

Mirbagheri S.A., Hosseini S.N., Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse, *Desalination*, 171, pages 85–93, **2005**.

Montalvillo M., Silva V., Palacio L., Calvo J.I., Carmona F.J., Hernández A., Prádanos P., Charge and dielectric characterization of nanofiltration membrane by impedance spectroscopy, *Journal of Membrane Science*, 454, pages 163–173, **2014**.

Morin-Crini N., Druart C., Gavoille S., Lagarrigue C., Crini G., Analytical monitoring of the chemicals present in the discharge water generated by the surface treatment industry, *Journal of Environmental Protection*, 4, pages 53–60, **2013**.

Morrison F. A., Osterle J. F., Electrokinetic energy conversion in ultrafine capillaries, *Journal of Chemical Physics*, 43, page 2111–2115, **1965**.

Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B., Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters, *Journal of Hazardous Materials.*, 160, pages 70–77, **2008**.

Muthukrishnan M., Guha B.K., Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination*, 219, pages 171–178, **2008**.

Nakao S., Kimura S., Models of membrane transport phenomena and their application for ultrafiltration data, *Journal of Chemical Engineering Japan*, 15, page 200–215, **1982**.

Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M., Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, *Desalination*, 217, pages 181–190, **2007**.

Norlin P. Öberg O., Junique S., Kaplan W., Andersson J. Y., Nilsson G., A cubic isotropic X-ray dose detector diode fabricated by DRIE of SOI substrates, *Sensors and Actuators A: Physical*, 213, pages 116–121, **2014**.

Nyström M., Kaipia L., Luque S., Fouling and retention of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 98, pages 249–262, **1995**.

Özverdi A., Erdem M., Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solution by pyrite and synthetic iron sulphide, *Journal of Hazardous Materials*, 137, pages 626–632, **2006**.

Palmeri J., Blanc P., Larbot A., David P., Theory of pressure-driven transport of neutral solutes and ions in porous ceramic nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Sciences*, 160, pages 141–170, **1999**.

Plattes M., Bertrand A., Schmitt B., Sinner J., Verstraeten F., Welfring J., Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 148, pages 613–615, **2007**.

Pontié M., Chasseray X., Lemordant D., Laine J.M., The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments, *Journal of Membrane Science*, 129, pages 125–133, **1997**.

Pontié M., Effect of aging on UF membranes by streaming potential (SP) method, *Journal of Membrane Science*, 154, pages 213–220, **1999**.

Preeyaporn K., Hyelim K., Jong-il W., Young R. S., Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216, pages 587–598, **2013**.

Rutgers A.J., De Smet M., De Meyer G., Influence of turbulence upon electrokinetic phenomena. Experimental determination of the thickness of the diffuse part of the double layer, *Transactions of the Faraday Society*, 53, pages 393–396, **1957**.

Sadrzadeha M., Mohammadi T., Ivakpour J., Kasiri N., Neural network modeling of Pb^{2+} removal from wastewater using electrodialysis, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, pages 1371–1381, **2009**.

Sasidhar V., Ruckenstein E., Anomalous Effects during Electrolyte Osmosis across Charged Porous Membranes, *Journal of Colloid Interface Science*, 85, pages 332–362, **1982**.

Sbaï M., Szymszyk A., Fievet P., Sorin A., Vidonne A., Pellet-Rostaing S., Favre-Réguillon A., Lemaire M., Influence of the membrane pore conductance on tangential streaming potential, *Langmuir*, 19, pages 8897–8871, **2003**.

Schlögl R., Stofftransport durch Membranen, Verlag Dr. Steinkopff, Darmstadt, **1964**.

Schlögl R., Membrane equilibrium in system far from equilibrium, *Berichte der Bunsengesellschaft physikalische Chemie*, 70, pages 400–414, **1966**.

Senapati S., Chandra A., Dielectric constant of water confined in a nanocavity, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, pages 5106–5109, **2001**.

Stoynov Z., Vladikova D., Differential impedance analysis, Marin Drinov academic publishing house, **2005**.

Szymczyk A., Fievet P., Reggiani J.C., Pagetti J., Characterisation of surface properties of ceramic membranes by streaming and membrane potentials, *Desalination*, 116, pages 81–88, **1998**.

Szymczyk A., Labbez C., Fievet P., Aoubiza B., Simon C., Streaming potential through multilayer membranes, *AIChE*, 545 pages 2349–2358, **2001**.

Szymczyk A., Fievet P., Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *Journal of Membrane Science*, 252, pages 77–88, **2005**.

Szymczyk A., Sbaï M., Fievet P., Vidonne A., Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter, *Langmuir*, 22, pages 77–88, **2006**.

Szymczyk A., Zhu H., Balannec B., Pressure-Driven Ionic Transport through Nanochannels with Inhomogeneous Charge Distributions, *Langmuir*, 26, pages 1214–1220, **2010**.

Szymczyk A., Ibrahim Dirir Y., Picot M., Nicolas I., Barrière F., Advanced electrokinetic characterization of composite porous membranes, *Journal of Membrane Science*, 429, pages 44–51, **2013**.

Takashima S., Asami K., Yantorno R.E., Determination of electrical admittances of biological cells, *Journal of Electrostatics*, 21, pages 225–244, **1988**.

Terrettaz S., Mayer M., Vogel H., Highly electrically insulation tethered lipid bilayers for probing the function of channel proteins, *Langmuir*, 19, pages 5567–5669, **2003**.

Van den Berg G.B., Racz I.G., Smolders C.A., Mass transfer coefficients in cross flow ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 47, pages 25–51, **1989**.

Van der Bruggen B., De Vreese I., Vandecasteele C., Water reclamation in the textile industry: nanofiltration of dye baths for wool dyeing, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, pages 3973–3978, **2001**.

Van der Bruggen B., Mänttäri M., Nyström M., Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review, *Separation and Purification Technology*, 63, pages 251–263, **2008**.

Van Wagenen R.A., Andrade J.D., Flat plate streaming potential investigations: hydrodynamics and electrokinetic equivalency, *Journal of Colloid and Interface Science*, 76, pages 305–314, **1980**.

Vezzani D., Bandini S., Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes, *Desalination*, 149, pages 477–483, **2002**.

Wang H.J., Zhou A.L., Peng F., Yu H., Yang J., Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II), *Journal of Colloid Interface Science*, 316, pages 277–283, **2007**.

Wang Y., Chen C., Qian Y., Zhao X., Wang Q., Ternary toxicological interaction of insecticides, herbicides, and a heavy metal on the earthworm *Eisenia fetida*, *Journal of Hazardous Materials*, 284, pages 233–240, **2015**.

Xu Y., Zhang F., Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate, *Journal of Hazardous Materials*, 137, pages 1636–1642, **2006**.

Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M., Amy G., Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes, *Water Research*, 43, pages 2349–2362, **2009**.

Yaroshchuk A.E., Dielectric exclusion of ions from membranes, *Advanced in Colloid and Interface Science*, 85, pages 193–230, **2000**.

Yaroshchuk A.E., Non-steady-state streaming potential in multilayer partially-hydrophobic diaphragms and membranes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 47, pages 17–24, **2001**.

Yaroshchuk, A.E., Boiko, Y.P., Makovetskiy, A.L., Filtration potential across membranes containing selective layers, *Langmuir*, 18 (10), pages 5154–5162, **2002**.

Yaroshchuk A.E., Ribitsch V., Role of channel wall conductance in the determination of ζ-potential from electrokinetic measurements, *Langmuir*, 18, pages 2036–2038, **2002**.

Yaroshchuk A.E., Luxbacher T., Interpretation of electrokinetic measurements with porous films: role of electric conductance and streaming current within porous structure, *Langmuir*, 26, pages 10882–10889, **2010**.

Yaroshchuk A.E., Eduardo Licón Bernal E., Luxbacher T., Electrokinetics in undeveloped flows, *Journal of Colloid and Interface Science*, 410, pages 195–201, **2013**.

Yim J., H., Kim W.K., Kim S.D., Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using Daphnia magna: Prediction of acid mine drainage toxicity, *Journal of Hazardous Materials*, B138, pages 16–21, **2006**.

Zhao K.S., Li Y., Dielectric characterization of a nanofiltration membrane in electrolyte solutions: its double-layer structure and ion permeation, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, pages 2755–2763, **2006**.

Zhao K.S., Ni G., Dielectric analysis of nanofiltration membrane in electrolyte solutions: influences of permittivity of wet membrane and volume charge density on ion permeability, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661, pages 226–238, **2011.**

Zoltowski P., On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443(1), 149–154, **1998**.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I- 1 : Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur [les cahiers du CFM, 2000]. 10
Figure I- 2 : Solutés pouvant être retenus par une membrane en fonction de la taille de pore. 11
Figure I- 3 : Schéma d'une membrane asymétrique de type composite. 12
Figure I- 4 : Schéma représentant les deux modes de filtration. 13
Figure I- 5 : Courbe illustrant le phénomène de pression osmotique sur le flux de perméation. 14
Figure I- 6 : Représentation schématique des quatre types de colmatage. 17
Figure I- 7 : Phénomène d'établissement de la couche de polarisation de concentration. 17
Figure I- 8 : Représentation schématique des différentes étapes du transfert au travers de la membrane. 22
Figure I- 9 : Section d'accès d'un soluté à l'intérieur d'un pore cylindrique. 23
Figure I- 10 : Représentation schématique des interactions électrostatiques entre un électrolyte et une membrane chargée négativement. 24
Figure I- 11 : Schéma du pilote expérimental de filtration. 33
Figure I- 12 : Exemple de détermination du coefficient de transfert k et des taux de rejet réels $R_{i,m}$ par la méthode de variation de vitesse (VVM). 36
Figure I- 13 : Récupération des œufs d'escargot et mise en contact avec les solutions. 39

Figure II- 1 : Principe de l'analyse en petits signaux d'un système électrochimique non linéaire. 48
Figure II- 2 : Représentation de l'impédance de l'élément à phase constante dans le plan de Nyquist avec $Q = 10^{-6}\ S\ s^{\alpha}$ 51
Figure II- 3 : Représentation du circuit R//CPE dans le plan de Nyquist, influence du paramètre α de l'élément à phase constante avec $R = 1000\ \Omega$, $Q = 10^{-4}\ S\ s^{\alpha}$. 52
Figure II- 4 : Représentation de l'association en série de deux circuits RC placés en parallèle dans le plan de Nyquist avec cas a : $R_1 = R_2 = 1000\ \Omega$ $C_1 = 10^{-8}$ F $C_2 = 10^{-5}$ F, cas b : $R_1 = R_2 = 1000\ \Omega$ $C_1 = 10^{-8}$ F $C_2 = 10^{-6}$ F, cas c : $R_1 = R_2 = 1000\ \Omega$ $C_1 = 10^{-8}$ F $C_2 = 10^{-7}$ F, cas d : $R_1 = R_2 = 1000\ \Omega$ $C_1 = 10^{-8}$ F $C_2 = 10^{-8}$ F. 53
Figure II- 5 : Modélisation d'une couche membranaire de porosité A_k (les pores sont remplis de solution). 54
Figure II- 6 : Diagramme d'impédance (dans le plan de Nyquist) d'une membrane imbibée de solution dont les faces sont en contact avec du mercure. 57
Figure II- 7 : Représentation schématique de la cellule de mesure d'impédance. 66
Figure II- 8 : (a) Diagramme de Nyquist pour la membrane DK à l'état sec. Symboles : points expérimentaux. Courbe : modélisation par une capacité pure. (b) Capacité par unité d'aire en fonction de la surface exposée. . 69
Figure II- 9 : Photographies réalisées au microscope optique (a) avant contact avec le mercure, (b) après contact avec le mercure. 70
Figure II- 10 : Schéma illustrant les différentes étapes de l'analyse infra-rouge : (1) analyse de la couche support, (2) dissolution de la couche support avec du DMF, (3) analyse après dissolution. 71
Figure II- 11 : Schémas de principe de l'irradiation FIB et de l'imagerie MEB. 72

Figure III- 1 : Exemples de polymère entrant dans la composition des membranes organiques [Les cahiers du CFM n°4]. 83
Figure III- 2 : Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur [Les cahiers du CFM n°4]. 83
Figure III- 3 : Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution. PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : couche compacte ; CD : couche diffuse ; Ψ_0 : potentiel de surface ; Ψ_β : potentiel au PHI ; Ψ_d : potentiel au PHE ; ζ : potentiel zêta. 86

Figure III- 4 : Schémas explicatifs de la mesure (a) du courant d'écoulement tangentiel et (b) du potentiel d'écoulement tangentiel. *89*
Figure III- 5 : Profil de vitesse d'un fluide en régime d'écoulement turbulent [Joulié 1998]. *92*
Figure III- 6 : Photographies MEB de la coupe transversale d'une fibre. *100*
Figure III- 7 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de courant et de potentiel d'écoulement tangentielles sur des fibres creuses [Lanteri et al., 2012]. *101*
Figure III- 8 : Photographie montrant le tube avec les fibres enrobées dans le gel. *103*

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I- 1: Expressions des coefficients de friction $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ et leur plage de validité. *26*
Tableau I- 2 : Récapitulatif des caractéristiques des différentes membranes utilisées. *31*
Tableau I- 3 : Concentrations de certains éléments de l'effluent industriel étudié. *32*
Tableau I- 4: Limites de quantification (LQ) en µg L^{-1} pour l'ICP AES. *37*

Tableau III- 1 : Méthodes électrocinétiques. *81*
Tableau III- 2 : Caractéristiques des fibres creuses utilisées pour les mesures électrocinétiques et électriques. .. *99*

.

Annexe : Etablissement des relations électrocinétiques dans le cas d’un canal de géométrie cylindrique

Cette annexe est consacrée à l'établissement des relations entre d'une part le coefficient de courant d'écoulement et le potentiel zêta et d'autre part entre le coefficient de potentiel d'écoulement et le potentiel zêta **en régime laminaire** dans le cas d'un canal de géométrie cylindrique de "rayon" a (distance entre l'axe du canal et le plan de cisaillement) et de longueur l formé par des **parois non poreuses** (non conductrices). La charge de surface est supposée être distribuée uniformément à la surface du canal. Un système de coordonnées cylindriques (r, x, θ) est considéré où r représente la distance depuis l'axe du canal, x la distance depuis l'entrée du canal et θ l'angle azimutal. Du fait de la symétrie axiale, toutes les quantités sont indépendantes de θ.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3 (§I.2.) application d'un gradient de pression à travers un canal chargé va entraîner, dans un premier temps, un déplacement local des ions présents dans la partie diffuse de la double couche électrique et générer un courant électrique appelé courant d'écoulement (I_s). Celui-ci est obtenu par intégration, sur la section du canal, de la densité de courant d'écoulement locale (produit de la densité de charge électrique $\rho(r)$ par la vitesse locale du fluide $v_x(r)$:

$$I_{s,l} = 2\pi \int_{r=0}^{r=a} v_x(r)\, \rho(r) r dr \qquad \text{(A- 1)}$$

La distribution de la densité de charge électrique locale ($\rho(r)$) est décrite via l'équation de Poisson :

Dans la couche diffuse, la densité de charge volumique locale est reliée au potentiel électrostatique local Ψ par la relation de Poisson qui s'écrit, dans le cas d'une interface plane :

$$\rho(r) = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d^2\Psi}{dr^2} \qquad \text{(A- 2)}$$

où ε_0 est la permittivité du vide et ε_0 la constante diélectrique de la solution.

En régime laminaire, la vitesse du fluide dans le canal à une distance r de l'axe est donnée par l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$v_x(r) = \frac{\Delta P}{4\eta l}(a^2 - r^2) \qquad \text{(A- 3)}$$

où ΔP est la différence de pression de part et d'autre du canal et η la viscosité dynamique du fluide.

Seuls les ions situés dans la double couche électrique au-delà du plan de cisaillement contribuent au courant d'écoulement. Le canal électriquement neutre transporte un courant globalement nul. Si le rayon a du canal est très grand devant l'épaisseur de la couche diffuse (c'est-à-dire si le rayon électrocinétique a/κ^{-1} est très grand devant 1, où κ^{-1} désigne la longueur de Debye), seule la région où r est proche de a est utile pour déterminer le courant d'écoulement.

En posant $w = a - r$, où w représente la distance depuis la paroi, puis en remplaçant r par $a - w$ dans l'équation de Poiseuille, on obtient :

$$v_x(w) = \frac{\Delta P}{4\eta l}(a^2 - (a-w)^2) \qquad \text{(A- 4)}$$

En négligeant w^2 devant $2aw$ on obtient :

$$v_x(w) = \frac{\Delta P}{2\eta l} aw \qquad \text{(A- 5)}$$

En injectant les équations A-5 et A-2 dans l'équation A-1 (remarque : a étant supposé très grand devant κ^{-1}, on peut négliger la courbure de la surface et utiliser l'équation A-2), en remplaçant r par $a - w$ et dr par $-dw$, et en assimilant $a - w$ à a (puisque seule la région proche de la paroi intervient dans le courant d'écoulement), on obtient :

$$I_{s,l} = \frac{\pi a^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta P}{\eta l} \int_{w=a}^{w=0} w \frac{d^2\Psi}{dw^2} dw \qquad \text{(A- 6)}$$

Après intégration par partie de l'équation A-6, on obtient :

$$I_{s,l} = \frac{\pi a^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta P}{\eta l} \left(\left[w \frac{d\Psi}{dw} \right]_{w=a}^{w=0} - \int_{w=a}^{w=0} \frac{d\Psi}{dw} dw \right) \qquad \text{(A- 7)}$$

Le premier terme entre crochets s'annule puisque $d\Psi/dw = 0$ pour $w = a$ (symétrie axiale). En appliquant les conditions limites : $\Psi(w = 0) = \zeta$ et $\Psi(w = a) = 0$, l'équation A-7 devient :

$$I_{s,l} = -\frac{Sl\, \varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta P}{\eta l} \zeta_l \qquad \text{(A- 8)}$$

avec $S_l = \pi a^2$.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 (§I.2.), la différence de pression appliquée à travers le canal induit un champ électrique qui génère à son tour un courant de conduction I_c à travers le canal, dans le sens opposé au courant d'écoulement I_s.

Le canal étant chargé, celui-ci renferme donc un excès d'ions dû à la présence de la double couche électrique. Les propriétés de conduction électrique de la solution à l'intérieur du canal diffèrent donc des propriétés de la solution se trouvant à l'extérieur. Imaginons que le canal est rempli d'une solution identique à la solution externe (de conductivité λ_0). Pour prendre en compte l'effet de la double couche électrique sur la conduction électrique du canal, introduisons une grandeur, appelée conductance de surface (G_s), définie comme la conductance mesurée le long d'une plaque d'épaisseur constante et négligeable. D'un point de vue électrique, tout se passe comme si le courant de conduction circulait à travers deux résistances en parallèle, l'une représentant la solution de cœur (de conductivité λ_0) et l'autre une surface conductrice (de conductivité $2G_s/a$) due à l'excès d'ions dans la double couche électrique. Le courant de conduction peut alors s'écrire :

$$I_{c,l} = \frac{\pi a^2 \lambda_0 \Delta\varphi_s}{l} + \frac{2\pi a G_s \Delta\varphi_s}{l} \qquad \text{(A- 9)}$$

En injectant les équations A-8 et A-9 dans la condition de l'état stationnaire ($I = I_{s,l} + I_{c,l} = 0$), il vient :

$$SP = \left(\frac{\Delta\varphi_s}{\Delta P}\right)_{I=0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta_l}{\eta\left(\lambda_0 + \frac{2G_s}{a}\right)} \qquad \text{(A- 10)}$$

Cette relation est applicable si Ψ est nul au centre du canal ($a >> \kappa^{-1}$ et ζ pas trop élevé).

Dans le cas d'un canal très grand, la contribution de la conductivité de surface ($2G_s/a$) à la conductivité totale ($\lambda_0 + 2G_s/a$) est négligeable et l'équation A-10 devient :

$$SP = \left(\frac{\Delta\varphi_s}{\Delta P}\right)_{I=0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta_l}{\eta \lambda_0} \qquad \text{(A- 11)}$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation d'Helmholtz-Smoluchowski.

Articles

1. **A. Efligenir**, P. Fievet, S. Déon and P. Sauvade, Tangential electrokinetic characterization of hollow fiber membranes: effects of external solution on cell electric conductance and streaming current, Journal of Membrane Science, sous presse.

2. **A. Efligenir**, P. Fievet, S. Déon and R. Salut, Characterization of the isolated active layer of a NF membrane by electrochemical impedance spectroscopy, Journal of Membrane Science, 477 (2015) 172-182.

3. **A. Efligenir**, S. Déon, P. Fievet, C. Druart, N. Morin-Crini and G. Crini, Decontamination of polluted discharge waters from surface treatment industries by pressure-driven membranes: Removal performances and environmental impact, Chemical Engineering Journal, 258 (2014) 309-319.

4. **A. Efligenir**, M. Ahmed Mohamed, P. Fievet and N. Fatin-Rouge, Reusing chelating agents to wash metal-contaminated soils, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(3) (2013) 448-452.

5. M. Ahmed Mohamed, **A. Efligenir**, J. Husson, J. Persello, P. Fievet and N. Fatin-Rouge, Extraction of heavy metals from a contaminated soil by reusing chelating agent solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(3) (2013) 363-368.

Actes dans un congrès international

1. **A. Efligenir**, P. Fievet, S. Déon, G. Crini, C. Druart, N. Crini, Nanofiltration of solutions containing heavy metal ions: chemical and eco-toxicological gains, Congrès GPE – 4th International Congress on Green Process Engineering, Séville, Espagne, 7-10 April 2014. Récents progrès en génie des procédés. Series, n°106, Ed. SFGP, 2014, Paris, France, pp. 1–6, iSSN : 1775-335X ; ISBN : 978-2-910239-80-0.

Communications dans un congrès international

1. S. Déon, **A. Efligenir**, P. Fievet, G. Crini, N. Crini, C. Druart, Membrane processes for the removal of toxicity induced by multi-contamined wastewaters from surface treatment industries, 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE10), Nice, France, 27 sept.-1 octobre 2015.

2. S. Déon, **A. Efligenir**, P. Fievet, P. Dutournié, L. Limousy, Predictive modeling of nanofiltration performances: myth or reality?, 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE10), Nice, France, 27 sept.-1 octobre 2015.

3. **A. Efligenir**, P. Fievet, S. Déon, R. Salut, Electrochemical impedance spectroscopy characterization of the isolated active layer of a nanofiltration membrane, Euromembrane 2015, Haachen, Allemagne, 7-11 sept. 2015.

4. S. Déon, **A. Efligenir**, P. Fievet, Estimation of physical parameters for nanofiltration modelling: Numerical vs. experimental methods, 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014, 23-27 August 2014 Prague, Czech Republic.

5. **A. Efligenir**, P. Fievet, S. Déon, G. Crini, C. Druart, N. Crini, Nanofiltration of solutions containing heavy metal ions: chemical and eco-toxicological gains, Congrès GPE – 4th International Congress on Green Process Engineering, Séville, Espagne, 7-10 April 2014.

Communications par affiche

1. **A. Efligenir**, P. Fievet, S. Déon, P. Sauvade, Tangential electrokinetic characterization of hollow fiber membranes: effects of external solution on cell electric conductance and streaming current, Euromembrane 2015, Aachen, Allemagne, 7-11 sept. 2015.

2. C. Druart, N. Morin-Crini, J. Bugnet, **A. Efligenir**, S. Déon, P. Fievet, G. Crini, Decontamination of polluted discharge waters from French surface treatment industries by pressure-driven membranes: Removal performances and environmental, Desalination for Clean Water and Energy, 2015, Palermo.

Résumé

La caractérisation des propriétés électriques et diélectriques des membranes d'UF et de NF constitue une étape essentielle pour la compréhension de leurs performances de filtration. Une nouvelle approche a été développée pour déterminer les propriétés diélectriques d'une membrane de NF par spectroscopie d'impédance. Celle-ci repose sur l'isolement de la couche active du support membranaire et sur l'utilisation de mercure comme matériau conducteur, ce qui nous a permis de prouver que la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des nanopores est inférieure à celle de la solution externe. Deux configurations de cellule (fibres immergées dans la solution d'étude ou fibres noyées dans un gel isolant) ont été étudiées pour la réalisation de mesures électrocinétiques tangentielles sur fibres creuses et la solution autour des fibres s'est avérée influencer à la fois le courant d'écoulement et la conductance électrique de la cellule. De plus, la contribution importante du corps poreux des fibres au courant d'écoulement ne permet pas de convertir cette grandeur en potentiel zêta luminal. Les propriétés intéressantes de ces membranes ont finalement été mises à profit pour décontaminer des solutions contenant des ions métalliques. Les performances de dépollution, en termes de rétention des polluants et d'impact écotoxicologique, ont été étudiées sur des solutions synthétiques et un rejet issu de l'industrie du traitement de surface. Bien que les performances de rétention aient été remarquables, la toxicité de l'effluent réel n'a pu être totalement annihilée. Une étude approfondie de la rétention des polluants non métalliques s'avère donc nécessaire.

Mots clés : membranes de filtration, rétention d'ions métalliques, essais écotoxicologiques, spectroscopie d'impédance électrochimique, constante diélectrique, courant/potentiel d'écoulement, potentiel zêta.

Abstract

The characterization of electrical and dielectric properties of UF and NF membranes is an essential step to understand their filtration performance. A new approach has been developed to determine the dielectric properties of a NF membrane by impedance spectroscopy. This is based on the isolation of the membrane active layer and the use of mercury as conductive material, which allowed us to prove that the dielectric constant of the solution inside nanopores is lower than that of the external solution. Two cell configurations (fibers immersed in the solution or fibers embedded in an insulating gel) were investigated for the implementation of tangential electrokinetic measurements with hollow fibers and the solution around the fibers was found to influence both streaming current and cell electrical conductance. Moreover, the important contribution of the fiber porous body to the streaming current does not allow the conversion of the latter to luminal zeta potential. The advantageous properties of these membranes were finally used to decontaminate solutions containing metal ions. Decontamination performances in terms of both pollutant retention and ecotoxicological impact were studied on synthetic solutions and a discharge water from surface treatment industry. Although retention performances were remarkable, the toxicity of the real effluent could not be totally annihilated. A thorough study of the retention of non-metallic contaminants is thus required.

Keywords: filtration membranes, metal ion rejection, ecotoxicological bioassays, electrochemical impedance spectroscopy, dielectric constant, streaming current/potential, zeta potential.