



HAL
open science

Modification de membranes par des films polymères : Application à la décontamination de solutions aqueuses contenant des ions métalliques

Mohd Akmali Mokhter

► **To cite this version:**

Mohd Akmali Mokhter. Modification de membranes par des films polymères : Application à la décontamination de solutions aqueuses contenant des ions métalliques. Polymères. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCD079 . tel-01879636

HAL Id: tel-01879636

<https://theses.hal.science/tel-01879636>

Submitted on 24 Sep 2018

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.



THESE DE DOCTORAT

**Modification de membranes par des films polymères.
Application à la décontamination de solutions aqueuses
contenant des ions métalliques.**

**Présentée le 5 octobre 2017 à l'UFR des Sciences et Techniques de l'Université de
Franche-Comté**

par MOKHTER Mohd Akmali

en vue d'obtenir le GRADE DE DOCTEUR spécialité Chimie

Membre du jury :

Anne JONQUIERES, Professeur d'Université, Université de Lorraine, Rapporteur
Jean François ARGILLIER, Docteur HDR, Institut Français du Pétrole – Energies Nouvelles,
Rapporteur
Florence BALLY LE GALL, Maître de Conférences, Université de Haute-Alsace, Examineur
Ahmad MEHDI, Professeur d'Université, Université de Montpellier, Examineur
Claire MAGNET, Maître de Conférences, Université de Bourgogne Franche-Comté,
Examineur
Boris LAKARD, Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté, Examineur

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est pour moi l'occasion de remercier du fond du cœur Madame Claire Magnenet et Madame Sophie Lakard, Maîtres de Conférences à l'Université de Franche-Comté, qui m'ont encadré pendant mes stages en laboratoire de Master 1 puis de Master 2, avant de superviser mes travaux de recherches en compagnie de mon directeur de thèse, Monsieur Boris Lakard, Professeur à l'Université de Franche-Comté, et avec l'aide de Madame Myriam Euvrard, Maître de Conférence à l'Université de Franche-Comté.

Je remercie très chaleureusement Mme Jonquières et Mr Argillier pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse et avoir pris le temps de lire attentivement mon manuscrit.

Je voudrais également remercier les personnels de l'Institut UTINAM (Univers, Temps-fréquence, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules), notamment Monsieur Sylvain Picaud, Directeur de l'Institut, qui m'a autorisé à intégrer cet institut de recherche pluridisciplinaire placé sous la tutelle conjointe du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) et de l'UFC (Université de Franche-Comté) pour y débiter ma thèse en 2015. Cet Institut de recherche m'a permis de découvrir des sujets de recherche nombreux et variés. J'ai aussi pu travailler dans une belle équipe de travail, l'équipe Matériaux et Surfaces Fonctionnels, où l'ambiance de travail a été très agréable. Je remercie également les collègues du laboratoire qui m'ont élu au Conseil de Laboratoire en 2016, j'ai pu ainsi apprendre beaucoup de choses lors des réunions de ce conseil.

En ce qui concerne l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, je voudrais surtout remercier Monsieur Louis Jeanjean pour son efficacité à gérer cette école doctorale et son suivi, mais aussi pour la qualité des formations qu'il m'a été permis de suivre et qui m'ont beaucoup aidé pour avoir des informations très pratiques et intéressantes.

Un grand merci aussi à tous les collaborateurs qui ont contribué à la réussite de ce travail de recherche et facilité ces travaux. Je remercie ainsi Monsieur Ahmad Mehdi, Professeur à l'Université de Montpellier, pour nous avoir fourni des silices mésoporeuses modifiées, Madame Florence Bally-Le Gall et Monsieur Vincent Roucoules, respectivement Maître de

conférences et Professeur à l'Université de Haute-Alsace à Mulhouse, pour la modification des membranes par polymérisation plasma et les caractérisations associées. Je remercie également Monsieur Cédric Buron pour m'avoir aidé à effectuer des expériences de réflectométrie laser. Enfin, je remercie Mme Marielle Franchi de l'IUT de Besançon-Vesoul pour son aide lors des mesures par spectroscopie d'absorption atomique, et Monsieur Moumin Aden pour m'avoir fourni du carboxyméthyl-chitosane (CMCS).

Je voudrais adresser un grand merci à l'association de MARA (Majlis Amanah Rakyat) et au gouvernement de la Malaisie qui ont financé mes années de thèse ainsi que mon séjour en France.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui ont contribué à ma réussite dans cette route assez aventureuse, et en particulier tous mes collègues de bureau successifs (doctorants, post-doctorants, ATER, ingénieurs, techniciens).

Je profite également de cette occasion afin de remercier infiniment ma famille en Malaisie, mes parents, mon épouse et tous mes frères et sœurs pour votre soutien tout au long de ce chemin.

!!! MERCI BEAUCOUP !!!

Sommaire Général

<u>Liste des figures</u>	8
<u>Liste des tableaux</u>	11
<u>Introduction générale</u>	14
<u>Chapitre 1 : Etude bibliographique</u>	18
I) Pollution des eaux et métaux lourds	20
1) Provenance de la pollution des eaux	20
2) La pollution par les métaux lourds	21
2.a. <i>La toxicité des métaux lourds</i>	21
2.b. <i>Normes de rejet des métaux lourds</i>	24
II) Les techniques de dépollution des solutions aqueuses	25
1) La coagulation-floculation	25
2) L'échange d'ions	26
3) La précipitation	26
4) La flottation	27
5) L'électrochimie	28
6) La filtration membranaire	29
6.a. <i>La microfiltration</i>	30
6.b. <i>L'ultrafiltration</i>	30
6.c. <i>La nanofiltration</i>	31
6.d. <i>L'osmose inverse</i>	31
7) L'adsorption	33
III) Les techniques de modification chimique des membranes et des colloïdes	33
1) Modification chimique des membranes	33
1.a. <i>La technique d'auto-assemblage couche par couche</i>	35
1.b. <i>La technique de dépôt par polymérisation plasma</i>	37
2) Modification chimique des particules de silice	39
2.a. <i>Préparation de silices colloïdales fonctionnalisées</i>	39
2.b. <i>Préparation de silices mésoporeuses fonctionnalisées</i>	40
IV) Etudes préalables réalisées au laboratoire	41
1) Filtration de solutions polluées par des métaux lourds au moyen de membranes modifiées chimiquement	42

2) Adsorption de polluants métalliques sur des particules modifiées chimiquement	43
<u>Chapitre 2 : Matériels et méthodes</u>	46
I) Modification chimique de la surface des membranes et des particules	48
1) Modification chimique des membranes	48
1.a. Modification des membranes au moyen de la technique Layer-by Layer (LBL)	49
1.b. Modification chimique des membranes par polymérisation plasma	51
2) Modification chimique des particules	53
2.a. Modification chimique des particules de silice par du carboxyméthyl-chitosane	53
2.b. Modification chimique des particules de silice par des cyclames	55
II) Protocoles de filtration et d'adsorption des solutions de cations métalliques	56
1) Protocole de filtration membranaire	56
1.a. Description du dispositif de filtration membranaire	56
1.b. Mesure du flux à l'eau	58
1.c. Les différents modes d'écoulement	59
1.d. Nettoyage des membranes	59
2) Protocole d'adsorption des cations métalliques par les silices modifiées	59
III) Techniques de caractérisation	60
1) Caractérisation des films polymères	60
1.a. Mesures de mouillabilité	60
1.b. Analyse de carbone organique	61
1.c. Spectroscopie infrarouge	61
1.d. Spectroscopie de photoélectrons X	61
1.e. Réflectométrie laser	62
1.f. Microbalance à quartz	63
1.g. Microscopie à force atomique	64
2) Détermination des quantités de cations métalliques (par spectroscopie d'absorption atomique)	65
3) Obtention des isothermes d'adsorption	66
<u>Chapitre 3 : Elimination de métaux au moyen de membranes modifiées et de particules fonctionnalisées</u>	68
I) Caractérisation des membranes	70
1) Caractérisation des membranes en polyéthersulfone	70
2) Caractérisation des membranes en polyéthersulfone modifiées par des films polymères	72

2.a. Mise en évidence de la modification des membranes par les films polymères	72
2.b. Mouillabilité des membranes modifiées	73
2.c. Quantité adsorbée de polyélectrolytes et stabilité de la membrane modifiée suite à une immersion dans l'eau ou à une expérience de filtration	74
2.d. Suivi de la croissance des films polymères sur les membranes	77
II) Filtration de solutions contaminées au moyen de membranes modifiées par des films polymères	81
1) Filtration de solutions contenant un cation métallique	81
1.a. Détermination de l'efficacité des membranes modifiées pour la rétention d'ions dans des solutions monométalliques	81
1.b. Mécanismes à l'origine de la rétention des ions	85
2) Filtration de solutions mixtes contenant deux cations	87
3) Filtration de solutions mixtes contenant trois cations	89
4) Étude du vieillissement des membranes modifiées	90
4.a. Cas des solutions monométalliques	91
4.b. Cas des solutions mixtes	92
III) Adsorption d'ions métalliques au moyen de particules fonctionnalisées	95
IV) Elaboration d'un processus de décontamination couplant filtration et adsorption	99
1) Traitement de solutions monométalliques par couplage filtration/adsorption	99
2) Traitement de solutions polymétalliques par couplage filtration/adsorption	103
V) Récupération des métaux après filtration	106
1) Concentration du rétentat	106
2) Traitement du rétentat concentré par électrochimie	108
VI) Perspective : vers l'utilisation de polymères naturels	111
1) Etude préliminaire par réflectométrie	112
2) Résultats de filtration membranaire	113
<u>Chapitre 4 : Elimination de métaux au moyen de membranes modifiées par polymérisation plasma</u>	118
I) Contexte de l'étude	120
II) Elaboration des films minces de poly(allylamine) par polymérisation plasma	122
1) Technique de dépôt	122
2) Elaboration des films minces de poly(allylamine)	123
III) Caractérisation des films minces de poly(allylamine)	126

1) Préparation des substrats	126
2) Résultats des caractérisations des films de poly(allylamine)	127
IV) Utilisation des films polymères plasma pour l'élimination d'ions nickel(II)	130
<u>Conclusion générale</u>	134
<u>Bibliographie</u>	140
<u>Résumé/Abstract</u>	159

Listes des figures

Introduction

Figure 1	Etapas successives du procédé de décontamination.
----------	---

Chapitre 1

Figure 1	Schéma de principe du processus de flottation par air dissous.
Figure 2	Classement des procédés membranaires selon la taille des molécules à séparer.
Figure 3	Schéma de principe du processus d'osmose inverse.
Figure 4	Description des étapes successives permettant la fonctionnalisation d'une surface par immersion dans des solutions de PE ₁ et PE ₂ (technique LBL).
Figure 5	Schéma de principe de la polymérisation plasma.
Figure 6	Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15 (Benamor, 2011).
Figure 7	(a) Fonctions carboxyliques greffées sur des particules de silice, (b) formule du carboxyméthyl chitosane.

Chapitre 2

Figure 1	Formule chimique de la polyéthersulfone (a) et aspect d'une membrane rectangulaire en polyéthersulfone (b).
Figure 2	Exemples de réacteurs permettant de réaliser des dépôts par voie plasma (réacteurs de l'IS2M Mulhouse).
Figure 3	Principe de la polymérisation plasma.
Figure 4	Génération des fragments à l'instant t_{on} et dépôt du film polymère à l'instant t_{off} .
Figure 5	Formule chimique du CM-CS.
Figure 6	Encapsulation des silices Aerosil® 200 avec du carboxyméthyl-chitosane.
Figure 7	Module Rayflow ouvert et fermé.
Figure 8	Schéma de fonctionnement du module d'ultrafiltration membranaire.
Figure 9	Flux à l'eau de la membrane neuve initiale en fonction de la pression transmembranaire appliquée. $L_p = 1,2 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.
Figure 10	Mode tangentiel d'écoulement de la solution.
Figure 11	Processus de mise en contact de la solution de perméat et des particules de silices fonctionnalisées.
Figure 12	Goutte de solution sur un substrat.
Figure 13	Schéma de principe d'un réflectomètre laser.

Figure 14	Photographie du montage utilisé pour les expériences de microbalance à quartz (à gauche) et photographie d'un quartz inséré dans le module (à droite).
Figure 15	Principe de la spectroscopie AFM.
Figure 16	Spectromètre d'absorption atomique.

Chapitre 3

Figure 1	Membrane en polyéthersulfone (PES) avec sa formule brute.
Figure 2	Spectre infrarouge d'une membrane en PES.
Figure 3	Flux à l'eau d'une membrane en PES en fonction de la pression transmembranaire appliquée.
Figure 4	Spectres infrarouge ATR des membranes de PES modifiées ou non.
Figure 5	Évolution de l'angle de contact de la membrane après chaque immersion dans une solution de polycation (PAH) ou de polyanion (PSS). La première immersion est réalisée dans une solution de polycation.
Figure 6	Variations des signaux optiques mesurés pendant la formation du film multicouches PAH/PSS en fonction du temps (substrat : Si/PES, [polyélectrolytes] = 0,1 g.L ⁻¹ , [NaCl] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹ . Influence de la circulation d'une solution de CuSO ₄ (50 ppm, pH 2).
Figure 7	Evolution de la fréquence du quartz en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes ([PAH] = [PSS] = 5 g L ⁻¹ , [NaCl] = 10 ⁻² mol L ⁻¹).
Figure 8	Taux de rétention des ions Zn(II), Cu(II) et Ni(II) en fonction de la concentration initiale en cations métalliques à travers des membranes modifiées par un film PAH/PSS.
Figure 9	Evolution de la concentration retenue d'ions métalliques en fonction de la concentration résiduelle (TMP = 2 bars).
Figure 10	Illustration des effets à l'origine de la rétention des ions métalliques par la membrane modifiée lors d'une expérience de filtration.
Figure 11	Comparaison des taux de rétention obtenus pour des solutions monométalliques et bimétalliques contenant 50 ppm de chaque ion.
Figure 12	Taux de rétention totaux des ions à différentes concentrations totales initiales en solutions mixtes Cu(II)-Zn(II)-Ni(II).
Figure 13	Evolution de la rétention des ions Zn(II) (cercles rouge) et du flux de perméat (triangles orange) à 800 ppm en fonction du temps (TMP = 2 bars).
Figure 14	Evolution de la rétention des ions Cu(II) (cercles orange) et du flux de perméat (triangles rouge) à 800 ppm en fonction du temps (TMP = 2 bars).
Figure 15	Capacité d'adsorption à l'équilibre des adsorbants SiO ₂ -CYCL (a) et SiO ₂ -CMCS (b) en fonction de la concentration à l'équilibre en ions Cu(II).

Figure 16	Taux de rétention au sein de solutions monométalliques à différentes concentrations initiales en l'absence ou en présence d'adsorbants. Solutions contenant les cations : (a) Cu(II), (b) Ni(II), (c) Zn(II).
Figure 17	Taux de rétention dans des solutions polymétalliques de concentrations différentes en l'absence ou en présence de composites SiO ₂ -CYCL à 0,5% w/w ($[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = [M]_{tot} / 3$).
Figure 18	Taux de rétention dans des solutions polymétalliques de concentrations différentes en l'absence ou en présence de composites SiO ₂ -CMCS à 0,5% w/w ($[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = [M]_{tot} / 3$).
Figure 19	Comparaison des couleurs de la solution initiale à 400ppm en Cu(II) (a) et du rétentat après 11h de filtration (b).
Figure 20	Evolution de la concentration en ions Cu(II) du rétentat au cours de la filtration.
Figure 21	Principe général des opérations de filtration/concentration et électrolyse du rétentat obtenu après la filtration.
Figure 22	Chronoampérométrie obtenue pour les 10 premières minutes de réduction de la solution concentrée de cuivre (II) à un potentiel de -1V/ECS.
Figure 23	Chronoampérométrie obtenue pour une électrolyse d'une durée de 70 min à -1V/ECS pour 20 mL de solution.
Figure 24	Evolution de la couleur de la solution de rétentat : a) avant l'électrolyse, et après b) 30 minutes et c) 70 minutes d'électrolyse.
Figure 25	Evolution de la couleur de l'électrode de travail : a) avant dépôt de cuivre, après dépôt de cuivre pendant : b) 10 minutes, c) 30 minutes et d) 70 minutes.
Figure 26	Evolution du signal réflectométrique lors du dépôt d'un film multicouche de polyélectrolytes sur un wafer de silicium avec passage d'une solution de Cu(II) à pH 5 sur le film à la fin de l'expérience.

Chapitre 4

Figure 1	Réacteur plasma radio-fréquences fabriqué au sein du laboratoire IS2M de l'Université de Haute-Alsace.
Figure 2	Représentation de la cinétique de polymérisation plasma de l'allylamine sur du PES (correspondant à une épaisseur déposée par unité de temps) en fonction de l'énergie fournie au précurseur.
Figure 3	Proportions relatives des composés azotés présents dans les films minces de poly(allylamine) pour différentes conditions opératoires de polymérisation plasma. Les pointillés gris rappellent la tendance observée sur la Figure 2 en termes de cinétique de croissance des films.
Figure 4	Spectres PM-IRRAS des films minces de poly(allylamine) pour différentes conditions opératoires de polymérisation plasma et identification des bandes de vibration observées.
Figure 5	Mesures des rugosités Ra et RMS des films minces de poly(allylamine) pour différentes conditions opératoires de polymérisation plasma. Mesures réalisées

	par AFM sur des surfaces de dimensions 5 μ m x 5 μ m au moyen d'un microscope Dimension 3000 de Digital Instrument.
--	---

Listes des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1	Toxicité des principaux métaux lourds. Source : ASEF (Association Santé Environnement France) « Les métaux lourds – la synthèse de l'ASEF », 2013.
Tableau 2	Normes de rejets des ions métalliques dans les eaux destinées à la consommation humaine. Décret 11 Janvier 2007.
Tableau 3	Normes de rejets des ions métalliques dans l'eau potable établies par le Ministère de la Santé Malaisienne (2010).

Chapitre 2

Tableau 1	Description des polyélectrolytes (PE) utilisés.
-----------	---

Chapitre 3

Tableau 1	Analyse de la concentration en carbone organique totale (TOC) des membranes avant et après modification chimique.
Tableau 2	Analyse de la concentration en carbone organique total (TOC) des solutions de perméat récupérées après filtrations successives à travers une membrane modifiée.
Tableau 3	Concentration résiduelle et retenue en ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) pour différentes concentrations initiales en solutions monométalliques (TMP = 2 bars).
Tableau 4	Taux de rétention des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à différentes concentrations initiales pour des solutions mixtes filtrées à 2 bars.
Tableau 5	Taux de rétention et flux des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à 50 et 800 ppm lors de la première et de la 25 ^{ème} filtration pour des solutions monométalliques.
Tableau 6	Taux de rétention et flux des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à 50 et 800 ppm (totale) lors de la première et de la 25 ^{ème} filtration pour des solutions mixtes.
Tableau 7	Capacité d'adsorption maximale par unité de masse (q_m) de chaque adsorbant pour des concentrations métalliques comprises entre 1 et 1000 mg.L ⁻¹ .
Tableau 8	Concentration en carbone organique total dans les solutions de rétentat après différentes durées de filtration.
Tableau 9	Taux de rétentions des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à différentes concentrations initiales pour des solutions mixtes filtrées à 2 bars- membrane fonctionnalisée par PAH/lignosulfonate.

Tableau 10	Rappel des taux de rétention des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à différentes concentrations initiales pour des solutions mixtes filtrées à 2 bars- membrane fonctionnalisée par PAH/PSS.
------------	--

Chapitre 4

Tableau 1	Conditions opératoires utilisées afin de synthétiser différents films minces de poly(allylamine) par polymérisation plasma en mode continu (DC=100%) ou pulsé (DC=10, 20 ou 50%).
Tableau 2	Mesures du flux avant et après modification chimique des membranes en PES par des films plasma de poly(allylamine) et mesures de la rétention des ions nickel (II) par les différentes membranes modifiées.

Introduction Générale

L'eau potable est un élément essentiel à la vie des êtres humains. Malheureusement, l'urbanisation et la croissance démographique, de même que la multiplication d'activités humaines (industries, agriculture intensive) ont mené à la contamination de nombreuses sources d'eau, en particulier dans les pays développés ou à forte concentration de populations. Le développement de techniques permettant de traiter ces eaux polluées pour en retirer les contaminants est donc, logiquement, devenu un enjeu écologique et sanitaire important.

De plus, les eaux polluées sont susceptibles de contenir diverses sortes de substances dangereuses, comme des virus, des bactéries, des algues ou des métaux lourds. En particulier, des métaux lourds sont souvent retrouvés dans les effluents industriels en provenance de divers types d'industries comme l'industrie automobile ou pétrochimique, l'agriculture, le domaine des peintures et celui des piles (Laus, 2010). Or, certains de ces métaux lourds sont toxiques et même parfois cancérigènes. Ils sont souvent non biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants (Lanouette, 1977), notamment lorsqu'ils sont présents sous la forme de cations métalliques hydratés. Il est donc devenu indispensable de développer des procédés faciles à mettre en œuvre, peu coûteux et permettant une réelle élimination de ces métaux lourds contenus dans des solutions aqueuses polluées.

Plusieurs techniques de traitement des eaux polluées ont déjà été développées. Elles reposent sur les phénomènes de précipitation chimique, d'échange d'ions, de flottation, de coagulation/floculation, de traitement électrochimique, d'adsorption, ou de filtration membranaire. Parmi ces techniques nous avons choisi dans ce travail d'utiliser les techniques de filtration membranaire et d'adsorption car elles nous apparaissent prometteuses.

En ce qui concerne la filtration membranaire, nous pouvons préciser que la méthode d'ultrafiltration a retenu notre attention car elle n'implique pas l'utilisation d'une pression transmembranaire élevée ce qui induit un coût énergétique plus faible. Il sera cependant nécessaire de fonctionnaliser les membranes au préalable afin de pouvoir éliminer des métaux lourds. En effet, le diamètre des pores des membranes d'ultrafiltration est plus grand que celui des ions métalliques dissous sous forme d'ions hydratés (Fu, 2011). Afin de fonctionnaliser les membranes, nous avons choisi d'utiliser des polymères possédant de nombreuses charges susceptibles de chélater les polluants métalliques. Afin de déposer ces polymères pour former un film à la surface de la membrane, nous avons opté pour deux méthodes : la méthode d'auto-

assemblage couche-par couche de polyélectrolytes de charge opposée (Decher, 1997) et la méthode de polymérisation par voie plasma.

En complément de la filtration membranaire, nous avons utilisé des particules hybrides permettant d'adsorber des cations métalliques. Avec cette méthode, l'adsorption de métaux est généralement assez aisée, peu coûteuse et parfois sélective dans certaines conditions (Dinu, 2010 ; Laus, 2010). Dans notre cas, nous souhaitons utiliser des adsorbants à base de silice : soit des particules de silice colloïdales encapsulées par un dérivée du chitosane soit des particules de silice mésoporeuses modifiées par des composés de type cyclame. En effet, ces deux types de molécules sont connus pour posséder une forte aptitude à la chélation des ions métalliques et devraient donc pouvoir permettre l'adsorption d'un grand nombre de polluants métalliques.

Or, comme chacune de ces techniques ne permet pas de décontaminer totalement les eaux polluées par des ions métalliques si elle est utilisée seule, nous tenterons de coupler adsorption et filtration membranaire afin de développer un procédé de décontamination qui soit le plus efficace possible.

Le contexte de ce travail étant posé, nous pouvons maintenant présenter les sujets abordés au cours des chapitres successifs de cette thèse.

Ainsi, l'état de l'art présenté dans le premier chapitre a pour objectif de décrire les différentes méthodes de traitement des eaux polluées déjà existantes. Une partie importante est consacrée aux deux procédés que nous avons choisi d'utiliser pour nos travaux à savoir la filtration membranaire au moyen de membranes modifiées chimiquement et l'adsorption sur des particules préalablement fonctionnalisées. Un résumé des travaux antérieurs réalisés au laboratoire est également donné.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des produits, matériels, méthodes et techniques utilisés au cours de nos expériences. En particulier, nous décrirons la manière dont nous avons modifié les membranes organiques par des films multicouches constitués d'hydrochlorate de poly(allylamine) (PAH) et de poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) au moyen de la technique couche par couche, puis comment ont été réalisées les expériences de filtration à travers ces membranes modifiées, ainsi que les analyses permettant de déterminer l'efficacité des membranes et leurs caractéristiques. Nous décrirons également la manière dont ont été fonctionnalisées des particules de silice, colloïdales ou mésoporeuses, par des cyclames et des dérivés du chitosane, ainsi que la manière dont ont été déterminées les capacités d'adsorption des particules fonctionnalisées vis-à-vis de différents métaux. Enfin, nous

décrivons comment a été réalisée la fonctionnalisation des membranes par des polymères au moyen de la technique de polymérisation plasma.

Le troisième chapitre est consacré à la description et à la discussion des résultats obtenus grâce au procédé de dépollution que nous avons souhaité développer. Ce procédé, schématisé sur la Figure 1 ci-dessous, consiste tout d'abord à préparer une solution synthétique de plusieurs métaux (cations métalliques Zn(II), Cu(II) et Ni(II)) et à filtrer cette solution polymétallique au moyen de membranes modifiées par des films multicouches de polyélectrolytes. L'efficacité de cette filtration est ensuite déterminée et les paramètres opérationnels sont optimisés. A l'issue de ce traitement, une grande partie de la solution est décontaminée mais elle contient encore quelques ions métalliques. Pour éliminer ces ions persistants, nous avons choisi de réaliser une seconde étape consistant à ajouter des particules de silice modifiées par des composés connus pour être très chélatants (cyclames et dérivés du chitosane) dans les solutions pré-traitées par filtration. Notre objectif est de traiter des eaux usées qui contiennent des métaux lourds comme les ions cuivre, nickel et zinc, jusqu'à atteindre la quantité autorisée par le Décret 2007 qui a fixé des normes de rejet pour ces trois ions dans l'eau correspondant à des concentrations comprises entre 0,02 ppm et 3 ppm selon l'ion considéré. Dans ce chapitre, nous aborderons également rapidement l'utilisation de couples de polymères naturels afin de déterminer si une exploration dans cette voie est possible.

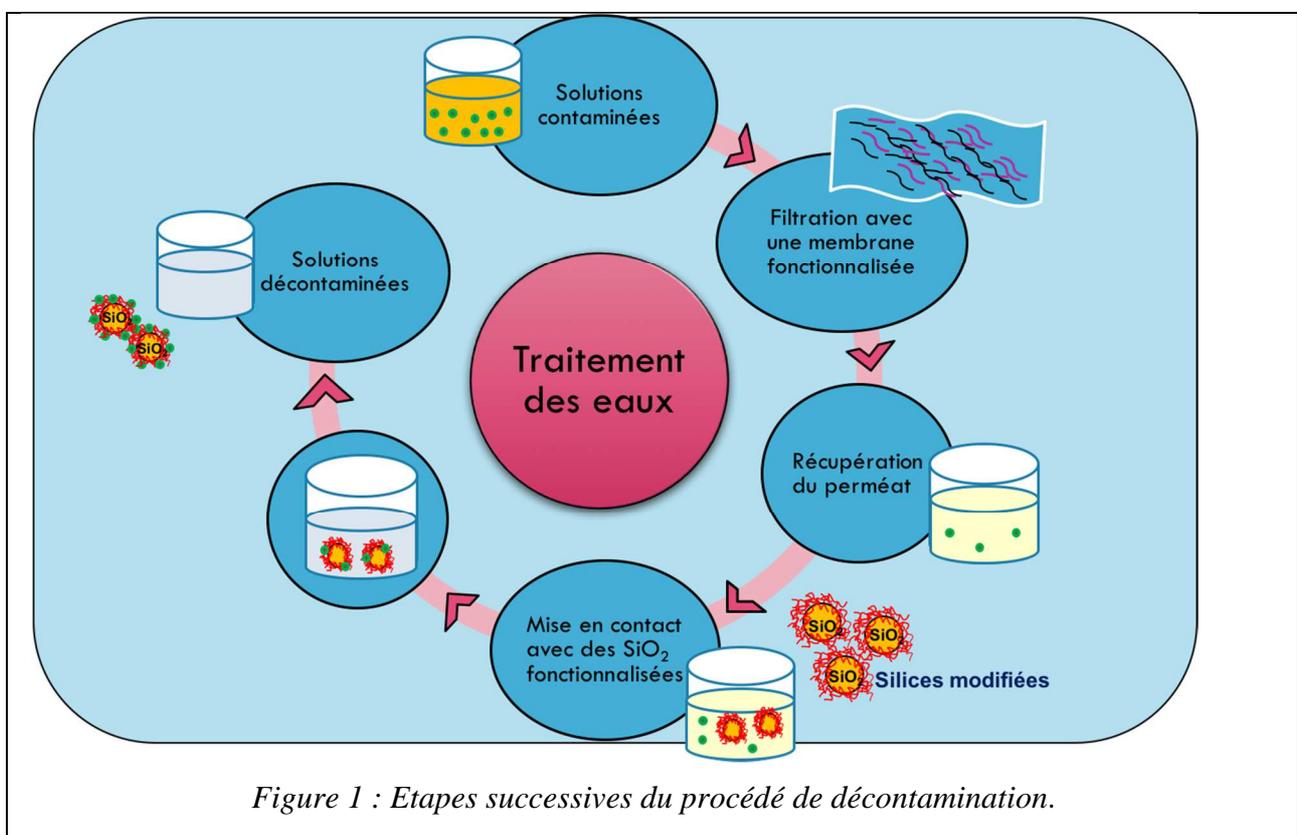


Figure 1 : Etapes successives du procédé de décontamination.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous montrerons qu'il est possible de modifier des membranes organiques au moyen d'une autre technique de modification de surface : la polymérisation plasma, dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Haute Alsace où ont été réalisés tous les dépôts. De nombreux paramètres de polymérisation plasma ont été testés afin d'optimiser le dépôt du film polymère sur la membrane, dépôt qui a été caractérisé et étudié au moyen de diverses techniques. Nous avons ensuite filtré des solutions contaminées par des ions Ni (II) au moyen de ces membranes modifiées. Les premiers résultats obtenus sont encourageants et laissent à penser que cette technique est prometteuse pour des applications environnementales.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

I) Pollution des eaux et métaux lourds

La pollution est une dégradation d'un milieu naturel par l'introduction de substances toxiques dans le sol, l'air ou l'eau. Ces agents toxiques sont néfastes pour notre Terre, ils génèrent des modifications de notre écosystème et constituent alors un danger pour les humains et leur qualité de vie, mais aussi pour les animaux et les plantes.

Les sources et les effets de la pollution varient en fonction de l'élément pollué (pollution de l'air, des sols ou de l'eau). Ainsi, la pollution de l'air a principalement pour origine les gaz et les particules rejetés dans l'atmosphère par les automobiles, les industries lourdes, les centrales thermiques ou de façon plus naturelle par les volcans et les animaux d'élevage (élevage intensif). Ces gaz toxiques piégés dans l'air peuvent affecter la qualité de l'air que nous respirons et par conséquent perturber le fonctionnement de notre système respiratoire mais également renforcer l'effet de serre. En ce qui concerne la pollution des sols, elle provient majoritairement de l'agriculture (pesticides, engrais), de la déforestation, et des rejets toxiques des usines. Les sols sont ainsi gravement affectés par ces contaminants qui viennent s'accumuler avec le temps et vont contaminer les nappes phréatiques. En effet, la pollution des eaux est souvent liée à la pollution des sols puisque l'eau de pluie peut transporter les déchets souillant le sol vers des sources d'eau, en particulier souterraines. Les industries lourdes, dont les usines sont installées à proximité de sources d'eau, contribuent aussi au problème de pollution des eaux puisque certaines d'entre-elles vont rejeter les déchets issus de leurs activités dans ces sources d'eau.

Il apparaît donc que les activités humaines ou anthropiques, qui sont communes aux zones urbaines, génèrent une vaste gamme de charges polluantes d'origine physique, chimique ou biologique (Ma, 2016).

1) Provenance de la pollution des eaux

La Terre est majoritairement (72%) recouverte d'eau, dont seulement 0,7% d'eau douce accessible à l'homme. Au final, il s'avère, d'après le journal de l'eau fourni par l'UNEP (United Nations Environment Programme), que 70% des sources d'eau douce sont utilisées pour les activités d'agriculture, 20 % pour l'industrie et seulement 10 % pour nos activités quotidiennes. Aussi, la pollution de l'eau potable est un motif d'inquiétude important pour les habitants de cette planète puisque cette ressource indispensable est limitée en quantité mais également en qualité car mise à mal par les diverses sources de pollution. Ceci est d'autant plus vrai que la

pollution en milieu urbain est de plus en plus importante au niveau mondial avec l'augmentation de la taille des villes. En outre, cette pollution ne se limite pas à une zone géographique précise mais s'étend à toutes les parties du monde. Les pays les plus polluants sont les pays d'Asie (Chine, Pakistan, Inde, Indonésie), mais aussi le Royaume-Uni et les Etats Unis, comme révélé lors de la Journée internationale de l'environnement du 5 juin 2015 en Italie. La pollution de l'eau devient donc un problème récurrent et grave dans de nombreux pays à travers le monde.

Les eaux usées issues des activités humaines comme celles des industries lourdes connues pour être polluantes comme la chimie, la médecine et la pétrochimie, ne contiennent pas que des gros déchets pouvant être vus à l'œil nu, mais aussi beaucoup de petites particules comme des virus, des bactéries, des hormones de synthèse, des médicaments, divers produits chimiques plus ou moins toxiques et des métaux lourds. Il est à noter tout de même que depuis quelques années de gros efforts de recyclage sont réalisés par les industriels et les ménages. Mais l'urbanisation grandissante et le développement des villes sont à l'origine d'une augmentation toujours plus forte des rejets ménagers. Ces polluants qui se sont initialement développés sur les surfaces urbaines pendant la période sèche sont ensuite lavés par les eaux de ruissellement menaçant ensuite le milieu aquatique qui les récupère (Goonetilleke, 2005). Parmi toutes ces pollutions on observe deux sources principales qui génèrent une grande quantité de polluants chimiques : la circulation automobile et l'urbanisation à grande échelle (Brown, 2006). Les métaux lourds constituent un exemple de polluants chimiques générés par l'automobile via l'usure des freins et des pneus ou les gaz d'échappement émis, mais aussi par des activités commerciales et industrielles (Wei, 2010 ; Gunawardana, 2012). Ceci a pour conséquence de nous priver de sources d'eau qui auraient pu être potables ou suffisamment propres pour être utilisées pour des activités quotidiennes. Par ailleurs la demande en eau augmente plus rapidement que la population puisqu'elle a septuplé au cours du dernier siècle alors que la population n'a que quadruplé. Ces besoins créent la nécessité de trouver des moyens de traiter les eaux contaminées afin d'augmenter la quantité disponible d'eau potable ou utilisable.

2) La pollution par les métaux lourds

2.a. La toxicité des métaux lourds

La contamination de l'eau par des effluents industriels contenant des métaux lourds ne cesse d'avoir des effets néfastes sur nos écosystèmes et parfois sur notre santé (Bourg, 1995), de sorte que la contamination des eaux par les métaux lourds est devenue une question environnementale grave (Bessbousse, 2008).

Le terme ‘métaux lourds’ est utilisé pour nommer un large groupe d’éléments. Une définition généralement retenue est celle de Phipps (Phipps, 1981) qui présente les métaux lourds comme des éléments de densité supérieure à 6 g/cm³. De plus, le terme de métaux lourds est associé à la notion de toxicité. Les éléments étant souvent présents dans l’environnement en quantités faibles sous forme de traces, on parle également d’Eléments Traces Métalliques (ETM).

Ainsi, les métaux lourds sont parmi les polluants susceptibles d’affecter le plus fortement les hommes et l’écosystème en raison de leur haute toxicité. Il a ainsi été montré que l’exposition à certains de ces éléments peut provoquer des maladies comme des cancers, de l’hypertension, ou des dysfonctionnements rénaux (Hu, 2002). Les métaux lourds qui sont les plus souvent concernés en matière de traitement des eaux usées sont le cuivre, le fer, le cadmium, le plomb, le zinc, le mercure, le chrome et le nickel. De plus, leur toxicité ajoutée à leur non biodégradabilité est à l’origine de leur accumulation dans les écosystèmes ou dans les organismes vivants, comme par exemple l’accumulation de mercure dans les poissons gras ou celle du cadmium dans les moules (Lanouette, 1977).

De même lorsque des sols sont contaminés par des métaux lourds, ils le restent pour des périodes très longues. A titre d’exemple, l’estimation de la demi-vie du cuivre est de 300 à 1500 ans (Binkley, 2003). Par ailleurs, ces métaux qui existent à l’état naturel, sont libérés dans la nature sous une forme différente modifiant l’équilibre naturel initial entre les différents composants. Ils peuvent en outre être très facilement oxydés provoquant une diminution de l’oxygène libre pour les espèces vivantes (Hofman, 2013).

Dans ce manuscrit, nous étudierons plus spécifiquement trois cations métalliques : l’ion cuivre, l’ion nickel et l’ion zinc. Aussi, si le cuivre est nécessaire au bon fonctionnement du métabolisme des animaux, la présence d’un excès de cuivre dans l’organisme peut provoquer des gênes et des pathologies sérieuses dont des vomissements, des crampes, ou des convulsions pouvant mener dans certains cas jusqu’à la mort (Paulino, 2006). Par ailleurs, un dépassement du niveau critique de nickel dans l’organisme peut provoquer des problèmes au niveau des reins et des poumons, mais aussi des détresses gastro-intestinales, des fibroses pulmonaires et des dermatites de la peau (Borba, 2006). Le nickel est aussi connu comme étant un agent cancérigène et fortement allergène. Concernant le zinc, il s’agit d’un élément nécessaire à la santé humaine et en particulier au bon fonctionnement des fonctions physiologiques des tissus vivants et à la régulation de nombre de processus biochimiques. Cependant, la présence d’une quantité de zinc excessive peut causer des problèmes de santé comme des crampes d’estomac,

des irritations de la peau, des vomissements ou des nausées (Oyaro, 2007). Le tableau 1 récapitule quelques-uns des effets nocifs sur la santé des principaux métaux lourds.

Métaux	Effets sur la santé
Aluminium	Neurotoxique, suspecté de jouer un rôle dans la maladie d'Alzheimer.
Arsenic	Lésions cutanées, troubles digestifs, troubles de la reproduction, cancérigène avéré.
Cadmium	Néphrotoxique, cancérigène avéré.
Chrome (VI)	Troubles respiratoires, inflammations des muqueuses, ulcères, cancérigène avéré.
Cuivre	Irritation des muqueuses respiratoires et oculaires, douleurs épigastriques, céphalées, nausées, étourdissements, vomissements, diarrhée, tachycardie, insuffisance rénale.
Mercure	Neurotoxique puissant, reprotoxique.
Nickel	Atteinte du système respiratoire, cancérigène avéré, problèmes rénaux et pulmonaires, problèmes gastro-intestinaux, dermatites de la peau.
Plomb	Neurotoxique, responsable du saturnisme, troubles du développement cérébral, perturbations psychologiques et difficultés d'apprentissage scolaire chez les enfants, peut-être cancérigène.
Vanadium	Irritation des poumons, de la gorge, des yeux et des cavités nasales, troubles digestifs et neurologiques.
Zinc	Crampes d'estomac, irritation de la peau, vomissements, nausées.

Tableau 1 : Toxicité des principaux métaux lourds. Source : ASEF (Association Santé Environnement France) « Les métaux lourds – la synthèse de l'ASEF », 2013.

2.b. Normes de rejet des métaux lourds

Différentes organisations ont fixé des normes de rejets autorisés dans la nature pour les métaux lourds. Ainsi, les Tableaux 2 et 3 donnent les normes fixées (notamment celles des 3 métaux que nous allons étudier spécifiquement : Cu, Ni, Zn) respectivement par la Directive Cadre Eau (DCE) – décret du 11/01/2007 pour la France, et par le Ministère de la Santé pour la Malaisie (2010). Ces taux de rejets autorisés sont faibles du fait de leur forte toxicité.

Métaux lourds	Concentration maximale autorisée (eau potable)
Cuivre	1 mg/L
Nickel	20 µg/L
Zinc	Non mentionné
Arsenic	10 µg/L
Chrome	50 µg/L
Mercure	1 µg/L
Plomb	10 µg/L

Tableau 2 : Normes de rejets des ions métalliques dans les eaux destinées à la consommation humaine. Décret 11 Janvier 2007.

Métaux lourds	Qualité standard de l'eau potable
Cuivre	1 mg/L
Nickel	20 µg/L
Zinc	3 mg/L
Arsenic	10 µg/L
Chrome	50 µg/L
Mercure	1 µg/L
Plomb	10 µg/L

Tableau 3 : Normes de rejets des ions métalliques dans l'eau potable établies par le Ministère de la Santé Malaisienne (2010).

Les sources de pollution en Malaisie sont principalement issues de l'agriculture, de l'industrie et des émissions des véhicules automobiles. Ces activités ont surtout pollué la mer de Chine et le détroit de Malacca (Shazali, 2006).

II) Les techniques de dépollution de solutions aqueuses

De nombreuses stratégies ont été développées afin de lutter contre ce problème de pollution des solutions aqueuses. Ces stratégies utilisent principalement soit des techniques chimiques comme la coagulation-floculation (El Samrani, 2008) ou la précipitation chimique (Du Pont, 1987) soit des techniques physico-chimiques comme la filtration (Gherasim, 2011) ou l'adsorption (Al Rashdi, 2011).

1) La coagulation-floculation

La technique de coagulation est une méthode consistant à traiter des colloïdes ou des particules en suspension en les déstabilisant, par addition d'un réactif chimique appelé coagulant qui va alors neutraliser les forces qui les séparent pour les agglomérer. En effet, les particules ont souvent tendance à se repousser entre elles à cause des forces de répulsions électrostatiques. Ces molécules trop petites pour être récupérées sont donc difficiles à évacuer ce qui nécessite de diminuer ces forces de répulsions afin de neutraliser les charges superficielles des colloïdes par ajout de coagulant.

Les coagulants les plus largement utilisés, dans le domaine du traitement de l'eau polluée, sont les sels d'aluminium (III) et les sels de fer (III). Le travail d'El Samrani *et al.* (El Samrani, 2008) a ainsi montré qu'il est possible d'éliminer efficacement des métaux lourds par cette technique au moyen de coagulants commerciaux à base de cations aluminium et fer. En effet, la coagulation est d'autant plus efficace que la valence du cation est élevée puisqu'un ion trivalent comme l'aluminium est dix fois plus efficace qu'un ion divalent. L'addition de ces coagulants produit une agglomération des particules en microflocs par pontage, soit par les hydroxydes résultant de l'hydrolyse d'un coagulant minéral, soit par les macromolécules d'un polyélectrolyte cationique utilisé comme coagulant.

La méthode de floculation consiste à faire s'agglomérer des particules déstabilisées en microflocs puis en flocons plus volumineux, appelés flocons. Lorsque les particules en suspension sont floculées en flocons de taille importante, elles peuvent être éliminées par filtration ou flottation. Les floculants les plus utilisés pour le traitement de l'eau sont le chlorure de polyaluminium ou le polyacrylamide. Par exemple, Hankins *et al.* (Hankins, 2006), ont utilisé

les techniques de coagulation-floculation pour décontaminer des solutions contenant des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en leur ajoutant de l'acide humique, puis en les traitant au moyen d'un polyélectrolyte cationique, le chlorure de polydiallyldiméthylammonium avec de très bons résultats.

2) L'échange d'ions

Le processus d'échange d'ions est un procédé dans lequel des ions, de charge donnée, contenus dans une solution viennent s'adsorber sur un matériau solide pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions, de même charge, en provenance du solide.

Les avantages de cette technique sont sa simplicité de mise en œuvre et son efficacité qui se traduit par une haute capacité de traitement et une cinétique rapide (Kang, 2004). Les résines échangeuses d'ions peuvent être soit naturelles soit synthétiques. Ces dernières sont souvent les plus efficaces pour éliminer des métaux lourds en solution (Alyüz, 2009). Les paramètres pouvant influencer l'échange d'ions sont le pH, la température, la concentration initiale en métal et le temps de contact (Gode, 2006).

3) La précipitation

Il s'agit de faire réagir des solutions chimiques avec des métaux en vue d'obtenir des précipités insolubles. Cette méthode est très utilisée industriellement en raison de sa simplicité et de son faible coût. Les précipités obtenus peuvent ensuite être séparés par sédimentation ou filtration. Il existe plusieurs types de précipitation chimique selon que sont utilisés des hydroxydes ou des sulfures. Il est également possible de réaliser des précipitations chélatantes. Ainsi, il est possible de former des hydroxydes métalliques par précipitation chimique en augmentant le pH au moyen d'une base (le plus souvent KOH), il reste alors à éliminer les hydroxydes ainsi formés par floculation et sédimentation (Huisman, 2006). A titre d'exemple, Mirbagheri *et al.* ont traité des solutions de cuivre et de chrome au moyen d'hydroxydes de sodium et de calcium (Mirbagheri, 2005). Ils ont montré qu'à pH 8,7 et en ajoutant de l'hydroxyde de calcium, la concentration en chrome diminue de 30 mg.L^{-1} à $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$. Au moyen de la même méthode, ils ont également réussi à diminuer la concentration en cuivre de $48,5 \text{ mg.L}^{-1}$ à $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$. De plus, l'utilisation de l'hydroxyde de calcium permet d'avoir une vitesse de précipitation plus rapide que celle obtenue avec l'hydroxyde de sodium tout en étant plus économique.

De façon similaire, Charerntanyarak *et al.* ont utilisé une solution d'hydroxyde de potassium pour éliminer des ions Zn (II), Cd (II), Mn (II), Mg (II) à différentes concentrations

et à un pH optimum de 9,5. Ils ont remarqué qu'à ce pH, l'élimination de ces métaux lourds pouvait atteindre la norme de rejet autorisée par le Ministère de l'Industrie de Thaïlande. Ainsi, pour le zinc, le taux de rejet autorisé est de 5 mg.L⁻¹, et avec cette méthode, ils ont réussi à éliminer ces ions jusqu'à atteindre une concentration de 1,2 mg.L⁻¹ à partir d'une solution initiale à 450 mg.L⁻¹ (Charemtanyarak, 1999).

Cette technique présente cependant quelques limites dont celle de générer un large volume de boues. Par ailleurs, dans le cas de solutions contenant plusieurs métaux différents, le pH idéal de précipitation de chaque métal est différent, de sorte qu'il n'est pas possible de déterminer un pH idéal permettant la précipitation de tous les ions métalliques. Ainsi, le pH idéal pour faire précipiter un métal peut correspondre à un pH où un autre métal repassera en solution. La précipitation par des sulfures génère des quantités de boue moins importantes mais peut causer l'apparition, en milieu acide, de fumées toxiques d'H₂S. Elle a cependant été utilisée par Ozverdi *et al.* qui ont décontaminé des solutions contenant des ions cuivre, cadmium et plomb avec du sulfure de fer. Ils ont trouvé un taux maximum d'adsorption des ions Cu²⁺ de 99,1% pour 5 g.L⁻¹ de sulfure de fer ajouté et pour les ions Cd²⁺ et Pb²⁺, ils ont obtenu un taux maximum d'adsorption respectivement de 68,5% pour un ajout de 20 g.L⁻¹ et de 99,8% pour un ajout de 3 g.L⁻¹ en sulfure de fer (Ozverdi, 2006).

Enfin la précipitation chélatante consiste à utiliser des agents chélatants pour faire précipiter des métaux lourds en solution aqueuse. Ainsi, Xu *et al.* ont synthétisé, à partir de pentasulfure de phosphore et de propanol, un nouveau chélateur organique de métaux lourds, le dipropyle dithiophosphate, et sont parvenus à éliminer jusqu'à 99,9% d'ions métalliques (Cu, Cd, Pb, Hg) présents dans une solution aqueuse polycontaminée (Xu, 2006). Cette technique de précipitation présente comme principal avantage une efficacité de traitement indépendante du pH. De plus les complexes chélatants utilisés sont généralement très stables, ce qui diminue le risque de deuxième pollution par libération d'espèces secondaires.

4) La flottation

La flottation, et en particulier la DAF (Dissolved Air Flotation ou flottation par air dissous), est une technique consistant à unir des petites bulles d'air à des particules en solution dans le but de former un ensemble dont la densité est inférieure à celle de l'eau. Il est ensuite possible de séparer les particules, précédemment dissoutes, du reste de la solution aqueuse. Ce procédé est particulièrement efficace quand il est précédé d'une étape de floculation/coagulation. Aussi, cette technique est souvent utilisée comme complément à la technique de floculation/coagulation (les bulles d'air sont ajoutées aux particules formées pour

générer la flottation des polluants et permettre leur élimination). Le traitement d'une eau (figure 1) va ainsi commencer par l'addition d'un coagulant de sorte que les charges entre particules sont écrantées et que les particules s'agrègent puis forment des floccs. Elles sont alors introduites dans la chambre de mélange d'un décanteur. A l'intérieur de celle-ci, l'eau est mise en contact avec des microbulles d'air issues d'un ballon pressurisé. Les particules agglomérées vont alors s'attacher à ces bulles d'air ce qui va les amener à flotter à la surface en raison d'une densité inférieure à celle de l'eau. Les particules s'accumulent à la surface pour former une fine pellicule de boue qui est ensuite évacuée soit par raclage soit par sur-verse. L'eau clarifiée est finalement obtenue et récupérée dans une autre sortie par sous-verse.

Cette technique est applicable aux métaux lourds comme l'ont montré plusieurs auteurs qui sont parvenus à éliminer des ions métalliques comme le plomb, le cuivre, le cadmium (Yuan, 2008) ou le chrome (Medina, 2005). Yuan *et al.* ont notamment montré que le taux d'élimination de ces métaux pouvait atteindre jusqu'à 89,9%, 81,1% et 71,2% pour le plomb, le cuivre et le cadmium respectivement. Quant à Medina *et al.*, ils sont parvenus à éliminer jusqu'à 96,2% de Cr (III) à un pH voisin de 8.

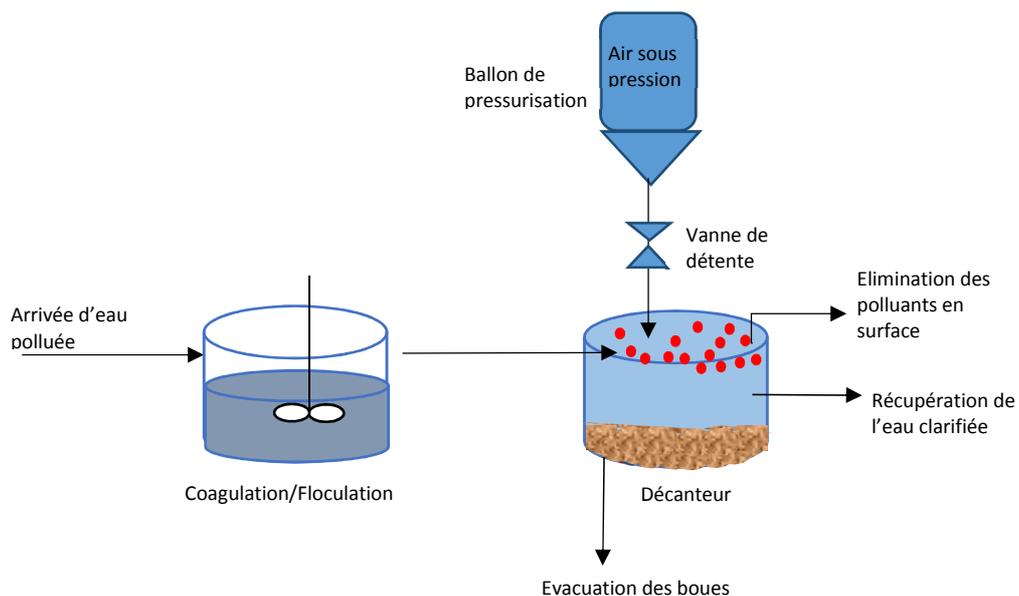


Figure 1 : Schéma de principe du processus de flottation par air dissous.

5) L'électrochimie

L'électrochimie permet de réaliser un dépôt de métal à la surface d'une électrode par réduction électrochimique des ions métalliques en solution. Il est ainsi possible de récupérer les métaux dans leur état non oxydé. Cette technique d'électrodépôt a été utilisée, par exemple, pour l'élimination de cuivre (Chang, 2009), de plomb (Issabayeva, 2006), de cadmium et de

nickel (Yang, 2003). Cette technique nécessite cependant une forte consommation d'électricité de sorte qu'elle n'est pas aussi largement appliquée pour la dépollution de métaux lourds qu'il serait possible de l'espérer.

Cependant, d'autres stratégies utilisant l'électrochimie existent, dont l'électrocoagulation et l'électroflottation. Ainsi, l'électrocoagulation est un processus permettant de générer par électrochimie des coagulants par dissolution d'anodes sacrificielles en fer ou en aluminium (Chen, 2004). En effet, il se produit une dissolution simultanée des anodes pour conduire à la formation d'hydroxydes métalliques et d'hydroxydes polymériques. Il se produit aussi un dégagement de dihydrogène au voisinage de la cathode. Ces différentes espèces produites possèdent une efficacité supérieure à de nombreux coagulants conventionnels, et permettent de déstabiliser les colloïdes en suspension soit par neutralisation, soit par précipitation, soit par adsorption de ces derniers pour les transformer en floccs. Par ailleurs, la libération de dihydrogène permet également d'améliorer le transport de ces floccs par flottation. Cette technique apparue au XIX^{ème} siècle a disparu rapidement pour être de nouveau utilisée plus récemment (Holt, 2005). Cette technique est simple, efficace et sélective en comparaison d'autres traitements (Bayramoglu, 2004 ; Mollah, 2004). Enfin, l'électroflottation est un processus de séparation qui permet de faire flotter les polluants métalliques à la surface de l'eau après émission de petites bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène générées par électrolyse de l'eau. Cette technique est assez largement utilisée dans le traitement des métaux lourds, par exemple pour éliminer les ions cuivre, fer, nickel, zinc, plomb et cadmium au moyen d'électrodes en aluminium (Belkacem, 2008).

6) La filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé de séparation utilisant des membranes semi-perméables qui vont permettre l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes (ou non) dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare sous l'effet d'une force motrice de transfert. La partie de la solution retenue par la membrane est le rétentat tandis que celle qui traverse la membrane est le perméat. Cette technique est adaptée au traitement de solutions aqueuses.

La filtration membranaire présente comme avantages d'être facile à mettre en œuvre, de nécessiter des unités compactes assez peu coûteuses, d'être souvent très efficace, et de présenter plusieurs variantes comme l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la microfiltration ou la nanofiltration. Ces différentes techniques se distinguent principalement par la taille des pores

des membranes utilisées. Le classement des différents procédés membranaires est présenté figure 2.

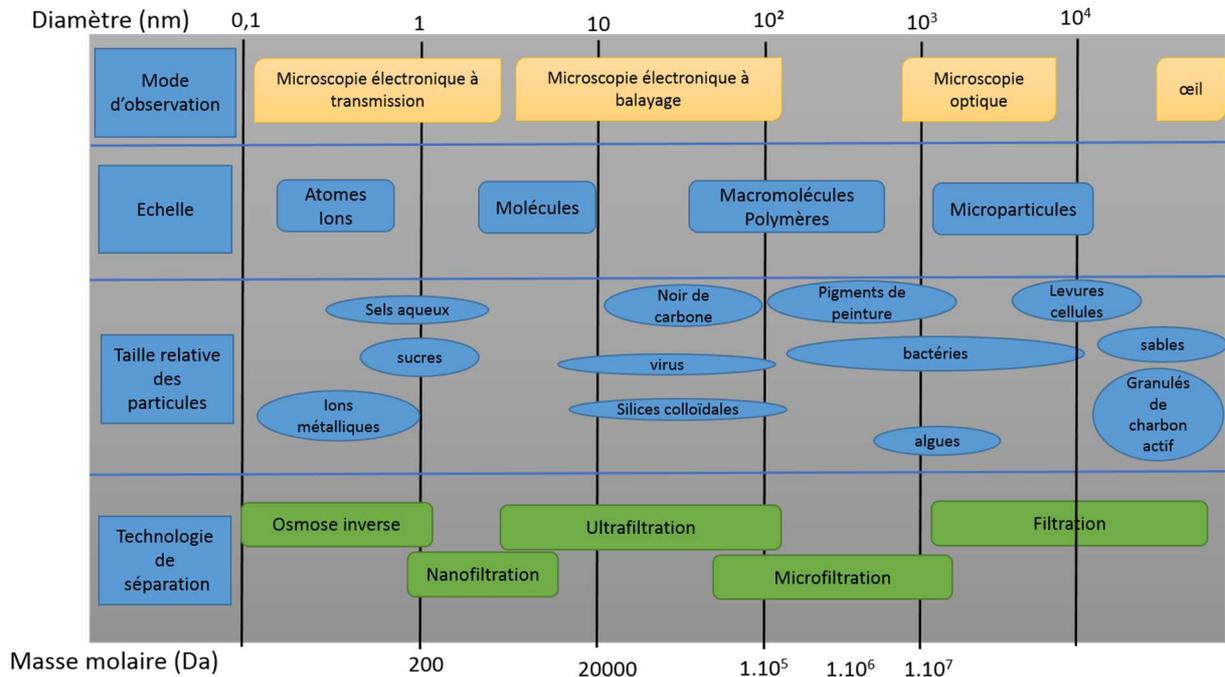


Figure 2 : Classement des procédés membranaires selon la taille des molécules à séparer.

6.a. La microfiltration

La microfiltration est un procédé membranaire qui utilise des membranes dont la taille des pores est comprise entre 0,1 et 10 μm tandis que l'épaisseur de la couche sélective est comprise entre 1 et 100 μm . Cette technique de filtration permet d'éliminer bactéries, pigments de peinture, particules en suspension, ainsi que certains virus. La microfiltration est également utilisée pour le traitement de l'eau et des effluents (Han, 2012), la stérilisation des boissons (Cimini, 2015) ou la clarification des jus de fruits et du vin (Youravong, 2010). Par ailleurs, la pollution médicamenteuse étant un problème de société important, Han *et al.* ont étudié, à l'aide d'une membrane de type microfiltration en nylon, l'adsorption d'effluents contenant des œstrones (hormones œstrogènes sécrétées par l'ovaire). Ils sont parvenus à adsorber jusqu'à 100% des œstrones (présents à une concentration de 200 $\mu\text{g/L}$). Il a également été montré que des phénomènes de physisorption entre l'hormone et le nylon étaient à l'œuvre lors de ce traitement.

6.b. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration est une technique membranaire utilisant des membranes dont la taille des pores est comprise entre 0,001 et 0,1 μm . Elle permet de séparer des virus, des silices

colloïdales, de la gélatine... L'ultrafiltration est très largement utilisée dans l'industrie, spécialement dans l'industrie alimentaire et laitière, mais également dans le traitement des solutions polluées par des métaux lourds (Kumar, 2014), ou pour l'élimination de matières colloïdales. Elle sert aussi parfois de pré-traitement avant de passer à la nanofiltration ou à l'osmose inverse (Gao, 2017). Ainsi, Kumar *et al.* ont préparé une membrane d'ultrafiltration en mélangeant du polysulfone et du chitosane/*N*-succinyle chitosane/*N*-propylephosphonyle chitosane, membrane qui s'est avérée capable d'éliminer jusqu'à 78% du cuivre, 73% du nickel et 68% du cadmium présents en solution pour des solutions mères préparées à 1000 mg.L⁻¹ à pH 5,5 (Kumar, 2014).

Le principal avantage de cette technique est de travailler à basse pression transmembranaire, ce qui diminue les coûts énergétiques. Comme nous le détaillerons dans ce manuscrit, il est parfois délicat d'éliminer les métaux lourds en utilisant des membranes d'ultrafiltration brutes, dont le diamètre des pores est plus grand que le diamètre hydraté des ions. C'est pourquoi il peut être intéressant de venir modifier chimiquement les membranes d'ultrafiltration afin de favoriser l'élimination des polluants en solution, ou de la combiner à d'autres traitements comme : (i) la formation de micelles ou de polymères avant filtration ou (ii) l'adsorption des polluants persistants sur des adsorbants après filtration.

6.c. La nanofiltration

La nanofiltration est un procédé membranaire de séparation très efficace en raison de la petite taille des pores des membranes utilisées mais elle présente l'inconvénient de nécessiter de travailler à haute pression transmembranaire ce qui génère une forte consommation électrique et donc des coûts plus importants. Aussi, la technique de nanofiltration est principalement utilisée dans le domaine de la purification de l'eau, de l'élimination de micropolluants, de pesticides, de sucres ou de sels. A titre d'exemple, Murthy *et al.* ont déjà pu montrer qu'il est possible d'éliminer efficacement du nickel ou du cadmium présents en solution en utilisant des membranes en polyamide (Murthy, 2008). En effet, ils ont montré que ce type de membrane était capable de retenir jusqu'à 98% et 92% des ions nickel présents en solution pour une concentration initiale d'alimentation de 5 mg.L⁻¹ et 250 mg.L⁻¹ respectivement.

6.d. L'osmose inverse

L'osmose inverse consiste à faire transférer un solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Elle laisse passer l'eau à travers la membrane et permet

de retenir les composés de petite taille. Le processus est décrit par la figure 3 : on dispose d'un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable contenant deux solutions de concentrations différentes. Il apparaît alors un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée qui va équilibrer les concentrations entre les compartiments : il s'agit de l'osmose (figure 3a). Si on applique une pression au niveau de la solution concentrée (figure 3b), la quantité d'eau qui va traverser la membrane par osmose va diminuer. Si cette pression est suffisamment élevée, le flux va alors s'annuler : cette pression se nomme pression osmotique. Lorsque l'on dépasse cette pression le flux s'inverse, il s'agit du phénomène d'osmose inverse (figure 3c).

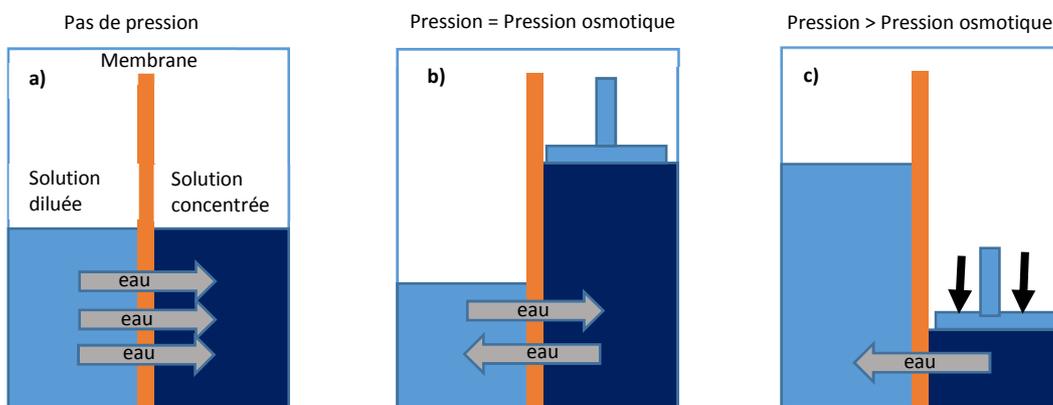


Figure 3 : Schéma de principe du processus d'osmose inverse.

Comme la nanofiltration, l'osmose inverse utilise des membranes dont les tailles des pores sont de l'ordre du nanomètre, de sorte qu'elle nécessite une pression élevée (quelques dizaines de bars) afin de pouvoir forcer le transfert du solvant à travers la membrane. Les taux de rejet de membranes d'osmose inverse sont généralement élevés. Cette technique est utilisée pour la production d'eau potable à partir d'eau de mer (dessalement), la production d'eau ultra-pure ou le traitement des effluents industriels, comme montré par Mohsen-Nia *et al.* qui ont utilisé l'osmose inverse pour dépolluer une solution aqueuse contenant des ions cuivre et nickel (Mohsen-Nia, 2007). La membrane de polyamide utilisée dans leur travail est capable de filtrer les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} jusqu'aux alentours de 98% avec une concentration d'alimentation de 500 mg.L^{-1} dans un système mixte cuivre/nickel. Le taux de rejet de ces ions métalliques est amélioré jusqu'à 99,5% en ajoutant un produit chélatant (Na_2EDTA) aux solutions ioniques.

7) L'adsorption

La technique d'adsorption consiste à venir fixer des polluants présents en solution aqueuse à la surface d'un solide éventuellement modifié chimiquement au préalable. C'est une technique très aisée à mettre en œuvre et qui se révèle efficace. Il existe de nombreux adsorbants dont le charbon actif, qui est le plus utilisé en raison de sa grande surface spécifique, mais aussi des bioadsorbants qui se développent de plus en plus. Cette méthode est parfois utilisée pour le traitement de certains effluents industriels même si ce procédé demeure assez coûteux et même si son efficacité en matière de rétention des métaux lourds fluctue en fonction de la nature des métaux et de la nature des adsorbants.

Ainsi, Kongsuwan *et al.* sont parvenus à traiter des solutions contenant du cuivre et du plomb de 0,1 à 10 mmol.L⁻¹ de concentration initiale au moyen de charbon actif (Kongsuwan, 2009) tandis qu'Ajjabi *et al.* ont traité des solutions de cuivre et zinc de 0,5 à 10 mmol.L⁻¹ au moyen d'un bioadsorbant extrait d'une algue verte (Ajjabi, 2009). D'autres adsorbants à bas coût font actuellement l'objet de travaux. C'est le cas de la kaolinite et de la montmorillonite, naturelles ou modifiées, qui ont permis de traiter des solutions contenant du plomb et du cuivre à une concentration de 10 à 250 mg.L⁻¹, mais aussi du cadmium et du nickel à une concentration de 50 mg.L⁻¹ (Bhattacharyya, 2008).

III) Les techniques de modification chimique de membranes et de colloïdes

1) Modification chimique des membranes

Une première façon de modifier une membrane organique est d'incorporer directement des additifs dans la membrane au cours de sa synthèse. Ainsi, Martin *et al.* ont incorporé des particules de silices fonctionnalisées dans une solution de polyéthersulfone avant de déposer la polyéthersulfone modifiée par les particules de silice sur un support de polyester. Cette technique de modification a permis d'augmenter la perméabilité à l'eau jusqu'à 631 L.m⁻².h⁻¹, par rapport à la perméabilité d'une membrane en polyéthersulfone non modifiée qui était de 180 L.m⁻².h⁻¹ seulement, sans permettre cependant d'en améliorer la sélectivité (Martin, 2015).

D'autres techniques de modification de la surface des membranes ont été développées comme la méthode de greffage assistée par UV (Homayoonfal, 2010), celle de greffage par plasma (Wang, 2012), ou celle consistant à implanter des ions (Mukherjee, 2005).

Ainsi, Homayoonfal *et al.* ont modifié une membrane d'ultrafiltration en polysulfone par polymérisation de l'acide acrylique induite par UV et par greffage de polyéthylène glycol sur la

surface. La membrane résultante possède des pores de taille plus importante ainsi qu'une densité de charges plus importante. Ces propriétés permettent d'augmenter les taux de rétention des sels filtrés par la membrane modifiée et d'obtenir des taux de rétention supérieurs à 80% pour des solutions de MgSO_4 , NaCl et CaCl_2 de concentration initiale $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en concentration. Ces travaux ouvrent donc des perspectives en matière de dessalement de l'eau.

Wang *et al.* ont eux modifié une membrane d'ultrafiltration en polysulfone avec l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS) par voie plasma afin de la rendre plus négative. Ceci a été réalisé en deux étapes : la membrane est d'abord prétraitée par un plasma puis trempée dans une solution d'AMPS. Le monomère chargé est alors greffé à la surface par voie plasma. On observe alors un taux de rétention de 81% pour une solution de Na_2SO_4 à 1 g/L . De plus, cette membrane chargée négativement montre une meilleure sélectivité pour les ions SO_4^{2-} que pour les Cl^- dans une solution mixte contenant ces deux ions. Cette méthode de modification de membranes est une méthode prometteuse afin d'améliorer les capacités des membranes existantes.

Enfin, Mukherjee *et al.* ont modifié des membranes de nanofiltration en polyamide et en acétate de cellulose en y implantant des ions fluorures à leur surface. La mesure du potentiel zêta a montré que ces membranes sont bien fonctionnalisées car la charge de cette nouvelle membrane a été modifiée. En effet, la charge est devenue plus négative que la membrane nue lors de l'ajout d'ions fluorures. L'objectif est d'augmenter les effets d'exclusion des ions et ainsi d'augmenter leur taux de rétention. Lors de la filtration de solutions contenant des ions Na^+ , K^+ , NO_3^- et Cl^- , ils ont observé une diminution du flux du soluté pour tous les ions à travers la membrane. De plus, les ions fluorures ne se détachent pas de la membrane pendant ces opérations de filtration.

Les polyélectrolytes peuvent également être utilisés pour modifier des membranes dans la mesure où ils forment un film à la surface de la membrane certes mince mais suffisamment efficace pour traiter des eaux polluées (Ng, 2013). Les polyélectrolytes (PE) sont déposés à la surface des membranes soit par greffage d'une couche de PE soit par dépôt couche par couche alterné de PE de charges opposées. Mais la méthode de dépôt couche par couche possède plus d'avantages que la méthode par greffage. Par ailleurs cette technique de dépôt est facile à réaliser puisqu'il s'agit seulement d'immerger le substrat dans des solutions de polyélectrolytes qui vont alors s'auto-assembler par simple adsorption. De plus, cette technique ne modifie pas la structure interne et superficielle des membranes, elle demande peu de matériel et demeure peu coûteuse. Les membranes ainsi modifiées ont des performances améliorées qui s'approchent de celles obtenues pour des membranes de nanofiltration, cependant les

membranes modifiées ne nécessitent pas d'utiliser des hautes pressions pour obtenir un flux de perméat important lors des filtrations contrairement aux membranes de nanofiltration.

Nous allons maintenant détailler les deux méthodes que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit à savoir le dépôt de polyélectrolytes et la polymérisation plasma.

1.a. La technique d'auto-assemblage couche par couche

La technique d'auto-assemblage couche par couche, aussi désignée LBL pour layer by layer, a été initiée par Gero Decher dans les années 1990 (Decher, 1992). Elle consiste à immerger un substrat alternativement dans des solutions de polycation et de polyanion afin d'obtenir un film multicouche de polyélectrolytes déposé sur un substrat. Le dépôt ainsi obtenu repose, le plus souvent, sur les interactions électrostatiques dues aux charges opposées des polyélectrolytes utilisés mais il peut parfois reposer sur d'autres types d'interactions comme les liaisons hydrogène par exemple. La Figure 4 illustre le procédé de dépôt d'une bicouche :

- i) immersion dans un polyélectrolyte PE₁,
- ii) rinçage dans l'eau distillée 30s,
- iii) immersion dans un second polyélectrolyte PE₂ de charge opposée à PE₁,
- iv) rinçage dans l'eau distillée 30s,
- v) puis répétition de ce procédé jusqu'à obtention du nombre de couches désiré.

Il est à noter que la croissance et les propriétés des films multicouches dépendent des concentrations en polyélectrolytes, du pH de la solution, du nombre de couches déposées,...

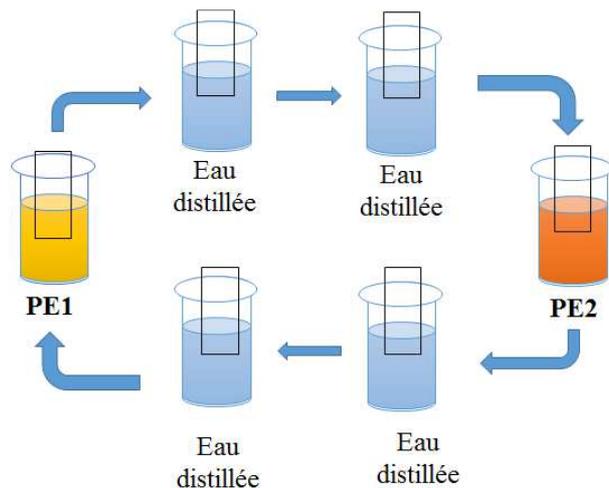


Figure 4 : Description des étapes successives permettant la fonctionnalisation d'une surface par immersion dans des solutions de PE₁ et PE₂ (technique LBL).

La technique LBL peut être utilisée pour modifier chimiquement des membranes organiques poreuses puisqu'il est tout à fait possible d'immerger une telle membrane dans des solutions de polyélectrolytes. Il est ainsi envisageable de modifier à la fois la surface de la membrane et les parois de ses pores par les polyélectrolytes utilisés. Aussi, des membranes ont été modifiées par de tels polyélectrolytes pour des applications en matière de séparation de gaz (Levasalmi, 1997) ou de pervaporation (Toutanoush, 2002).

On pourrait penser qu'il est suffisant de modifier les membranes par une seule couche de polyélectrolyte sans avoir besoin de réaliser un film multicouches. Mais il a été montré qu'un film composé d'une seule couche n'est en général pas assez stable dans le temps pour être réellement intéressant. Ainsi, Ba *et al.* ont déposé des couches d'alcool polyvinylique (PVA) et de polyvinyle sulfonate de potassium (PVS) sur des membranes en polyéthylènimine (Ba, 2010). Les résultats ont montré que la couche de PVA n'est pas stable pendant le processus de filtration ce qui se traduit par une augmentation du flux avec le temps. Le PVS donne une couche plus stable à la surface des membranes par rapport au PVA, sachant que le PVS et la surface de la membrane possèdent des charges opposées, mais pas suffisamment pour espérer une utilisation prolongée des membranes modifiées.

En matière de films multicouches de polyélectrolytes, on peut citer les travaux de Lajimi *et al.* qui ont réalisé un dépôt par adsorptions successives de chitosane et d'alginate de sodium sur une membrane en acétate de cellulose (Lajimi, 2004). Ils ont remarqué que le taux de perméation du sel est plus élevé que celui de l'eau pure après que la membrane ait été fonctionnalisée avec ces polyélectrolytes. Ce phénomène pourrait venir d'un détachement des dépôts de polyélectrolytes dû aux faibles densités de charges des polyélectrolytes et de la membrane de cellulose. Il apparaît donc que certains dépôts LBL peuvent aussi ne pas être stables. De plus, ils ont aussi vérifié la rétention de solutions de NaCl et MgSO₄ avec cette membrane modifiée et ont remarqué que le taux de rétention de ces sels ne change pas significativement par rapport à la membrane non-modifiée même quand la membrane est modifiée avec 15 ou 25 bicouches.

Un autre groupe a modifié une membrane de polyamide, au moyen de la technique LBL, en utilisant du polystyrène sulfonate de sodium (PSS) et du poly(diallyle diméthyl chlorure d'ammonium) (PDADMAC). Cette équipe a déterminé la valeur du potentiel zéta pour la membrane initiale et celui de la membrane fonctionnalisée en fonction du nombre de bicouches de polyélectrolytes déposés à la surface. Il est ainsi apparu que le potentiel zéta mesuré varie principalement en fonction de la nature de la dernière couche de polyélectrolyte déposé même s'il évolue également en fonction du nombre de bicouches déposé. Les filtrations réalisées avec

ces membranes ont aussi montré un meilleur taux de rétention pour les ions fluorures que pour les ions chlorures avec un optimum pour 8 bicouches (Malaisamy, 2011). Les mêmes polyélectrolytes (PSS et PDADMAC) ont été déposés par Su *et al.* sur une membrane de polysulfone afin de traiter du sulfate de sodium, ce qui a mené à l'obtention de taux de rétention supérieurs à 70% au moyen d'un film constitué de 3 bicouches (Su, 2012).

Des membranes modifiées par des films multicouches de poly(styrènesulfonate) et de poly(allylamine) (PAH) protoné ont montré une forte sélectivité entre des anions monovalent et divalent. Ainsi, il s'est avéré que le passage des ions à travers la membrane modifiée est bien plus facile pour les ions K^+ que pour les ions Mg^{2+} en raison de leur différence de rayon hydraté (Cheng, 2013). Des films composés de PSS et de PAH déposés sur un support poreux d'alumine ont également été utilisés afin d'éliminer des acides aminés (glycine, lysine et glutamine). Ceci a été réalisé avec succès puisqu'il a été possible d'éliminer ces trois acides aminés, et ce d'autant mieux que le nombre de bicouches était important et que les films étaient terminés par une couche de PAH (Hong, 2006).

1.b. La technique de dépôt par polymérisation plasma

Le procédé de dépôt chimique de polymères en phase vapeur assisté par plasma, aussi appelé polymérisation plasma, permet de venir déposer des films minces sur un substrat à partir d'une phase gazeuse contenant un monomère polymérisable. Les monomères sont activés et fragmentés dans l'enceinte sous l'action d'un champ électromagnétique. Les fragments activés (radicaux libres) peuvent alors se recombiner pour former des espèces qui se déposent à la surface des substrats eux-même activés et présentant des radicaux (Figure 5). Il existe deux modes de traitement plasma :

- le mode continu, où les radio-fréquences sont délivrées de manière continue, et qui mène à la formation de films polymères plasma fortement réticulés,
- le mode pulsé où les radio-fréquences sont délivrées sous forme d'impulsions, le polymère ainsi formé possède alors une plus grande "souplesse".

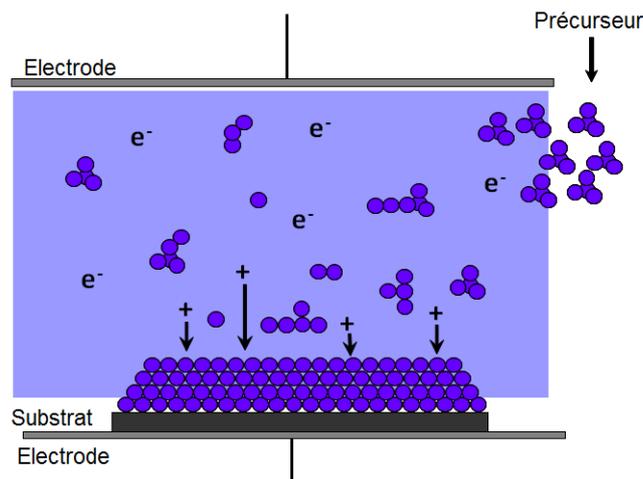


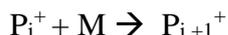
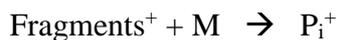
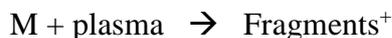
Figure 5 : Schéma de principe de la polymérisation plasma.

À l'intérieur du plasma se déroulent tout un ensemble de réactions dont certaines mènent à la polymérisation du composé (réactions de polymérisation radicalaires et réactions de polymérisation ionique) et d'autres non (réaction ion –molécule par exemple) :

- Polymérisations radicalaires :



- Polymérisations des chaînes ioniques :



- Réaction ion-molécule :



En 1999, Müller *et al.* ont utilisé la polymérisation plasma pour modifier une membrane de poly(fluorure de vinylidène). Ils ont ainsi utilisé différents modes de dépôt (mode continu et mode pulsé) pour greffer des groupements amines. Il s'est avéré que la fonctionnalisation de la surface par un groupement amine primaire était maximale quand une faible puissance de plasma était appliquée. Ils ont également remarqué que le précurseur diaminocyclohexane menait à une densité de greffage plus importante que l'allylamine (Müller, 1999).

Lo *et al.* sont eux partis de l'héxaméthylsiloxane afin de réaliser un dépôt sur une membrane par polymérisation plasma en mode pulsé. Avec cette méthode, ils ont obtenu un dépôt plus compact et plus régulier en augmentant le temps de pulse (Lo, 2008).

Auparavant, Basarir *et al.* ont étudié en 2005 les propriétés électrochimiques des membranes en polypropylène (PP) modifiées par un dépôt plasma avec l'acide acrylique. Ils ont remarqué qu'en combinant cette méthode de fonctionnalisation avec la gravure plasma d'oxygène, il était possible d'améliorer le transport des espèces chargées (Basarir, 2005).

Un peu plus récemment, en 2011, Zou *et al.* ont étudié l'hydrophilie de la surface d'une membrane de type osmose inverse. Le triéthylène glycol diméthyléther est déposé à la surface de la membrane par voie plasma. L'angle de contact de la surface de cette membrane passe de 32° à 7° après avoir été fonctionnalisée, ce qui signifie que le caractère hydrophile de cette membrane a été augmenté. Ils ont aussi montré que le flux de la solution filtrée est plus stable par rapport à la membrane non-modifiée. De plus, après le nettoyage de la membrane, le flux initial est récupéré à 99,5%. La membrane est donc réutilisable.

Cette technique de polymérisation plasma sera réalisée au cours de cette thèse dans le cadre d'une collaboration avec Florence Bally Le Gall et Vincent Roucoules de l'Institut des Surfaces et Matériaux de Mulhouse qui ont développé des réacteurs plasma permettant la polymérisation de composés tels l'allylamine (Mörke, 2017) ou l'anhydride maléique (Airoudj, 2016).

2) Modification chimique des particules de silice

2.a. Préparation de silices colloïdales fonctionnalisées

Les particules colloïdales et en particulier les silices, constituent un matériau attractif pour des applications dans le domaine de la séparation par adsorption en raison de leur grande surface spécifique qui leur confère une importante réactivité (Batalha, 2010). De plus, les silices colloïdales peuvent être fonctionnalisées par des fonctions chimiques afin d'augmenter encore leur capacité d'adsorption et de leur conférer une sélectivité pour certains métaux. Une stratégie souvent utilisée pour augmenter la capacité d'adsorption de silices, consiste à venir greffer sur elles des polysaccharides, possédant des fonctions hydroxyl ou amines. Ainsi, des particules peuvent être modifiées par du chitosane, contenant des fonctions amines, qui peut ensuite réagir avec l'acide chloroacétique ou l'acide glyoxylique pour mener à l'apparition de fonctions carboxyliques permettant d'augmenter la capacité d'adsorption des particules (Le Dung, 1994). Il est également possible de greffer des fonctions thiols sur des polysaccharides carboxylés en utilisant de la cystéine en présence de carbodiimide (Bernkop-Schnürch, 2000) ou des fonctions phosphates sur d'autres polysaccharides par addition d'acide phosphorique (Suflet, 2010). Une autre stratégie pour modifier des particules de silice consiste à se servir des groupements silanols de surface pour venir y greffer des groupements fonctionnels amine, carboxylate ou thiol. Il est ainsi possible de fonctionnaliser des silices par du dithiénylpyrrole afin de favoriser

l'adsorption d'or ou encore de les fonctionnaliser par un silane comme l'APTES ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$) afin de favoriser l'adsorption de cuivre (Singhon, 2012).

2.b. Préparation de silices mésoporeuses fonctionnalisées

Découvertes dans les années 1990 (Beck, 1992), les silices mésoporeuses organisées constituent une réelle avancée dans le domaine des matériaux. Ces silices mésoporeuses sont préparées par procédé sol-gel en présence de surfactants qui servent d'agents structurants. Après élimination du surfactant, les matériaux sont caractérisés par un ordre à longue distance, une distribution de taille de pore très étroite et possèdent une haute surface spécifique. La géométrie et la taille des pores sont déterminées par la nature et la taille du surfactant. En particulier, les silices mésoporeuses SBA 15 (figure 6) ont été préparées pour la première fois par Zhao *et al.* (Zhao, 1998). Ces silices possèdent de larges mésopores allant de 50 à 300 angströms, parfaitement calibrés et modulés en jouant sur les conditions de synthèse et une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

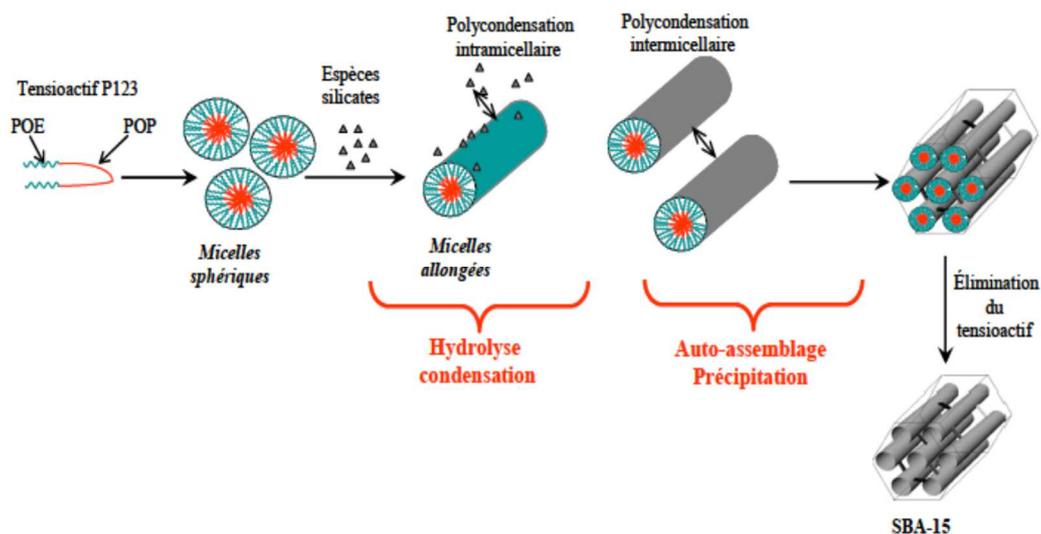


Figure 6 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15 (Benamor, 2011).

Une première stratégie pour fonctionnaliser les pores de ces silices mésoporeuses consiste à greffer, après synthèse, un organotrialkoxysilane, $\text{RSi}(\text{OEt})_3$, à la surface de ces pores. Cette méthode permet ensuite l'incorporation d'un grand nombre de fonctions organiques sur les silices (Burkett, 1996 ; Macquarrie, 2001). Une seconde stratégie, en une étape, vise à incorporer les groupements organiques dans les silices mésoporeuses durant leur préparation et en présence de l'agent structurant. Il s'agit alors de partir de précurseurs monosilylés et

d'incorporer des composés organiques directement à l'intérieur des pores de manière à les piéger dans la structure et qu'elles y demeurent pendant la croissance de la silice mésoporeuse. Cette stratégie est celle développée par Ahmad Mehdi (Mouawia, 2006 ; Mehdi, 2011), de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier avec qui nous avons développé une collaboration dans le cadre de cette thèse. Par ailleurs, les silices mésoporeuses apparaissent comme un candidat intéressant pour des applications environnementales puisqu'elles sont assez faciles à fabriquer, assez peu coûteuses, stables et car elles peuvent être fonctionnalisées à façon afin d'augmenter leur capacité d'adsorption et leur sélectivité vis-à-vis des métaux à éliminer (Delacote, 2009 ; Mehdi, 2010).

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été réalisés au moyen de deux types de silices différentes : des silices colloïdales et des silices mésoporeuses. Aussi, nous avons choisi de fonctionnaliser les silices colloïdales par voie organique en utilisant du carboxyméthyl chitosane tandis que nous avons choisi de modifier les silices mésoporeuses, également par voie organique, au moyen de cyclames.

Pour cette thèse, nous avons également fait le choix d'utiliser deux des techniques de décontamination de solutions aqueuses contenant des métaux lourds précédemment décrites : la filtration membranaire (plus précisément l'ultrafiltration) et l'adsorption sur des particules de silice. Toutefois, étant donné les limites de ces techniques nous avons décidé d'associer à chacune d'entre elles une étape de modification chimique qui doit permettre d'améliorer à la fois le procédé de filtration, grâce à l'utilisation de membranes organiques modifiées chimiquement par des polymères, et à la fois le procédé d'adsorption grâce à l'utilisation de particules inorganiques modifiées chimiquement par des molécules contenant des groupements chélatants.

IV) Etudes préalables réalisées au laboratoire

Afin de réaliser ma thèse, j'ai intégré l'équipe 'Matériaux et Surfaces Fonctionnels' de l'Institut UTINAM. Une des activités de recherche de cette équipe porte sur l'utilisation de membranes organiques pour la dépollution de solutions aqueuses, tandis qu'une autre activité de l'équipe porte sur l'utilisation de colloïdes pour la même application. Aussi, vais-je décrire brièvement les travaux effectués avant le début de ma thèse au sein de l'équipe dans le cadre de ces activités afin de préciser le point de départ de mon travail.

1) Filtration de solutions polluées par des métaux lourds au moyen de membranes modifiées chimiquement

Les membranes utilisées au sein de l'équipe sont des membranes organiques d'ultrafiltration en polyéthersulfone qui non modifiées ne permettent pas la décontamination de solutions polluées par des métaux lourds. Aussi, il a été choisi d'utiliser la technique LBL afin de modifier chimiquement ces membranes par un film multicouches de polyelectrolytes obtenu par immersions successives dans des solutions de polycations et de polyanions. Dans un premier temps, il a été vérifié que la fonctionnalisation des membranes par les films multicouches est bien effective au moyen de diverses techniques (spectroscopie infrarouge, mesures d'angle de contact, mesures de potentiel zêta, dosage de carbone et d'azote). Puis l'influence de différents paramètres (nature des polyelectrolytes, pH des solutions de polyelectrolytes et de la solution contaminée, épaisseur du film multicouches) sur les propriétés des membranes obtenues et en particulier leur capacité d'élimination des métaux a été étudiée. Ces travaux ont mené aux principales conclusions suivantes (Magenet 2012, Magenet 2013, Jurin 2015) :

- la membrane non modifiée ne retient pas plus de 5 % d'ions métalliques alors que les membranes modifiées retiennent de 50 à 90% d'ions selon la nature du film et les conditions de dépôt. La fonctionnalisation de la membrane par des films multicouches de polyelectrolytes est donc efficace,

- plus les solutions de polyelectrolytes sont concentrées, plus la cinétique d'adsorption sur la membrane est rapide (mais plus le coût de la fonctionnalisation augmente). Une concentration en polyelectrolyte de 5 g/L constitue un bon compromis entre efficacité et coût,

- plus la concentration en polyelectrolytes est faible, plus le temps d'immersion doit être long pour s'assurer de la bonne fonctionnalisation de la membrane (pour une concentration de 5 g/L, un temps d'immersion de 30 minutes est idéal),

- il est préférable de déposer un nombre de couches de polyelectrolytes impair (en commençant par une couche de polycation puisque la membrane est négative) afin d'optimiser la rétention en raison des interactions électrostatiques répulsives plus importantes entre le polycation et les cations métalliques,

- plus le nombre de couches de polyelectrolytes est important, plus la membrane retient des ions métalliques. Toutefois, si le nombre de couches est trop important le nettoyage de la membrane devient long et très difficile. Il apparaît optimal de déposer 11 couches de polyelectrolytes,

- différents couples polycation/polyanion ont été testés, en prenant comme polycation : le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDDA), la polyéthylèneimine branchée (PEI) et la poly(allylamine) (PAH), et comme polyanion : le poly(acide acrylique) (PAA) ou le polystyrène sulfonate (PSS). Le couple offrant la meilleure rétention s'est avéré être le couple PAH/PSS,

- plus la pression est basse, plus la rétention est grande mais plus le flux est faible. Pour avoir un bon compromis, nous travaillerons à 2 bars,

- afin d'éviter la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes et d'avoir une bonne rétention des métaux, le pH de la solution métallique doit être suffisamment acide. Pour nos travaux, nous avons choisi de travailler avec des solutions métalliques dont le pH est ajusté à 2 ou 5.

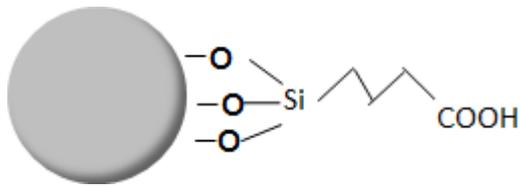
En tenant compte de l'ensemble de ces travaux préliminaires, nous avons choisi de fixer les conditions optimales suivantes : utilisation du couple PAH/PSS avec formation d'un film obtenu après 11 immersions de 30 min alternativement dans les solutions de PAH et PSS, préparation de solutions de polyélectrolytes à 5 g/L dans des solutions aqueuses contenant également du NaCl à 10^{-2} mol/L. Pas d'ajustement du pH des solutions de polyélectrolytes (ce qui mène à des solutions de pH 3,9 pour le PAH et de pH 4,8 pour le PSS). En revanche, le pH de la solution métallique est ajusté à 5 et non à pH 2 pour ne pas dissoudre la silice fonctionnalisée lors d'un couplage éventuel de procédés.

2) Adsorption de polluants métalliques par des particules modifiées chimiquement

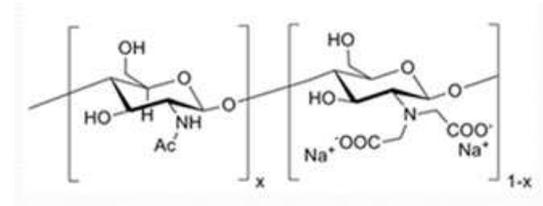
Les particules précédemment testées au sein de l'équipe sont des silices fumées colloïdales Aérosil 200 d'Evonik possédant une surface spécifique de 200 ± 25 m²/g déterminée par BET. Elles sont tantôt greffées au moyen de fonctions carboxyliques et notées SiO₂(COOH), tantôt encapsulées avec du chitosane (SiO₂-CS) ou avec du carboxyméthyl chitosane (SiO₂-CMCS) synthétisé par réaction entre du chitosane et du chlorure d'acide acétique (Figure 7). Les travaux réalisés précédemment (Singhon, 2012) ont montré que ces composés, en particulier les silices encapsulées par du carboxyméthyl chitosane, permettent d'adsorber des quantités importantes d'ions nickel (les capacités d'adsorption maximales de ces silices modifiées vis-à-vis d'ions nickel (II) sont de l'ordre de 210 mg/g).

En vue de compléter ce procédé, des travaux au sein de l'équipe ont consisté à utiliser les mêmes particules de silice modifiées pour adsorber des ions cuivre (II) puis à réaliser dans

un second temps la filtration des ions de cuivre persistants par une membrane d'ultrafiltration organique en polyéthersulfone. Ce traitement en deux étapes a permis d'obtenir des résultats encourageants et surtout l'étape de filtration a permis de traiter une proportion importante des métaux qui n'avaient pas pu être éliminés lors de l'adsorption par les silices modifiées (Escoda, 2013).



(a)



(b)

Figure 7 : (a) Fonctions carboxyliques greffées sur des particules de silice, (b) formule du carboxyméthyl chitosane.

Chapitre 2 :

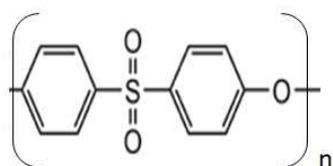
Matériels et méthodes

I) Modification chimique de la surface des membranes et des particules

1) Modification chimique des membranes

Les membranes utilisées dans cette thèse sont des membranes d'ultrafiltration en polyéthersulfone (PES) possédant un seuil de coupure de 10 kDa. Ce sont des membranes planes se présentant sous la forme de feuilles rectangulaires (Figure 1). Ces membranes sont fournies par la société Orelis (lot 1557). Elles possèdent une surface de 131,67 cm².

Avant de pouvoir être utilisées, ces membranes doivent être déconditionnées car elles sont initialement stockées dans la glycérine afin d'empêcher tout développement bactérien ou fongique. Nous avons mis au point un protocole de déconditionnement consistant à nettoyer les membranes : i) par immersion dans une solution de soude à 10⁻² mol.L⁻¹ pendant 2 heures, ii) par plusieurs rinçages dans de l'eau distillée, iii) par un rinçage final dans de l'eau ultrapure. La membrane ainsi déconditionnée est stockée dans l'eau ultrapure au réfrigérateur pendant une nuit. Elle peut alors être utilisée pour des opérations de filtration.



(a)



(b)

Figure 1 : Formule chimique de la polyéthersulfone (a) et aspect d'une membrane rectangulaire en polyéthersulfone (b).

Afin de modifier ces membranes organiques, nous avons utilisé deux méthodes : i) la technique de dépôt couche par couche dite layer-by-layer (LBL) qui permet d'assembler un film multicouches composé de polyelectrolytes de charge opposée, ii) la technique de polymérisation par voie plasma qui consiste à introduire un monomère dans un réacteur puis à générer sa polymérisation grâce à l'énergie apportée par le plasma ainsi créé dans l'enceinte.

1.a. Modification des membranes au moyen de la technique Layer-by Layer (LBL)

- Polyélectrolytes utilisés :

Afin de réaliser la fonctionnalisation de la membrane en PES par la méthode couche par couche (LBL), il convient de choisir des polyélectrolytes de charge opposée afin d'obtenir un film multicouches auto-assemblé mais aussi de choisir des polyélectrolytes pouvant permettre de chélater les cations métalliques que nous essaierons d'éliminer par la suite.

Des études préliminaires réalisées au sein de l'équipe Matériaux et Surfaces Fonctionnels (MSF) ont testé différents couples polycation (hydrochlorate de polyallylamine [PAH] ou polyéthylèneimine branchée [PEIb] ou chlorure de polydiallyldiméthylammonium [PDDA]) / polyanion (acide polyacrylique [PAA] ou polystyrène sulfonate de sodium [PSS]). Ces études ont montré que le couple le plus prometteur est celui qui associe PAH à PSS, c'est pourquoi nous concentrerons nos études principalement sur ce couple. L'utilisation de biopolymères anioniques comme des lignosulfonates que nous associerons au polycation PAH puis à un biopolymère cationique, le chitosane, sera évoquée en perspective. Les caractéristiques de ces polymères sont données dans le Tableau 1.

Les polyélectrolytes PAH et PSS sont préparés à une concentration de 5 g/L dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 10^{-2} mol/L. Ces solutions de polyélectrolytes seront utilisées sans ajustement de pH. Ainsi, le pH mesuré pour ces solutions est de 3,9 pour les solutions de PAH et 4,8 pour celles de PSS. En ce qui concerne l'association lignosulfonates/PAH, les solutions sont également réalisées à 5g/L dans une solution de chlorure de sodium à 10^{-2} mol/L sans ajustement de pH. Le pH des solutions de PAH est de 3,9 et celui des solutions de lignosulfonates est de 4,0. Pour l'association lignosulfonates/chitosane, les polyélectrolytes sont dissous dans une solution de NaCl à 10^{-2} mol.L⁻¹, ajustée à pH 3 afin de favoriser la dissolution du chitosane. La solution de lignosulfonates est à 5g/L par contre celle de chitosane est à 0,6g/L (déterminée par COT) car la dissolution du chitosane à des concentrations de l'ordre de 5g/L est très difficile.

Le PAH provient d'Alfa Aesar, le PSS d'Aldrich, et le NaCl de Fluka. Les lignosulfonates constituent un produit naturel issu du bois se présentant sous la forme de poudres fournies par Tembec Arbo MGLS. Le chitosane, issu de carapaces de crustacés (crevettes), provient de Sigma-Aldrich.

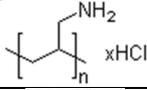
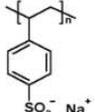
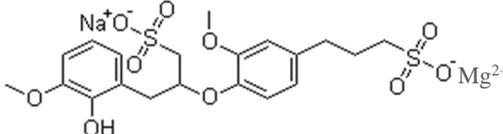
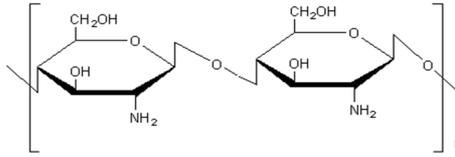
Polyélectrolytes utilisés	Formule générale	Masse moléculaire moyenne
PAH		120 kDa
PSS		70 kDa
Lignosulfonates		52 kDa
Chitosane		150 kDa (Degré déacétylation : 68-75%)

Tableau 1 : Description des polyélectrolytes (PE) utilisés.

- Dépôt couche par couche

La technique de préparation de films multicouches de polyélectrolytes a été décrite précédemment. Nous avons vu qu'elle permet de déposer des films par auto-assemblage à partir de polyélectrolytes de charge opposée. Dans le cas de cette étude, nous avons adopté le protocole suivant pour modifier chimiquement les membranes organiques en PES par ces films de polyélectrolytes :

- la membrane possédant une charge de surface légèrement négative, elle est tout d'abord immergée dans une solution aqueuse de polycation pendant une durée de 30 min,
- la membrane est alors brièvement rincée deux fois dans de l'eau déminéralisée,
- elle est ensuite immergée dans une solution aqueuse contenant le polyanion à nouveau pendant 30 min.

Ces étapes sont répétées jusqu'à obtenir le nombre de couches de polyélectrolytes souhaité. Lors de cette étude, nous avons préparé des films obtenus en réalisant 11 immersions successives dans les solutions de polyélectrolytes (on parlera de films composés de 11 couches). En effet, il est apparu dans des études précédentes réalisées au sein de l'équipe que la filtration des ions est moins efficace si le film de polyélectrolyte est moins épais (c'est-à-dire composé de moins de couches) tandis que le dépôt d'un plus grand nombre de couches engendre des

difficultés à nettoyer la membrane pour la réutiliser ultérieurement sans permettre un gain de rétention très important.

1.b. Modification chimique des membranes par polymérisation plasma

Les membranes organiques peuvent aussi être modifiées par un film polymère préparé par voie plasma à l'intérieur de réacteurs adaptés (Figure 2). En effet, le procédé de polymérisation plasma permet l'obtention de films (ultra)minces à partir d'une phase gazeuse contenant un monomère polymérisable. Les molécules du monomère sont activées et fragmentées sous l'action d'un champ électromagnétique. Les fragments activés, que sont les radicaux libres, peuvent se recombinaison pour former de façon aléatoire des espèces qui se déposent à la surface des substrats eux-mêmes activés et présentant des radicaux (Figure 3). Les liaisons interfaciales formées entre le film et le substrat sont à l'origine de l'adhésion des films. Dans notre cas, le monomère utilisé est l'allylamine (98%, Sigma Aldrich).

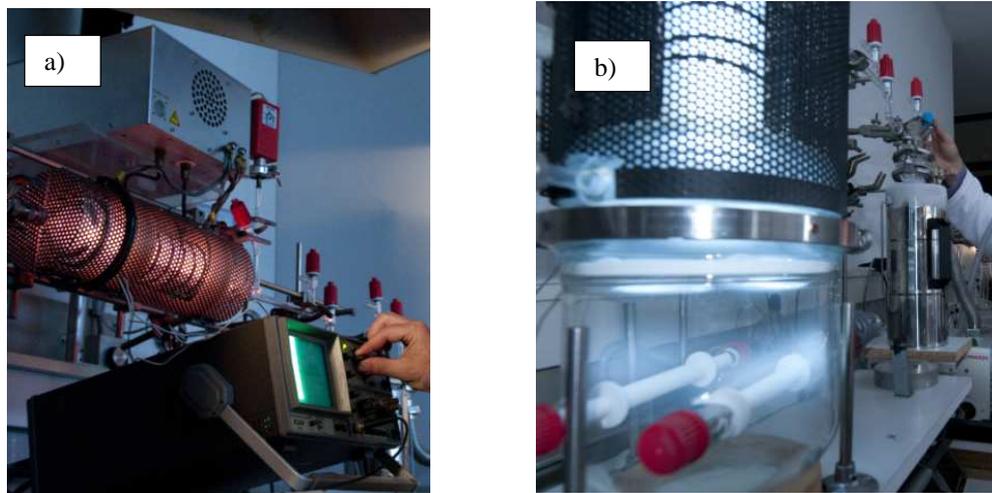


Figure 2: Exemples de réacteurs permettant de réaliser des dépôts par voie plasma (réacteurs de l'IS2M Mulhouse)

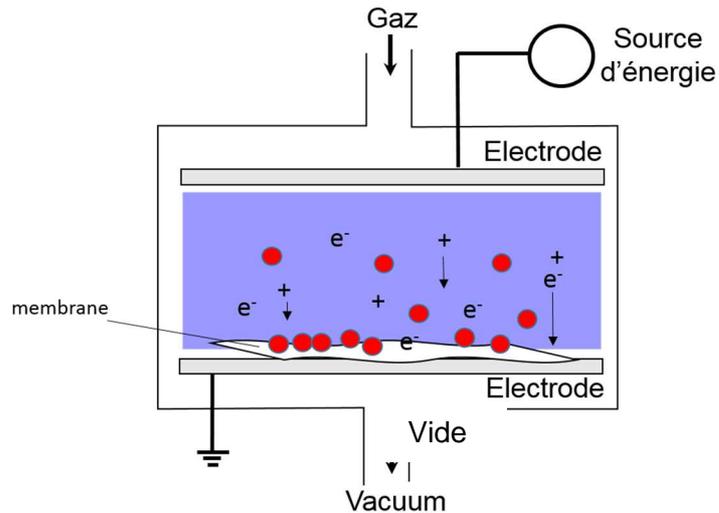


Figure 3: Principe de la polymérisation plasma.

Il existe deux modes de dépôt en voie plasma comme expliqué précédemment qui sont :

- le mode continu (les radio-fréquences sont délivrées de manière continue) qui conduit généralement à la formation de films polymères plasma fortement réticulés ;

- le mode pulsé (les radio-fréquences sont délivrées sous forme d'impulsions). Pour ce dernier type de mode, durant le temps t_{on} , les radio-fréquences alimentent les électrodes tandis qu'elles sont interrompues pendant le temps t_{off} . Ces deux paramètres définissent le cycle de marche du réacteur qui correspond au rapport $t_{on} / (t_{on} + t_{off})$ (Figure 4). Pendant la période t_{on} , il y a formation d'espèces actives puis lors de la période t_{off} ces espèces actives se recombinent entre elles ce qui permet ainsi au film de se former. En plus du cycle de marche, la puissance délivrée par le générateur est un paramètre important à prendre en compte lors du dépôt. La puissance et le cycle de marche gouvernent la cinétique de dépôt et la composition chimique du film. Par exemple, des conditions de puissance élevée, en mode continu, conduisent à la croissance rapide d'un film dont les propriétés chimiques ne sont pas contrôlées. Par contre, des conditions de faible puissance et de faible cycle de marche permettent de maîtriser la composition chimique de la surface, mais la vitesse de dépôt sera faible. Comme nous le verrons plus loin, la puissance, la fréquence, le cycle de marche et le temps de dépôt ont été modifiés d'une expérience à l'autre. En fonction des valeurs que nous avons choisi d'imposer pour ces différents paramètres, nous avons pu obtenir des films dont la composition est différente et dont l'épaisseur varie de 10 à 50 nm.

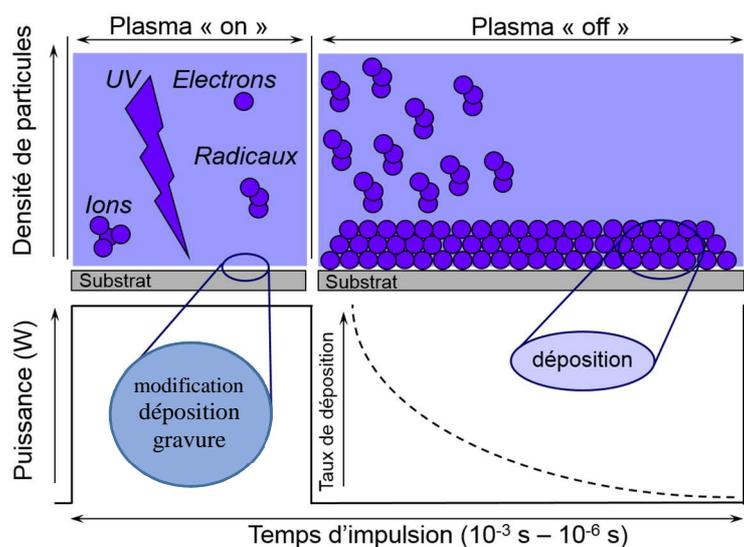


Figure 4 : Génération des fragments à l'instant t_{on} et le dépôt du film de polymères à l'instant t_{off}

2) Modification chimique des particules

2.a. Modification chimique des particules de silice par du carboxyméthyl-chitosane

Les particules de silice colloïdales que nous avons utilisées dans cette étude sont des particules de silice fumées Aérosil® 200 possédant une surface spécifique de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces particules de silice présentent des groupements de surface de type silanols permettant d'envisager une modification aisée de ces particules par des fonctions organiques. Ainsi, afin d'augmenter la capacité d'adsorption de ces silices vis-à-vis de cations métalliques, nous avons souhaité encapsuler ces silices par du carboxyméthyl-chitosane.

La première étape afin de réaliser cette encapsulation consiste à activer la silice en ajoutant une certaine quantité de silice Aerosil® dans de l'acide chlorhydrique à $1,1 \text{ mol/L}$. Ceci a pour effet de permettre l'ouverture des ponts siloxanes et d'augmenter le nombre de groupements silanols en surface. Cette suspension est alors agitée pendant une nuit, puis elle est filtrée, lavée avec de l'eau déminéralisée et séchée à l'étuve à 100°C . Les silices sont ensuite placées dans un dessiccateur jusqu'à utilisation. Notons que ces silices activées présentent une taille de l'ordre de 100 nm (Singhon, 2012).

La seconde étape consiste à préparer la solution de caboxyméthyl-chitosane (CM-CS, Figure 5). Pour cela il est d'abord nécessaire de synthétiser le caboxyméthyl-chitosane par réaction du chitosane avec l'acide chloroacétique en milieu basique en utilisant le protocole développé par Liang *et al.* (Liang, 2004). Le CM-CS, qui se présente sous forme de poudre, est

ensuite mis en solution (2g dans 100 mL) afin de préparer une solution à 2% en CM-CS. La solution est laissée sous agitation pendant 24h afin de s'assurer que tout le CM-CS soit dissous dans l'eau.

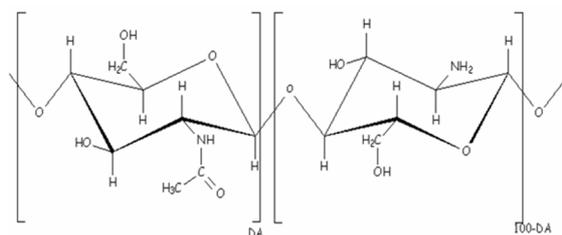


Figure 5 : Formule chimique du CM-CS

L'étape suivante est la mise en contact des silices Aerosil 200 avec la solution de CM-CS. Les proportions adoptées sont de 0,5 g de SiO₂ pour 100 mL de solution de CM-CS. Cette solution est ensuite laissée sous agitation pendant 24 heures. Le pH de la solution est alors ramené à pH 7. Afin de pouvoir séparer le solide (culot - SiO₂-CMCS) et le surnageant, nous centrifugeons la solution à 10 000 tours/min pendant 5 min. Puis, nous mesurons la conductivité de la solution de surnageant. Le culot est récupéré, rincé à l'eau distillée et centrifugé de nouveau. L'opération est répétée au moins trois fois. A la fin de la dernière étape de rinçage, nous vérifions que la conductivité du surnageant est toujours inférieure à 100 µS/cm afin de vérifier qu'il ne reste pas trop d'ions en solution ce qui signifie que le culot est propre.

Le solide obtenu est séché à l'étuve à 110°C pendant 24h. Une fois sec, le solide devient marron. Il est alors broyé afin d'obtenir une poudre très fine. Les silices Aerosil® 200 ainsi encapsulées par le carboxyméthyl-chitosane (SiO₂-CMCS, Figure 6) sont stockées dans un flacon et placées au dessiccateur jusqu'à utilisation.

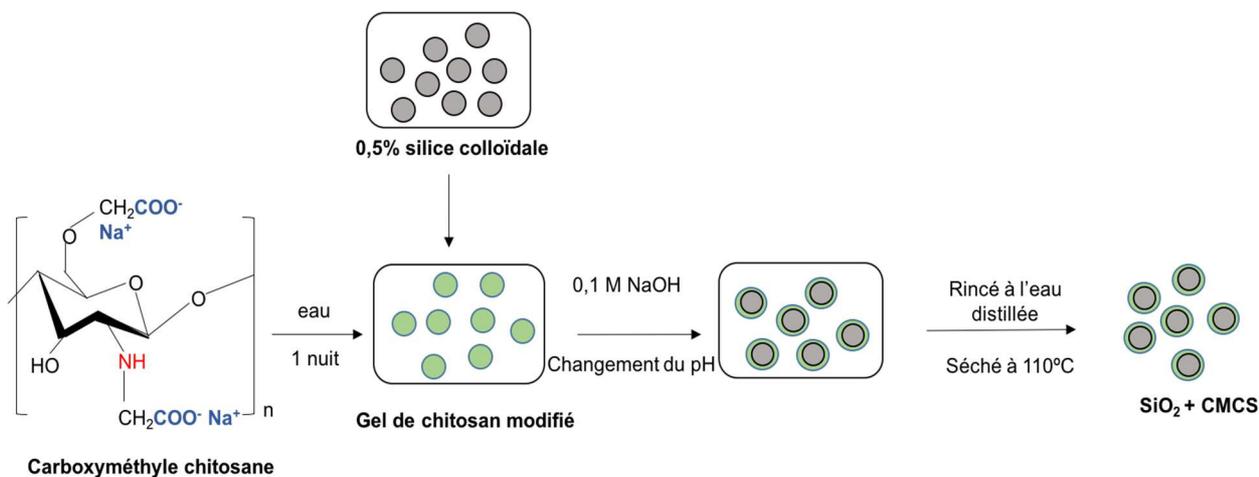


Figure 6 : Encapsulation des silices Aerosil® 200 avec du carboxyméthyl-chitosane.

2.b. Modification chimique des particules de silice par des cyclames

Nous avons également utilisé des silices mésoporeuses de type SBA-15 modifiées par des composés de type cyclames. Ces silices ont été préparées au sein de l'équipe d'Ahmad Mehdi (Institut Charles Gerhardt de Montpellier).

La première étape consiste à synthétiser la silice mésoporeuse contenant des chaînes de $(\text{CH}_2)_n\text{-Cl}$ utilisées pour attacher les groupements chélatants comme le cyclame. Dans ce but, le copolymère tribloc $(\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20})$ avec PEO = poly(éthylène oxyde) et PPO = poly(propylène oxyde) Pluronique P123 (4,0 g) est dissout dans 160 mL d'une solution aqueuse de HCl (pH=1,5). La solution claire obtenue est ajoutée à un mélange de 3-chloropropyltriméthoxysilane (0,84g ; 4.49mmol) et de tétraéthylorthosilice (TEOS) (8,41g ; 40,41mmol). Une agitation vigoureuse pendant 3 heures est effectuée à température ambiante jusqu'à l'apparition d'une solution transparente.

Cette solution est ensuite transférée dans un bain d'huile chaud à 60°C et du NaF (76,0 mg ; 1,80 mmol) est ajouté immédiatement pour provoquer la polycondensation. Un solide blanc apparaît en quelques minutes et la suspension obtenue est ensuite agitée pendant 2 jours à 60°C. La poudre blanche obtenue est filtrée et le tensioactif est sélectivement éliminé par extraction soxhlet à l'éthanol pendant 24 heures. Après séchage sous vide à 120°C pendant une nuit, 2,89 g (94%) de (matrice de silice)-Cl appelée Silice-Cl sont obtenus sous forme de poudre blanche.

La seconde étape consiste en l'immobilisation de groupements cyclame sur les silices mésoporeuses. Le processus utilise un mélange de 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (cyclame) (0,42 g ; 2,09 mmol) et de Silice-Cl (1,00 g ; 1,49 mmol) dissous dans 90 mL d'acétonitrile et de triéthylamine (1,1 g ; 10,9 mmol). Le mélange utilisé est chauffé à reflux (78°C) et agité pendant 2 jours. Le solide blanc est récupéré par filtration et lavé cinq fois avec du chloroforme chaud et trois fois avec de l'éthanol chaud pour éliminer l'excès de cyclame. Après séchage à 120°C sous vide pendant une nuit, 1,10 g (95%) de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des molécules de cyclame ($\text{SiO}_2\text{-CYCL}$) sont obtenues sous forme de poudre blanche.

II) Protocoles de filtration et d'adsorption des solutions de cations métalliques

1) Protocole de filtration membranaire

1.a. Description du dispositif de filtration membranaire

Le processus d'ultrafiltration membranaire est réalisé au moyen d'un module Rayflow (Orelis, France). La membrane rectangulaire en PES est placée sur la grille dans la cellule du module Rayflow comme montré sur la figure 7.

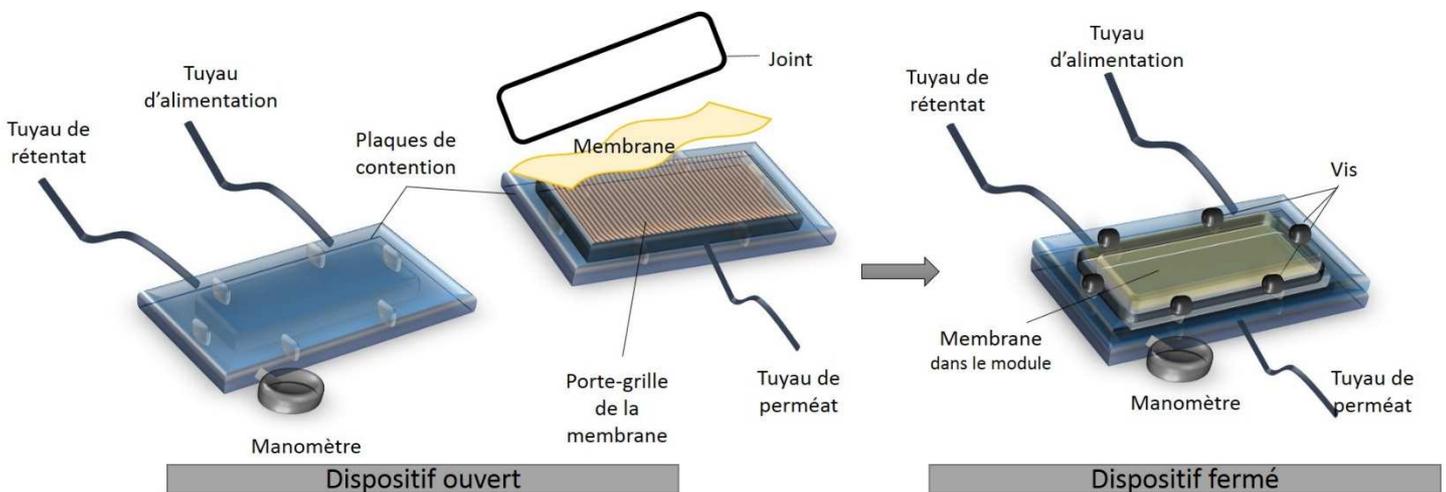


Figure 7 : Module Rayflow ouvert et fermé.

La solution à décontaminer est amenée à l'aide d'une pompe dont le débit peut être modifié. Le schéma de fonctionnement de ce module de filtration est donné figure 8.

Ainsi, la solution d'alimentation contenant des ions métalliques est aspirée à l'aide de la pompe et arrive tangentielle à la cellule de filtration qui contient la membrane fonctionnalisée. Puis, sous l'effet de la pression transmembranaire appliquée (réglable à l'aide d'une pince de Mohr), la solution peut passer à travers la membrane. La solution qui est filtrée est appelée perméat. Elle est récupérée dans un bécher afin d'être analysée ultérieurement. La solution qui n'est pas filtrée ou ne peut pas passer à travers la membrane, est appelée rétentat et retourne dans le bac d'alimentation pour être à nouveau filtrée. La solution d'alimentation (polluée) est préparée au laboratoire avec de l'eau déminéralisée et contient des ions nickel (II), cuivre (II) et zinc (II). Ces solutions sont préparées à partir de solides de chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), fourni par Fisher Scientific avec 98% de pureté, de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2,$

6H₂O) fourni par Sigma-Aldrich avec une pureté supérieure à 98% et de chlorure de zinc (ZnCl₂) fourni par Fluka avec également une pureté supérieure à 98% . Le pH de ces solutions métalliques est ajusté à pH 5 pour éviter les formations de précipités d'hydroxydes métalliques.

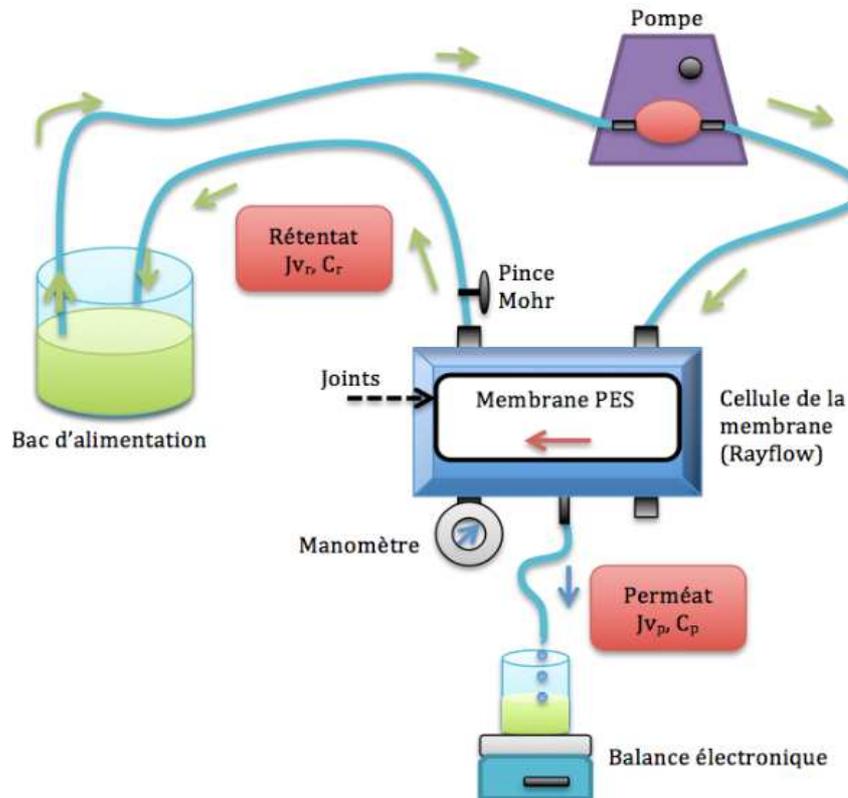


Figure 8 : Schéma de fonctionnement du module d'ultrafiltration membranaire.

Nous travaillons à un débit de circulation proche de 140 L.h⁻¹, ce qui donne une vitesse linéaire moyenne de 0,9 m.s⁻¹.

Un paramètre essentiel d'une opération de filtration membranaire est le flux de perméat. Pour le déterminer, il faut appliquer une pression transmembranaire comprise entre 0 et 2,5 bars (le module ne supportant pas une pression supérieure à 3 bars) et, pour chaque valeur de pression transmembranaire, collecter et peser la quantité de perméat ayant traversé la membrane durant un certain laps de temps. Il est important d'attendre que le flux soit stabilisé (il faut environ 20 minutes) avant de récupérer le perméat. Les perméats récupérés sont ensuite analysés par spectroscopie d'absorption atomique afin de déterminer la quantité d'ions métalliques (Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) qui a traversé la membrane.

Le flux de perméat est déterminé au moyen de la formule suivante :

$$J_v = \frac{m}{\rho \times S \times t} \quad (1)$$

avec m : masse de perméat (g), ρ : masse volumique de la solution (g.m^{-3}), S : surface de la membrane (m^2), t : temps (s), et J_v : flux de perméat des solutions (m.s^{-1}).

1.b. Mesure du flux à l'eau

Afin de caractériser la membrane, il est également utile de déterminer son flux à l'eau au moyen de la formule :

$$J_w = \frac{m}{\rho \times S \times t} \quad (2)$$

Par ailleurs, en traçant $J_w = f(\Delta P)$, nous obtenons L_p qui est la perméabilité de la membrane. En effet :

$$J_w = L_p \times \Delta P \quad (3)$$

avec J_w : flux à l'eau (m.s^{-1}), L_p : perméabilité de la membrane ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$), ΔP : pression transmembranaire appliquée (bars).

La perméabilité de la membrane est une donnée importante qui nous permet de comparer l'état de la membrane après différents traitements. Par exemple, lorsqu'une membrane est déconditionnée, nous déterminons son flux à l'eau ou sa perméabilité avant modification chimique (figure 9), puis nous mesurons à nouveau le flux ou la perméabilité une fois la membrane modifiée. Si la valeur du flux diminue, cela indique qu'une modification a été réalisée puisque la modification a provoqué une adsorption de polymère sur les parois des pores ce qui a engendré une diminution du diamètre des pores et donc la diminution de ce flux.

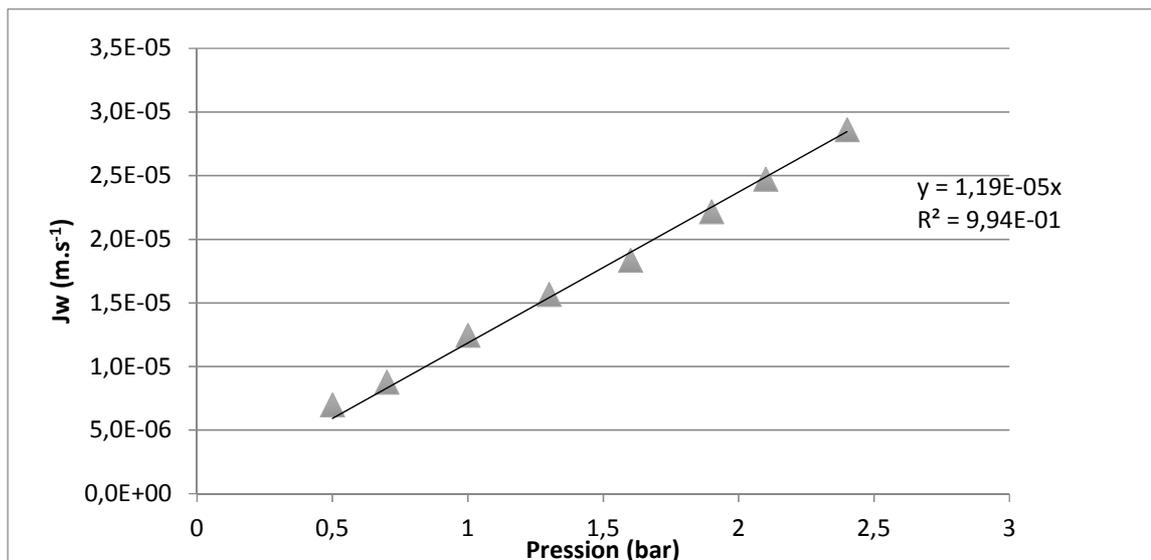


Figure 9 : Flux à l'eau de la membrane neuve initiale en fonction de la pression transmembranaire appliquée. $L_p = 1,2 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

1.c. Les différents modes d'écoulement

En matière de filtration membranaire, il existe 2 types d'écoulements :

- l'écoulement tangentiel (figure 10) : est l'écoulement utilisé lors de cette étude. Dans ce cas de figure, l'écoulement du fluide à filtrer est continu et tangentiel à la membrane. L'objectif de l'écoulement tangentiel est de limiter l'accumulation continue des espèces retenues sur la membrane en évitant ainsi les problèmes de colmatage ;

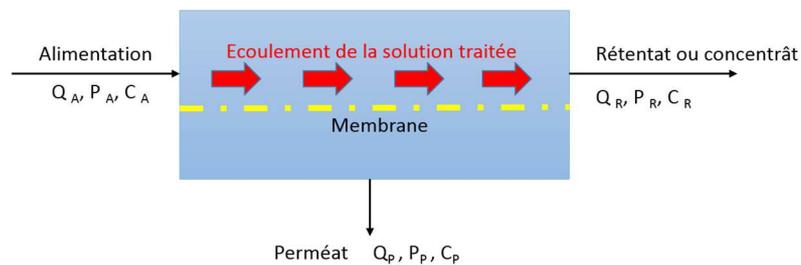


Figure 10 : Mode tangentiel d'écoulement de la solution

- l'écoulement frontal : la solution à traiter est amenée perpendiculairement à la membrane. L'inconvénient de ce mode d'écoulement est qu'il se produit une accumulation de matière au fur et à mesure de la filtration, ce qui diminue le débit de filtration.

1.d. Nettoyage des membranes

Après chaque filtration, la membrane est nettoyée avec une solution de soude à 10^{-2} mol/L pendant 30 minutes sans pression transmembranaire. Puis on utilise une pression transmembranaire de 2 bars pendant 15 minutes. Enfin la membrane est rincée plusieurs fois à l'eau distillée. La perméabilité de la membrane est alors mesurée ainsi que le pH du perméat et du rétentat afin de vérifier qu'il n'y a plus de soude sur la membrane.

2) Protocole d'adsorption des cations métalliques par les silices modifiées

Une fois réalisée la filtration de la solution contaminée au moyen de la membrane en PES modifiée, le perméat est recueilli puis mis en contact avec les composites fonctionnalisés (soit les silices colloïdales modifiées par le carboxyméthyl-chitosane soit les silices mésoporeuses modifiées par le cyclame). Ces adsorptions sont réalisées avec des quantités initiales en cations métalliques différentes et en utilisant des temps de mise en contact de 1h ou 24h.

Les composites immergés dans les solutions préalablement filtrées sont concentrés à 0,25% et 0,5% w/w (masse de composites / masse de solution filtrée). Après mise en contact pendant 1h ou 24h, les solutions sont centrifugées durant 10 min à 10 000 tours/min. Les solutions sont alors récupérées et analysées par spectroscopie d'absorption atomique. L'ensemble de ce protocole est schématisé figure 11.

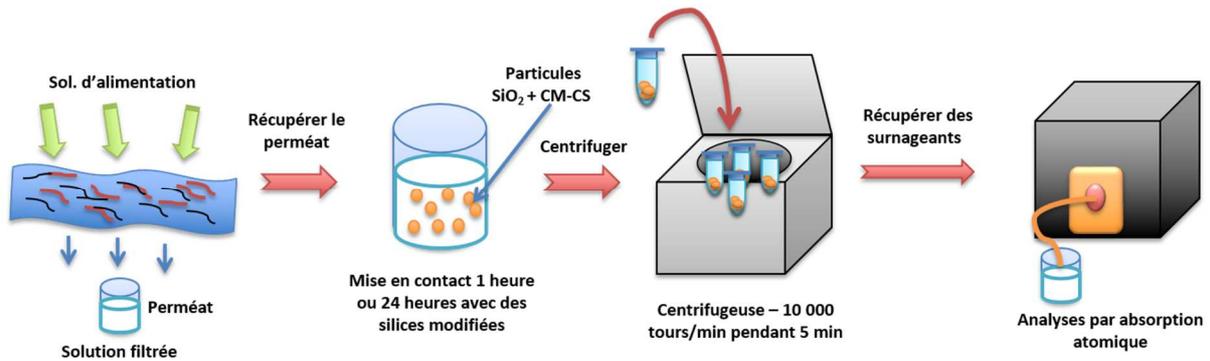


Figure 11 : Processus de la mise en contact de la solution de perméat et des particules de silices fonctionnalisées.

III) Techniques de caractérisation

1) Caractérisation des films polymères

1.a. Mesures de mouillabilité

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur les membranes modifiées afin de caractériser la mouillabilité de la surface des membranes, et en particulier afin de suivre la modification chimique de la membrane, immersion après immersion, dans les solutions de polyélectrolytes de charge opposée. En effet, la mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur (figure 12). Elle se mesure en utilisant la loi de Young-Duprey (4).

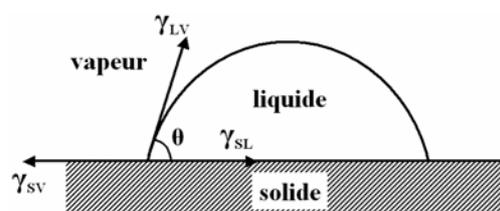


Figure 12 : Goutte de solution sur un substrat

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4)$$

Avec : γ_{SL} la tension interfaciale solide-liquide,
 γ_{SV} la tension interfaciale solide- vapeur
 γ_{LV} la tension interfaciale liquide-vapeur

Du point de vue expérimental, nous avons utilisé un appareil de mesure Dropsan de Itconcept (France) équipé d'une caméra CCD. Une goutte d'eau de 5 μL a été formée à l'extrémité d'une seringue puis mise en contact avec la surface de la membrane. Pour chaque membrane, au moins 5 gouttes ont été déposées sur la membrane à des emplacements différents. Les valeurs d'angle de contact données dans le manuscrit sont les valeurs moyennes issues de ces 5 mesures.

1.b. Analyse de carbone organique

Afin de déterminer la quantité de polyélectrolytes adsorbée par les membranes, nous avons mesuré les quantités de carbone présentes dans les solutions de polyélectrolytes avant et après immersion des membranes dans ces solutions. Ces mesures ont été réalisées au moyen d'un analyseur de carbone organique TOC-L de chez Shimadzu. Afin de réaliser ces analyses, et après calibrage de l'appareil au moyen de solutions standards, les solutions aqueuses étudiées sont chauffées jusqu'à 690°C dans un four en présence de dioxygène. Les composés organiques sont alors transformés en dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone généré est refroidi, séché puis détecté par un spectromètre infrarouge non dispersif (NDIR) ce qui permet d'obtenir au final les quantités de carbone présentes dans l'échantillon.

1.c. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée au cours de cette étude afin de montrer la bonne fonctionnalisation des membranes en PES par les films de polyélectrolyte. Ainsi, nous avons réalisé des spectres des membranes nues puis des membranes modifiées par les films polymères. Cette étude a été réalisée au moyen d'un spectromètre Vertex 70 de Brüker et de son module ATR Platinum (Réflexion Totale Atténuée).

1.d. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectrométrie de photoélectrons induits par des photons de rayons X (XPS) consiste à analyser en énergie cinétique les électrons issus de l'ionisation des éléments d'un solide

irradié par un faisceau monochromatique de rayons X. La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons et la connaissance de l'énergie d'irradiation $h\nu$ permet de remonter directement à l'énergie de liaison des électrons par la simple relation de conservation de l'énergie. Cette technique donne donc directement accès à la structure électronique des différents éléments constitutifs du matériau et ce sur une profondeur de quelques nm. Aussi, lors de notre étude, la spectroscopie XPS a été utilisée afin de déterminer la composition chimique du film de polymère plasma déposé à la surface de notre membrane.

Ces analyses ont été réalisées au moyen d'un spectromètre gamma SCIENTA SES 200-2 équipé d'une anode $K\alpha_{1,2}$ monochromatique (1486,6 eV) et d'un analyseur hémisphérique concentrique. Les électrons photo-émis sont collectés à un angle de départ de 90° du substrat, et la détection des électrons se fait au moyen du mode analyseur d'énergie. Le spectre général est enregistré à une énergie transmise de 500 eV, tandis que l'énergie transmise est fixée à 200 eV pour la réalisation des spectres haute résolution C1s, O1s et N1s. Le fit des pics des spectres XPS est réalisé au moyen du logiciel CASAXPS (en considérant les composantes selon un traitement mixte Gaussiennes-Lorentziennes (30%) et leur largeur à mi-hauteur (FWHM)). L'énergie de liaison de la composante CH_x dans la région C1s est fixée à 285,0 eV. La composition de la surface, donnée en % atomique, est déterminée par intégration de l'aire des pics pour chaque composante et en tenant compte du facteur de transmission du spectromètre, du libre parcours moyen et des facteurs de sensibilité selon Scofield de chaque atome (C1s : 1,00 ; O1s : 2,85 et F1s : 1,77).

1.e. Réflectométrie laser

Afin d'étudier la croissance *in situ* des films multicouches de polyélectrolytes, un montage avec un réflectomètre laser à angle fixe, a été réalisé au sein de l'équipe (Buron, 2006). En effet, l'adsorption de macromolécules à la surface d'un substrat induit une modification d'indice de réfraction du substrat, modification qui peut être détectée par réflectométrie laser. Afin d'étudier l'adsorption alternée de chaque polyélectrolyte, les solutions contenant ces polymères sont injectées dans la cellule en utilisant une valve à deux voies (Figure 13). Le signal, noté S, est alors enregistré. Avant de réaliser la première adsorption, une solution sans polyélectrolyte est injectée et génère un signal noté S_0 . La variation relative du signal réflectométrique $(S-S_0)/S_0$ est directement proportionnelle à la quantité de polymère adsorbée (notée Γ) par le substrat selon l'équation (5) :

$$\frac{(S-S_0)}{S_0} = A_S \Gamma \quad (5)$$

où A_S est le facteur de sensibilité qui dépend principalement des propriétés optiques du substrat. Dans le cas de films multicouches, il est possible de considérer que la quantité adsorbée mesurée par le signal réflectométrique est au minimum semi-quantitative (Kovacevic, 2002).

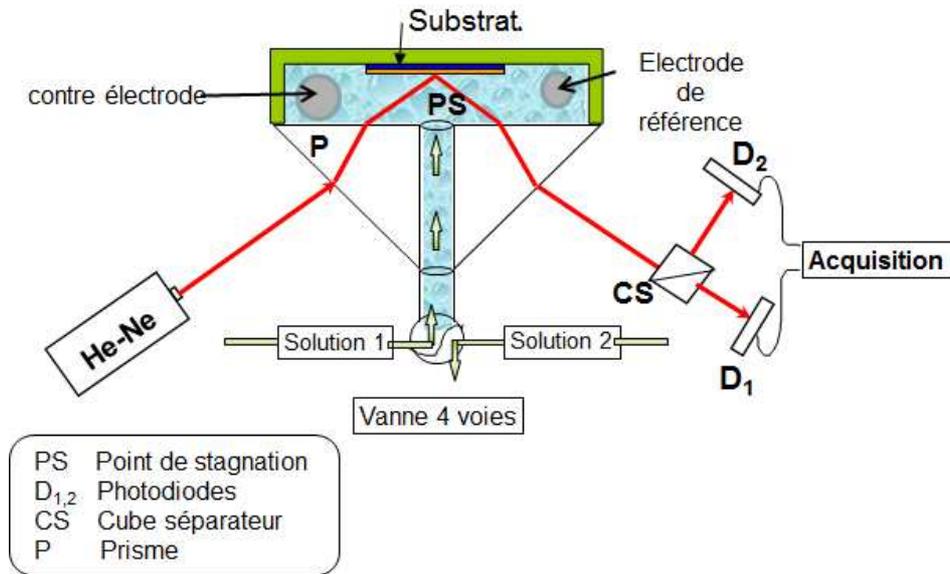


Figure 13 : Schéma de principe d'un réflectomètre laser.

Le substrat qui est utilisé au cours de ces mesures par réflectométrie est un wafer de silicium oxydé. Nous n'utilisons pas la membrane comme substrat car sa surface n'est pas réfléchissante. Les solutions de polyélectrolytes (PDDA, PAH, chitosane et lignosulfonates) sont concentrées à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ dans du NaCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.f. Microbalance à Quartz

Une autre technique est couramment utilisée dans le but d'étudier la croissance *in situ* des films multicouches de polyélectrolytes, il s'agit de la microbalance dissipative à cristal de quartz (ou QCM-D pour Quartz Crystal Microbalance with Dissipation monitoring). En effet, cette technique permet de mesurer la masse déposée sur un substrat à base de quartz grâce aux variations de fréquence du quartz générées par l'application d'une tension au système. Les variations de masse sur la surface sont liées directement aux variations de fréquence d'oscillation du quartz selon la relation de Sauerbrey :

$$\Delta f = \frac{-2 \times f^2 \times \Delta m}{A \sqrt{\rho \times \mu}} \quad (6)$$

Avec : Δm la variation de masse (g), Δf la variation de fréquence (Hz), f la fréquence de résonance (Hz), A la surface active du cristal de quartz (cm^2), ρ la masse volumique du quartz (g/cm^3) et μ le module de cisaillement du quartz (g/cm^2).

Comme l'indique cette relation, lorsque des assemblages de polyélectrolytes sont déposés sur le substrat, la valeur de la fréquence diminue. Il est alors possible d'utiliser ces variations de fréquence pour accéder à la quantité de polyélectrolytes déposée sur le substrat au cours du temps.

En pratique, un tuyau aspire une solution de polymère qui entre dans le module où se situe le quartz sur lequel le dépôt est effectué. Le liquide ressort ensuite du module par un autre tuyau et s'écoule dans un bécher de récupération. L'aspiration se fait grâce à une pompe péristaltique (Figure 14).

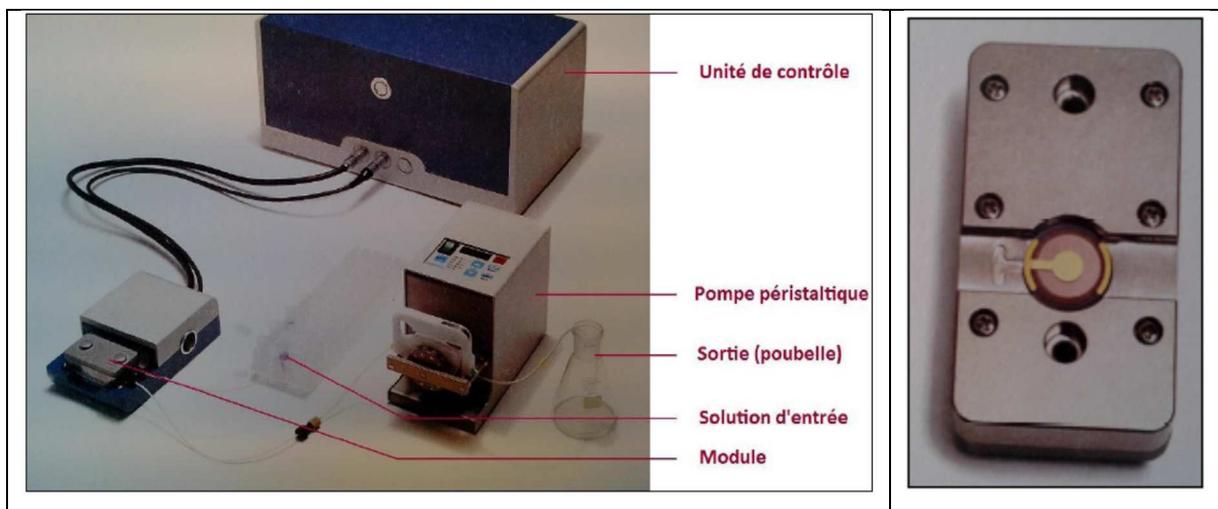


Figure 14 : Photographie du montage utilisé pour les expériences de microbalance à quartz (à gauche) et photographie d'un quartz inséré dans le module (à droite).

1.g. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une méthode utilisée pour cartographier les interactions entre une pointe fine et une surface. Lors de la réalisation d'une mesure AFM, une pointe fixée à l'extrémité d'un levier souple est amenée à proximité de la surface étudiée avant de balayer cette surface, en même temps qu'un faisceau laser est envoyé sur cette pointe et traduit en signal électrique les mouvements de la pointe de façon à obtenir au final la hauteur de chaque point de la surface topographiée (Figure 14). Dans notre cas, les membranes modifiées par des films plasma ont ainsi été étudiées et les mesures AFM ont permis de déterminer la rugosité des films polymères plasma.

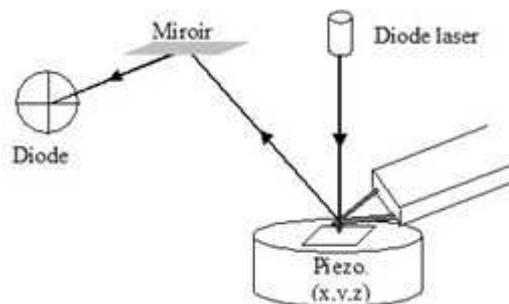


Figure 15 : Principe de la spectroscopie AFM.

2) Détermination des quantités de cations métalliques (par spectroscopie d'absorption atomique)

Après filtration, des prélèvements sont effectués dans les solutions de perméat. Si ces perméats sont très concentrés, il faut alors les diluer en utilisant de l'eau déminéralisée dont le pH est ajusté à 2 afin d'éviter la formation d'hydroxydes de nickel (II), cuivre (II) ou zinc (II). Les concentrations en ions métalliques sont ensuite mesurées au moyen d'un spectromètre d'absorption atomique SpectreAA50B Varian (figure 15) en utilisant comme flamme un mélange air/acétylène (ratio 4:1).



Figure 16 : Spectromètre d'absorption atomique.

Une fois l'absorbance des solutions mesurées par le spectromètre, la loi de Beer-Lambert permet d'accéder à la valeur des concentrations en cations métalliques :

$$\text{Abs} = \epsilon l C \quad (7)$$

Avec : Abs l'absorbance de la solution, ϵ le coefficient d'absorption molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), l le trajet optique en cm et C la concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les concentrations ainsi déterminées servent à calculer le taux de rétention (R) des cations métalliques par la membrane au moyen de la formule (8) :

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \times 100 \quad (8)$$

Avec : C_p la concentration des ions métalliques dans le perméat et C_0 la concentration des ions métalliques (Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}) dans la solution de départ (bac d'alimentation).

3) Obtention des isothermes d'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase aqueuse (ou gazeuse) vers la surface d'un adsorbant solide. Ce processus se déroule jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel est associée une concentration d'équilibre du soluté. La quantité de soluté adsorbée est liée à la concentration résiduelle. Ainsi, l'adsorption peut être définie comme un phénomène d'interface se manifestant entre un solide et un liquide (ou un gaz). En matière de traitement des eaux, l'adsorption est basée sur la capacité de certains matériaux, nommés adsorbants, à pouvoir capturer des substances dissoutes comme des molécules organiques ou des ions métalliques. La capacité de ces matériaux à adsorber des substances dissoutes constitue le critère majeur permettant de déterminer les performances des procédés d'adsorption. Il est donc important de mesurer les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant afin de tracer ensuite les isothermes d'adsorption du système à une température donnée et ainsi de bien le caractériser. La capacité d'adsorption correspond donc à la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant. Elle peut être exprimée par la relation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (9)$$

avec : q_e la quantité d'ions métalliques adsorbés par unité de masse (mg/g), C_0 la concentration initiale en ions métalliques (mg/L), C_e la concentration résiduelle en ions métalliques dans la solution à l'équilibre (mg/L), V le volume de la solution (L) et m la masse d'adsorbant (g).

Les expériences d'adsorption des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur les silices fonctionnalisées ont été réalisées à température ambiante. Pour tracer les isothermes d'adsorption, une série de solutions contenant ces ions métalliques à des concentrations comprises entre 10 et 1000 ppm a été préparée. Ces solutions sont préparées à pH 5, puis 25 mg d'adsorbant (silices fonctionnalisées SiO₂-CMCS ou SiO₂-CYCL) sont ajoutés à 10 mL de solutions ioniques de façon à obtenir une solution à 0,25% w/w d'adsorbant. Les solutions sont alors placées 24h sous agitation puis centrifugées. Le surnageant est alors récupéré, dilué et analysé par spectrométrie d'absorption atomique afin de déterminer la concentration résiduelle en ions métalliques dans les différentes solutions. Il convient ensuite de tracer l'évolution de la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration C_e , puis éventuellement de confronter les

expériences réalisées aux principaux modèles d'adsorption développés par Langmuir, Freundlich ou Temkin par exemple.

Chapitre 3 :

Elimination de métaux au moyen de membranes modifiées et de particules fonctionnalisées

I) Caractérisation des membranes

1) Caractérisation des membranes en polyéthersulfone

Les membranes utilisées lors de cette étude sont des membranes d'ultrafiltration en polyéthersulfone (PES) (Figure 1). Aussi, nous allons commencer par caractériser les propriétés intrinsèques de ces membranes, avant modification par un film polymère, au moyen de techniques d'analyses comme la spectroscopie infrarouge ou la mesure d'angle de contact.

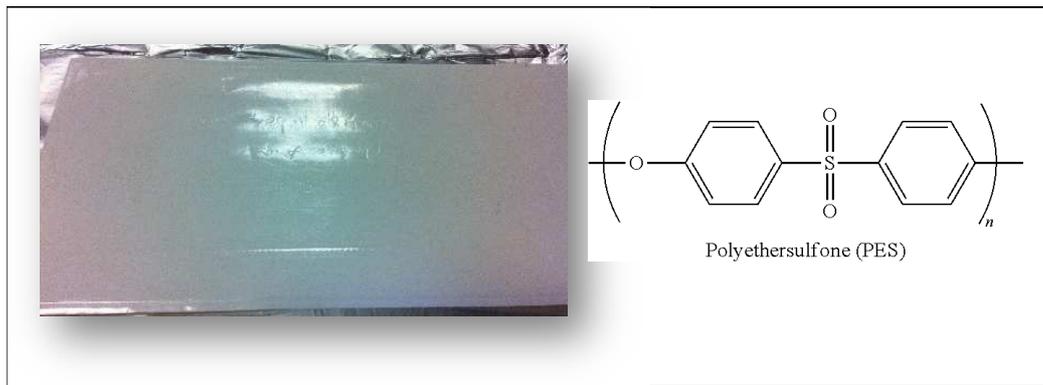


Figure 1 : Membrane en polyéthersulfone (PES) avec sa formule brute.

Tout d'abord, nous avons réalisé l'analyse des membranes en PES par **spectroscopie infrarouge** ATR. Le spectre obtenu, donnant la transmittance (%) en fonction du nombre d'ondes (cm^{-1}), est tracé Figure 2. Il apparaît sur ce spectre un certain nombre de bandes de vibration correspondant aux groupements naturellement présents dans un matériau en polyéthersulfone. Ainsi, la bande d'absorption comprise entre 1050 et 1100 cm^{-1} correspond aux groupements $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ de la PES ; la bande présente à 1250 cm^{-1} est caractéristique d'une fonction éther ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), les deux bandes aux alentours de 3000 cm^{-1} correspondent à l'élongation de liaisons $-\text{C}-\text{H}$; celle à 1750 cm^{-1} est due à des $-\text{CH}=\text{CH}-$, tandis que la bande à 750 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des liaisons $\text{C}-\text{C}$ ou $\text{C}-\text{H}$. Ces bandes sont caractéristiques d'une membrane en polyéthersulfone.

Ce spectre va nous servir par la suite de référence et de point de comparaison avec les spectres des membranes modifiées au moyen de films de polyélectrolytes.

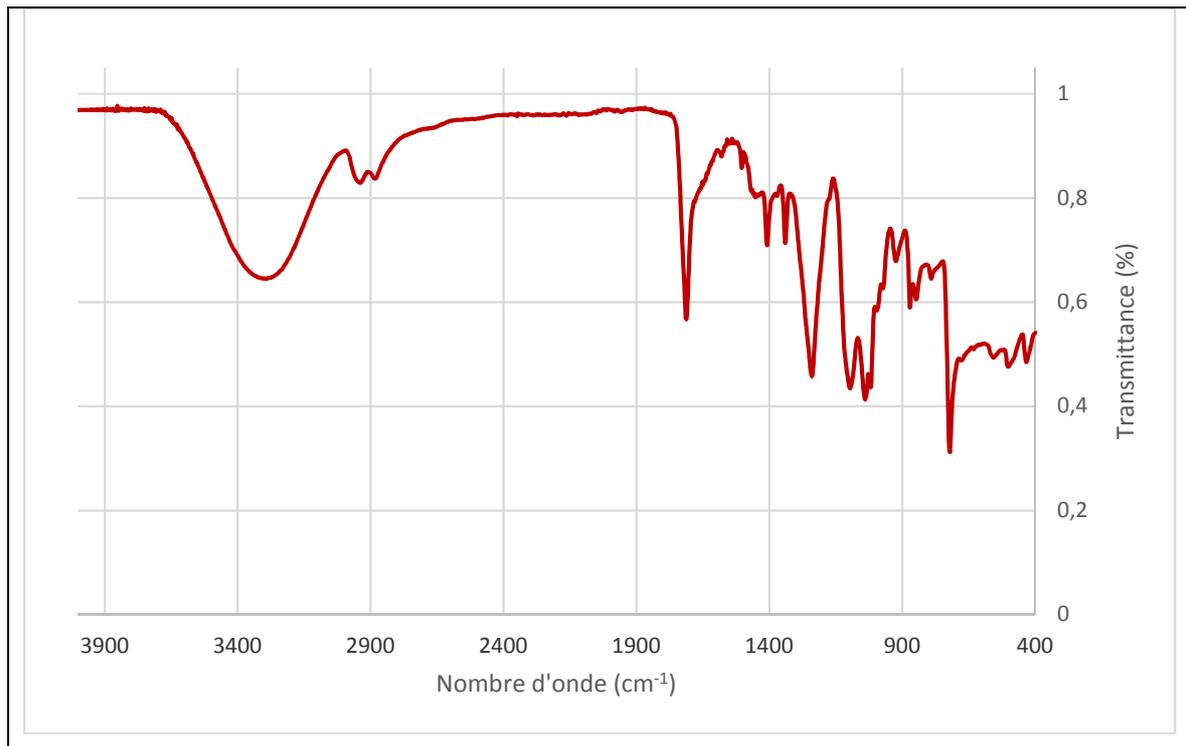


Figure 2 : Spectre infrarouge d'une membrane en PES.

Puis, nous avons réalisé des **mesures d'angle de contact** par dépôt de gouttes d'eau à la surface de membranes de PES non modifiées et il est apparu que ces membranes en PES sont assez hydrophiles puisque nous avons obtenu une valeur moyenne de l'angle de contact de 48°. Cette valeur sera ensuite comparée à celle obtenue après modification des membranes par les films polymères.

Enfin, une membrane en PES neuve et nettoyée a été insérée dans le module de filtration puis nous avons réalisé une **mesure de son flux à l'eau et de sa perméabilité initiale**. Le flux à l'eau de cette membrane (J_w) a été mesuré en fonction de la pression transmembranaire (ΔP) que nous avons fait varier de 0,3 à 2,4 bars (Figure 3), avant de déterminer la perméabilité de cette membrane grâce à la relation $J_w = L_p \times \Delta P$, détaillée au chapitre 2. Nous avons ainsi mesuré un flux à l'eau à 2 bars de $2,8 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, ce qui donne une perméabilité de $1,4 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Pour toute nouvelle membrane utilisée, la perméabilité est mesurée. Elle est généralement comprise entre $1,2 \cdot 10^{-5}.\text{bar}^{-1} \text{ m.s}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Les valeurs serviront de référence par la suite.

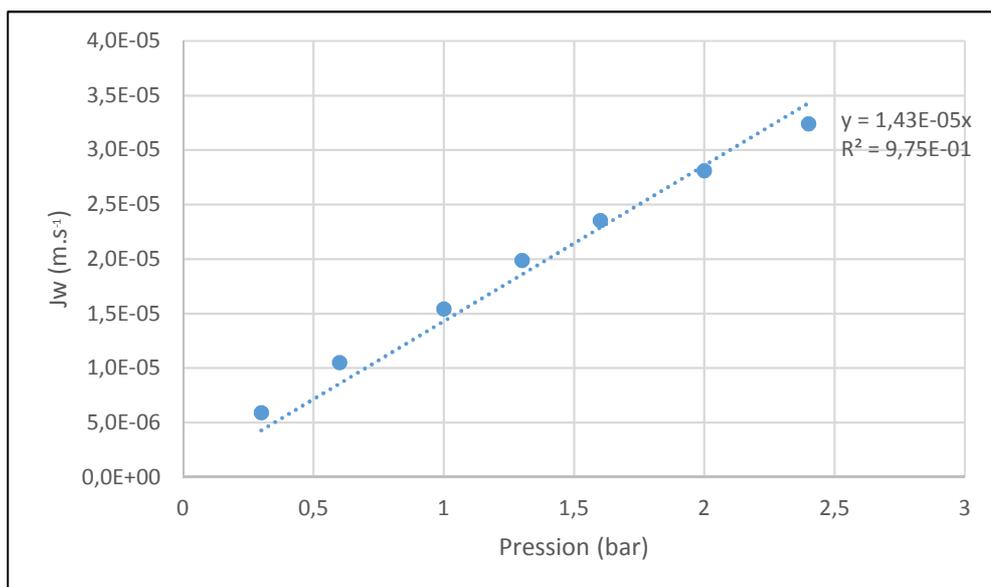


Figure 3 : Flux à l'eau d'une membrane en PES en fonction de la pression transmembranaire appliquée.

2) Caractérisation des membranes en polyéthersulfone modifiées par des films polymères

2.a. Mise en évidence de la modification des membranes par les films polymères :

Comme précédemment expliqué, nous avons choisi de modifier les membranes en polyéthersulfone par des films auto-assemblés de polyélectrolytes selon la technique dite couche par couche. Ainsi, nous avons réalisé des films par assemblage de couches successives de PAH et de PSS et nous avons réalisé des spectres infrarouge des membranes ainsi modifiées, en faisant cependant varier le nombre de couches de polyélectrolytes. Nous avons ainsi analysé des membranes modifiées par 5, 6, 11 ou 12 couches de polyélectrolytes, puis comparé les spectres de ces membranes modifiées à celui de la membrane en PES non modifiée, utilisé comme référence.

Logiquement, toutes les membranes fonctionnalisées par 5 à 12 couches de PAH et PSS laissent apparaître les mêmes bandes de vibrations à des nombres d'ondes très similaires, comme le montre la Figure 4. De plus, la membrane en PES nue possède sa propre signature, très distincte des spectres des membranes modifiées (en raison notamment de la diminution d'intensité des fonctions $-CH$ et $O=S=O$). Ceci permet d'affirmer sans ambiguïté que la modification des membranes par les films de polyélectrolytes est bien effective et donc que la spectroscopie infra-rouge peut être utilisée pour démontrer que la modification de la membrane en PES par des films multicouches de polyélectrolytes est bien réussie.

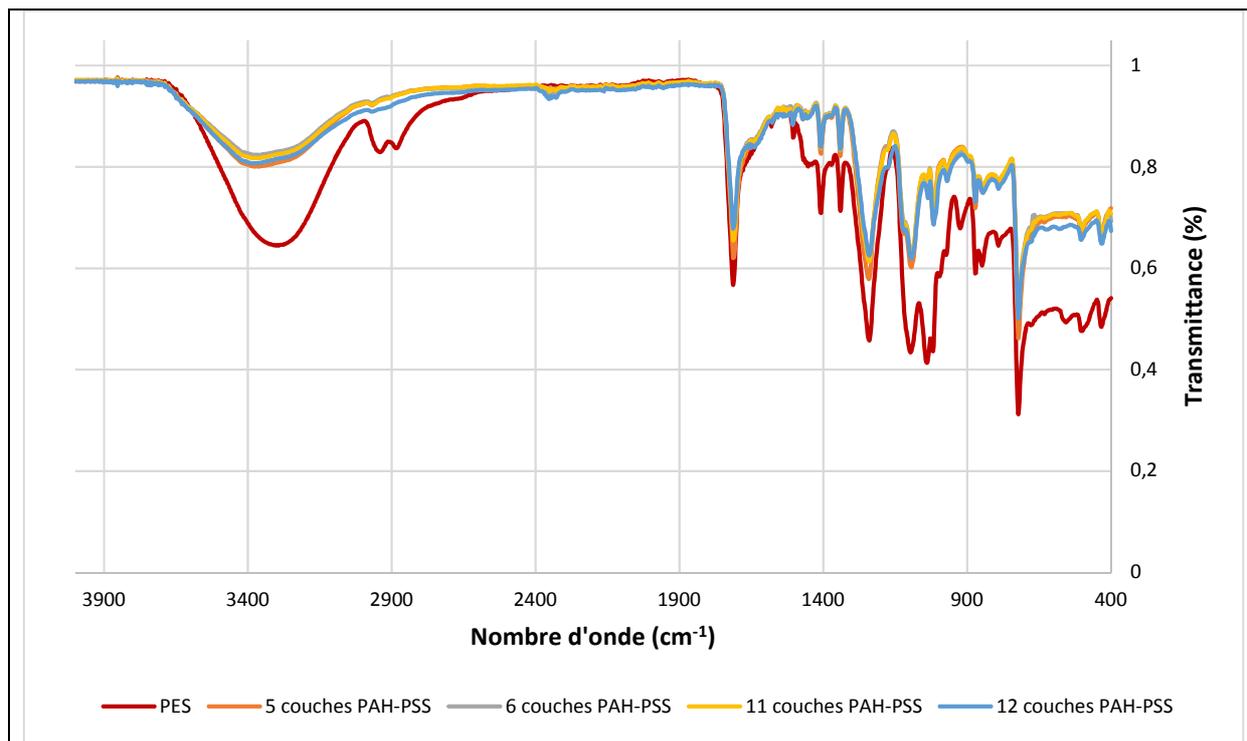


Figure 4 : Spectres infrarouge ATR des membranes de PES modifiées ou non.

2.b. Mouillabilité des membranes modifiées :

Nous avons également mesuré l'angle de contact des membranes modifiées et ce après chaque immersion, de 10 min, des membranes en PES dans l'un ou l'autre des polyélectrolytes (PAH et PSS, préparés à une concentration de 5 g.L^{-1} dans des solutions de NaCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la mouillabilité de la membrane au fur et à mesure de sa modification par les polyélectrolytes (Figure 5).

La membrane étant initialement chargée négativement, la première immersion est réalisée dans une solution du polycation PAH et se traduit par une augmentation de l'angle de contact de la surface (jusqu'à plus de 70°) démontrant ainsi une diminution de son hydrophilie. En revanche, après immersion dans une solution du polyanion PSS, la surface devient plus hydrophile en raison de la présence de fonctions sulfonates, et l'angle de contact diminue jusqu'à une valeur inférieure à 20° (Figure 5). De même, chaque immersion ultérieure de la membrane dans la solution de polycation mène à l'augmentation de l'angle de contact et chaque immersion dans la solution de polyanion mène à la diminution de celui-ci, ce qui montre que la modification de la membrane est effective. De plus, le fait que les valeurs de l'angle de contact oscillent entre des valeurs plus ou moins élevées après chaque immersion tend à indiquer que la croissance du film multicouche suit un régime de croissance linéaire, de sorte que le film

semble donner naissance à un millefeuilles composé de couches successives séparées et posées les unes sur les autres avec peu d'interpénétration des deux polyélectrolytes.

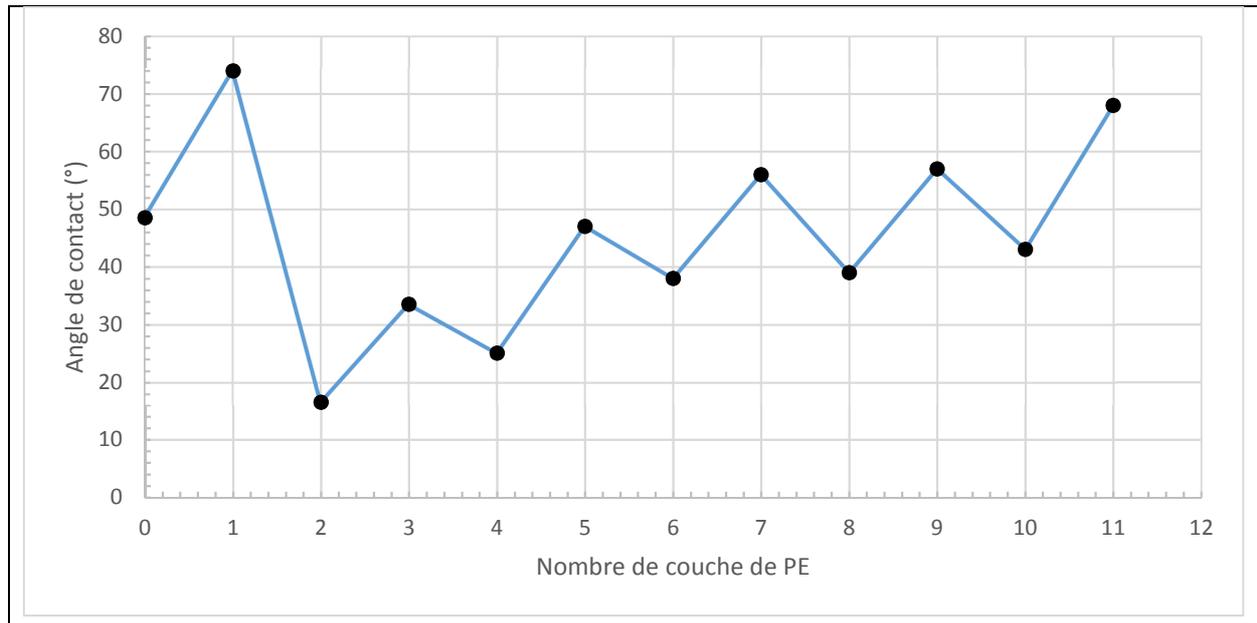


Figure 5 : Évolution de l'angle de contact de la membrane après chaque immersion dans une solution de polycation (PAH) ou de polyanion (PSS). La première immersion est réalisée dans une solution de polycation.

2.c. Quantité adsorbée de polyélectrolytes et stabilité de la membrane modifiée suite à une immersion dans l'eau ou à une expérience de filtration :

Nous avons ensuite cherché à analyser les propriétés de la membrane modifiée au moyen d'un analyseur de carbone (TOC). En particulier, nous avons voulu déterminer la quantité de polyélectrolytes adsorbée par la membrane lors de sa modification, mais aussi savoir si la membrane modifiée était stable dans l'eau (c'est-dire si les polyélectrolytes ne se désorbaient pas lors de l'immersion de la membrane modifiée dans l'eau), et si celle-ci était stable lors d'une expérience de filtration (c'est-dire si les polyélectrolytes ne se désorbaient pas lors d'une expérience de filtration à travers la membrane modifiée).

Pour cela, nous avons tout d'abord préparé des solutions de PAH et PSS à 5 g.L^{-1} dans une solution de NaCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'augmenter la force ionique des solutions de polyélectrolytes et d'obtenir la meilleure conformation possible pour le PE. Ces solutions ont été analysées et des concentrations en carbone total de 3150 mg.L^{-1} et 2314 mg.L^{-1} ont été déterminées pour les solutions initiales de PAH et PSS, respectivement (Tableau 1).

D'après les résultats du Tableau 1, il apparaît que le taux de carbone retrouvé dans la solution de stockage de la membrane nue (donc sans aucune modification) après 4 jours

d'immersion est de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Par conséquent, les polymères constitutifs de la membrane ne relarguent pas de carbone même après plusieurs jours d'immersion.

Nous avons alors immergé une membrane en PES durant 30 min dans la solution de PAH afin d'adsorber une première couche de PAH puis nous avons prélevé un échantillon de solution mère après homogénéisation afin de passer cet échantillon à la mesure TOC pour déterminer la quantité de PE adsorbée sur la surface. L'analyse par TOC a alors indiqué une concentration de 3143 mg.L^{-1} . Puis, après 2 rinçages de 30 s dans de l'eau distillée, la même membrane est immergée dans la solution de PSS pour réaliser une adsorption de PSS sur la même surface. L'analyse de la solution de PSS indique alors une concentration de 2095 mg.L^{-1} . Nous observons donc bien une diminution de la concentration des polyélectrolytes après chaque immersion.

De plus, ces analyses par TOC montrent que la concentration en PAH dans la solution initiale diminue très faiblement tandis que la concentration en PSS dans la solution initiale diminue plus fortement (-9,5%). Nous avons ensuite effectué les mêmes analyses mais après avoir déposé 10 et 11 couches de polyélectrolytes, de manière à déterminer les quantités adsorbées au cours de l'ensemble de la modification chimique de la membrane. Il apparaît que les concentrations finales en PAH et PSS sont de 2964 mg.L^{-1} et 2011 mg.L^{-1} , respectivement. La différence entre les concentrations en polyélectrolytes initiales et à l'issue de la modification chimique confirme que la modification de la membrane en PES est effective (les concentrations en PAH et PSS ont diminué de 5,9% et 13,1%) puisque la diminution de la quantité de carbone dans les solutions de PAH et de PSS est attribuée à l'adsorption sur la membrane d'une partie du PAH et du PSS présents dans les solutions.

Dans la mesure où la membrane est immergée dans 500 mL de chaque solution de polyélectrolytes et en considérant que la variation du volume est négligeable ($< 5\%$) ; la quantité de polyélectrolyte adsorbé peut être estimée à 151,5 mg de PSS et 93 mg de PAH. Il se fixe donc une plus grande quantité de PSS que de PAH d'après ces mesures de carbone organique. La cinétique d'adsorption est plus favorable pour l'adsorption du PSS que pour celle du PAH.

Par ailleurs, afin de déterminer si les polyélectrolytes ont tendance ou non à se désorber lors de l'immersion dans l'eau d'une membrane modifiée, nous avons stocké dans de l'eau distillée pendant quinze jours une membrane modifiée par 11 couches de PE. Après ces 15 jours, la concentration en carbone organique de cette eau est de seulement $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ (l'eau distillée a pour valeur $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ en carbone organique total), ce qui est dérisoire en comparaison des concentrations de carbone adsorbés en provenance des polyélectrolytes (303 mg.L^{-1} et 186 mg.L^{-1} de carbone organique venant du PSS et du PAH). Il n'y a donc pour ainsi dire pas de

désorption des polyélectrolytes de la membrane modifiée lors de son immersion dans l'eau. Par conséquent, la membrane modifiée peut être considérée comme stable en solution aqueuse une fois modifiée.

	Concentration de carbone en solution (mg.L⁻¹)	Commentaires
Stabilité de la membrane en PES :		
Eau distillée	< 0,5 mg.L ⁻¹	---
Eau distillée après immersion de la membrane non modifiée en PES pendant 4 jours	< 0,5 mg.L ⁻¹	Pas de carbone relargué par la membrane pendant l'immersion
Adsorption de polyélectrolytes à la surface d'une membrane en PES :		
Solution initiale de PAH	3150 ± 10 mg.L ⁻¹	---
Solution initiale de PSS	2314 ± 10 mg.L ⁻¹	---
Solution de PAH après dépôt d'une couche de PAH	3143 ± 10 mg.L ⁻¹	Faible adsorption de PAH sur la membrane
Solution de PSS après dépôt de 2 couches (dont 1 une de PSS)	2095 ± 10 mg.L ⁻¹	Adsorption de PSS sur la membrane
Solution de PSS après le dépôt de 10 couches	2011 ± 10 mg.L ⁻¹	Adsorption de PSS sur la membrane
Solution de PAH après le dépôt de 11 couches	2964 ± 10 mg.L ⁻¹	Adsorption de PAH sur la membrane
Stabilité de la membrane PES modifiée par 11 couches de PAH et PSS :		
Eau distillée	< 0,5 mg.L ⁻¹	---
Eau distillée après immersion de la membrane modifiée pendant 15 jours	1,4 mg.L ⁻¹	Très peu de PAH ou de PSS relargué par la membrane modifiée pendant l'immersion dans l'eau distillée

Tableau 1: Analyse de la concentration en carbone organique totale (TOC) des membranes avant et après modification chimique.

Enfin, nous avons analysé les solutions de perméat récupérées après filtration à travers les membranes modifiées. Ainsi, une membrane modifiée a été soumise à trois filtrations réparties sur 5 jours et les concentrations en carbone organique présent dans les perméats issus de ces filtrations ont été mesurées (Tableau 2). Les résultats obtenus montrent que la concentration en carbone organique total contenue dans ces trois solutions de perméat est

inférieure à 1 mg.L^{-1} , de même que la concentration en carbone dans un échantillon d'eau distillée. Il apparaît donc que les quantités de carbone organique, et donc de polyélectrolytes, relarguées dans l'eau sont très faibles, ce qui atteste du fait que les polyélectrolytes ne se désorbent pas de la membrane modifiée au cours de filtrations successives.

Echantillon	Concentration TOC (mg.L^{-1})
Blanc	$0,4 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$
Perméat jour 1	$0,8 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$
Perméat jour 3	$0,2 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$
Perméat jour 5	$0,8 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$

Tableau 2 : Analyse de la concentration en carbone organique total (TOC) des solutions de perméat récupérées après filtrations successives à travers une membrane modifiée.

2.d. Suivi de la croissance des films polymères sur les membranes en PES :

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'adsorption séquentielle des polyélectrolytes de PAH et PSS sur les membranes en PES, nous avons réalisé des mesures au moyen d'un réflectomètre laser puis au moyen d'une microbalance à quartz. En effet, ces deux techniques permettent de suivre *in situ* la masse déposée de polyélectrolytes et par la suite d'accéder à l'épaisseur du film formé sur un substrat.

- Réflectométrie laser :

En ce qui concerne les expériences de réflectométrie laser, nous avons fait circuler sur un substrat en silicium (il n'est pas possible de réaliser ces expériences directement sur une membrane de PES car elle ne peut réfléchir le signal) successivement des solutions de PAH et PSS (concentrées à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ dans une solution de NaCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Cette faible concentration en polyélectrolytes est nécessaire afin d'obtenir des signaux exploitables et afin d'empêcher de boucher les tuyaux où circulent les solutions de polymères. En mesurant la variation de l'intensité du faisceau laser avant l'injection des polymères (S_0) puis au cours de leur injection (S) et donc lors de la croissance du film, on accède à la quantité $\Delta S/S_0 = (S-S_0)/S_0$, quantité qui caractérise les variations du signal optique et qui peut être corrélée aux quantités de polymères adsorbées (Figure 6). Pour nos expériences, les films multicouches ont été construits :

- soit en utilisant des solutions de polyélectrolytes sans ajustement de pH (nous parlerons de pH naturel). Dans ce cas, le pH de la solution de PAH est de 3,9 alors que celui de la solution de PSS est de 4,8 ;

- soit en ajustant le pH des solutions de PAH et de PSS à pH 6, pH choisi pour jouer sur les charges des polyélectrolytes et notamment sur celle du PAH.

Après avoir laissé le faisceau se stabiliser pendant 300 s, ce qui permet également d'obtenir la valeur initiale de l'intensité du faisceau S_0 , la première injection de polyélectrolyte est réalisée (Figure 6). Sur cette figure, décrivant l'évolution du signal en fonction du temps, l'adsorption séquentielle de chaque polyélectrolyte se traduit par une marche, ce qui prouve que la croissance du film multicouches est bien en train de se dérouler à la surface du substrat, mais ce qui permet aussi d'obtenir des informations sur la manière dont croît le film polymère sur le substrat. Ainsi, nous pouvons remarquer que la quantité de polyélectrolytes adsorbés est légèrement plus importante dans le cas d'une adsorption réalisée à partir de solutions ajustées à pH 6 qu'à partir de solutions à pH naturel. Ceci s'explique par le fait que la quantité de charges positives le long de la chaîne du PAH est plus faible à pH 6 qu'à pH naturel (pH 3,9) puisque le pKa du PAH est de 8,8 (concernant le PSS, ce polyélectrolyte a un pKa si faible qu'il est considéré fort de sorte que le nombre de charges négatives le long de sa chaîne sera similaire à pH 6 et à son pH naturel de 4,8). En effet, la présence d'un plus faible nombre de charges diminue les interactions internes de répulsion au polymère ce qui se traduit à pH 6 par une conformation dite en pelote plutôt que par une conformation étendue. Or, cette conformation en pelote est plus favorable à l'adsorption du polymère et à l'obtention d'une épaisseur plus importante (Fleer, 1993) ce que confirme cette expérience.

Il est également possible de constater que le mode de croissance est linéaire puisque la variation de signal obtenue pour chaque bicouche est très proche de sorte que l'épaisseur de chaque bicouche est très voisine. Ce mode de croissance linéaire avait déjà été observé par l'équipe de Lavalley *et al.* (Lavalley, 2002) en utilisant la spectroscopie optique par guide d'onde (OWLS). Par ailleurs, nous avons réalisé ces expériences sur deux types de substrats : sur silicium et sur silicium oxydé (tous les deux modifiés par de la PES spin coatée avec une concentration en PES de 0,5% w/w) et nous avons pu constater que les résultats obtenus en termes de quantité de polyélectrolytes adsorbés sur les deux types de substrats étaient très proches.

Afin de faire une simulation du processus de filtration, nous avons fait circuler une solution contenant 50 ppm de sulfate de cuivre ajustée à pH 2 sur le substrat modifié par plusieurs couches de PE, une fois le film multicouches auto-assemblé. Dans la mesure où la

circulation de cette solution ne provoque pas de nette diminution du signal optique, cela signifie qu'il n'y a pas de désorption du film multicouches déposé auparavant.

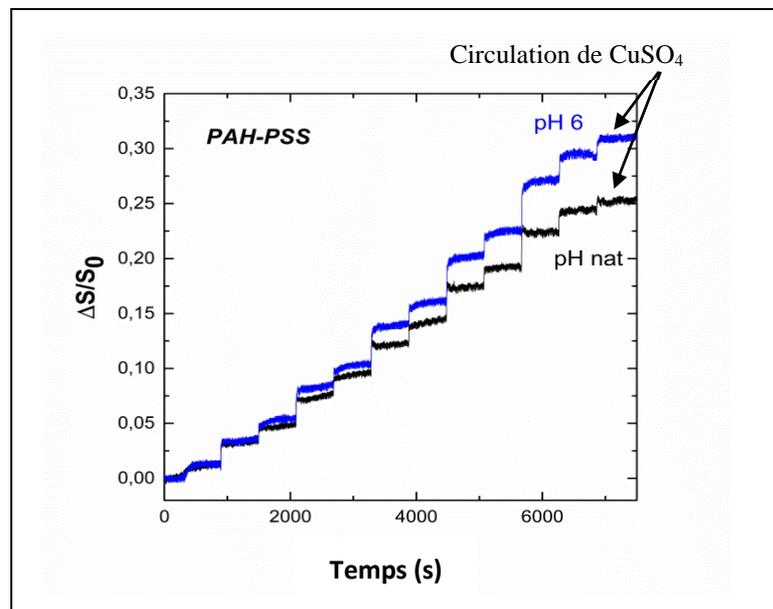


Figure 6 : Variations des signaux optiques mesurés pendant la formation du film multicouches PAH/PSS en fonction du temps (substrat : Si/PES, [polyélectrolytes] = 0,1 g.L⁻¹, [NaCl] = 10⁻² mol.L⁻¹. Influence de la circulation d'une solution de CuSO₄ (50 ppm, pH 2).

- *Microbalance à quartz :*

Nous avons ensuite voulu réaliser des expériences de microbalance à quartz (QCM) qui donnent accès à des informations proches de celles obtenues par réflectométrie laser. Toutefois, il n'existe pas de substrat pour microbalance à quartz, disponible commercialement, constitué par un quartz recouvert d'un film de polyéthersulfone. Aussi, nous avons choisi de prendre un substrat commercial consistant en un quartz recouvert d'une mince couche d'or, puis nous avons recouvert ce substrat d'une couche de PES d'une épaisseur voisine de 40 nm par spin-coating (après dissolution de la polyéthersulfone dans du dichlorométhane par immersion pendant 24 heures).

Nous avons alors pu réaliser ces expériences de microbalance à quartz en faisant circuler successivement des solutions de PAH et PSS concentrées à 5 g/L (au moyen d'une pompe péristaltique au flux de 190 μL/min) sur les quartz recouverts de PES. Ainsi, nous avons pu construire un film multicouches de PAH et PSS directement sur le substrat. Le pH des polyélectrolytes lors de l'assemblage du film polymère est, par ailleurs, soit ajusté à pH 6 soit laissé à pH naturel.

La Figure 7 montre la cinétique de formation des multicouches de polyélectrolytes durant l'adsorption des 11 couches de polycation et de polyanion. Plus précisément, elle nous montre l'évolution de la fréquence de vibration du quartz en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes, en sachant que la fréquence varie en fonction de l'opposé de la masse déposée de polyélectrolytes (si la masse déposée augmente, la fréquence diminue et inversement). Cette technique confirme toutes les tendances précédemment observées par réflectométrie laser. En effet, le mode de croissance apparaît de nouveau linéaire si on considère la variation de fréquence par bicouche déposée tandis que la fréquence reste stable lorsqu'on fait circuler une solution de Cu(II) à pH 2 (étape de rinçage) ce qui démontre la stabilité du film et son absence de désorption. Par ailleurs, l'épaisseur du film polymère final obtenu après 11 immersions a été calculée à partir de ces variations de fréquence et mesurée par profilométrie. Ces mesures sont concordantes et donnent une épaisseur de 35 +/- 5 nm.

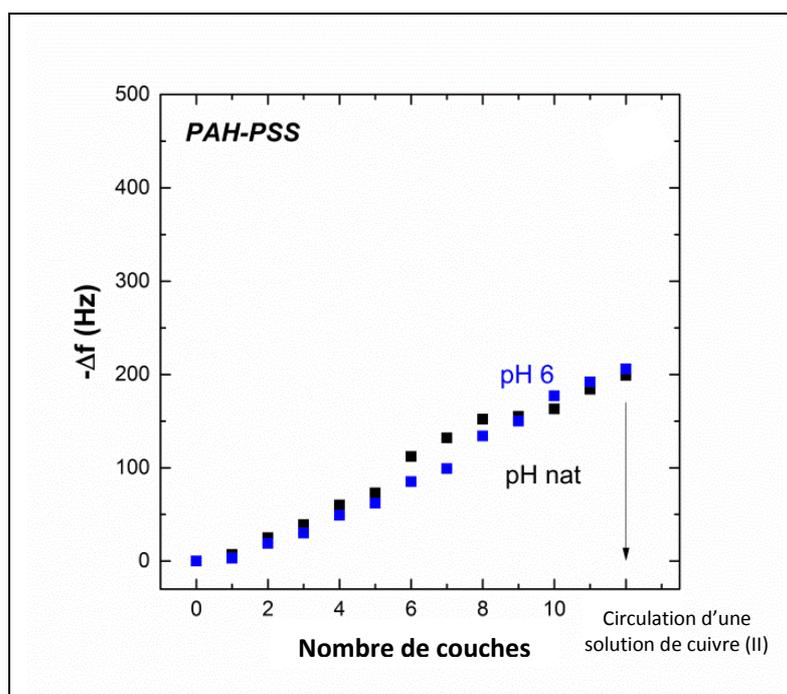


Figure 7 : Evolution de la fréquence du quartz en fonction du nombre de couches de polyélectrolyte ($[PAH] = [PSS] = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCl] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

II) Filtration de solutions contaminées au moyen de membranes modifiées par des films polymères

1) Filtration de solutions contenant un cation métallique

1.a. Détermination de l'efficacité des membranes modifiées pour la rétention d'ions dans des solutions monométalliques

Dans un premier temps, nous allons utiliser les membranes organiques en PES modifiées par des films polymères de PAH/PSS (11 couches de polyélectrolytes, assemblage à pH naturel, immersion de 30 min dans les solutions de polyélectrolytes) pour essayer de décontaminer des solutions aqueuses contenant un seul type de cation métallique (Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}).

Pour cela, des solutions de Cu(II), Ni(II) et Zn(II) (avec un contre-ion identique dans chaque cas, le chlorure) sont préparées à des concentrations comprises entre 50 ppm et 1200 ppm. Cependant, il est important de souligner que dans le traitement des eaux, les solutions contaminées par des métaux lourds dépassent rarement une concentration de 50 ppm de sorte que les tests de décontamination que nous avons réalisés peuvent être considérés comme très exigeants. Il faut également préciser que nous avons choisi de travailler à de très hautes concentrations afin de pouvoir déterminer la limite de performance de nos procédés et d'être dans une gamme de concentration où ces procédés commencent à être mis en difficulté et où des différences apparaissent en fonction des conditions opératoires. L'efficacité de cette décontamination sera estimée à travers la valeur du taux de rétention noté R (défini au Chapitre 2). Par ailleurs, les solutions métalliques sont ajustées à pH 5 afin d'éviter la précipitation des cations sous forme d'hydroxydes métalliques. Par ailleurs, ces manipulations ne sont pas réalisées à pH 2 (comme d'autres expériences réalisées auparavant) afin d'éviter la dissolution du chitosane.

Ainsi, il apparaît sur la Figure 8 que les membranes en PES modifiées par des films de PAH/PSS permettent une très bonne rétention des cations métalliques aux concentrations les plus faibles testées puisque des taux de rétentions supérieurs à 90% sont obtenus aussi bien pour les ions Cu(II) que pour les ions Ni(II) ou Zn(II). Logiquement, quand la concentration en cations métalliques dans la solution initiale est plus importante, les taux de rétention diminuent pour passer, dans le cas des ions Zn(II) par exemple, de 98% à 50 ppm à 85% à 400 ppm, 77% à 800 ppm et 63% à 1200 ppm. Dans le cas des ions Cu(II) et Ni(II), les tendances sont similaires, aux incertitudes près sur les taux de rétention, incertitudes que nous évaluons à +/- 5 %.

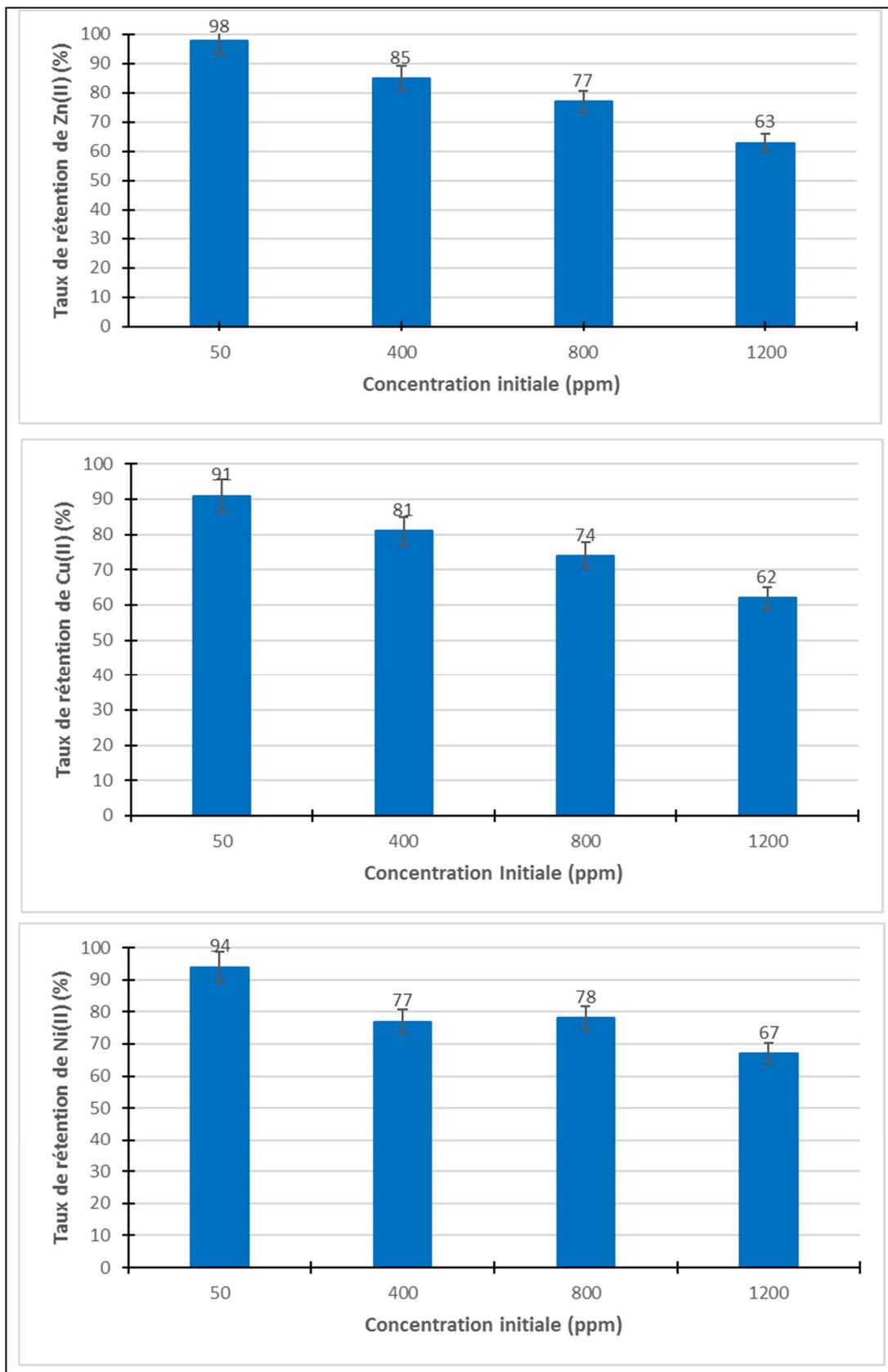


Figure 8 : Taux de rétention des ions Zn(II), Cu(II) et Ni(II) en fonction de la concentration initiale en cations métalliques à travers des membranes modifiées par un film PAH/PSS.

Par conséquent, il semble que la filtration des solutions monométalliques au travers des membranes modifiées par les films PAH/PSS autorise une bonne élimination des cations en solution, en particulier à des concentrations en ions métalliques faibles (50 ppm). Le taux de rétention diminue logiquement quand la concentration initiale en cations augmente, mais ces premiers résultats sont cependant prometteurs. En effet, si on utilise ces résultats pour estimer la quantité de cations retenus par la membrane, on s'aperçoit que la membrane modifiée parvient à retenir jusqu'à près de 800 ppm de cations métalliques (67% de 1200 ppm pour les cations Ni(II)). Par comparaison, la membrane en PES non modifiée par des polymères n'est pas capable d'éliminer plus de 5% des métaux lourds et ce pour n'importe lequel des ions testés et pour toutes les concentrations utilisées.

Une autre manière de regarder ces résultats consiste à déterminer (Tableau 3) et à tracer (Figure 9) l'évolution de la concentration en ions retenus (qui est la concentration initiale C_0 à laquelle on retire la concentration restante dans le perméat C_p , soit : $C_0 - C_p$) en fonction de la concentration résiduelle de la solution d'ions métalliques (qui correspond aux ions non éliminés par la filtration à travers la membrane modifiée). Ainsi, la Figure 9 montre que l'augmentation de la concentration résiduelle se traduit d'abord par une augmentation de la concentration en ions retenus, puis à mesure que la concentration résiduelle augmente, la concentration en ions retenus tend progressivement vers un plateau, ce qui traduit le fait que les sites potentiellement complexants du film polymère tendent à être saturés. Il est cependant intéressant de constater que les concentrations d'ions métalliques retenus sont très importantes puisqu'il est possible de retenir jusqu'à 800 ppm d'ions Ni(II) et plus de 700 ppm de Cu(II) et de Zn(II), ce qui est considérable.

Conc. Initiale Réelle C_0 (ppm)	Conc. Résiduelle C_P (ppm)	Conc. Retenue $C_0 - C_P$ (ppm)
Ni(II)		
42	2	40
348	80	268
677	149	528
1189	392	797
Cu(II)		
45	4	41
374	71	303
649	169	480
1126	427	699
Zn(II)		
84	2	82
406	61	345
787	181	606
1155	427	728

Tableau 3 : Concentration résiduelle et retenue en ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) pour différentes concentrations initiales en solutions monométalliques (TMP = 2 bars).

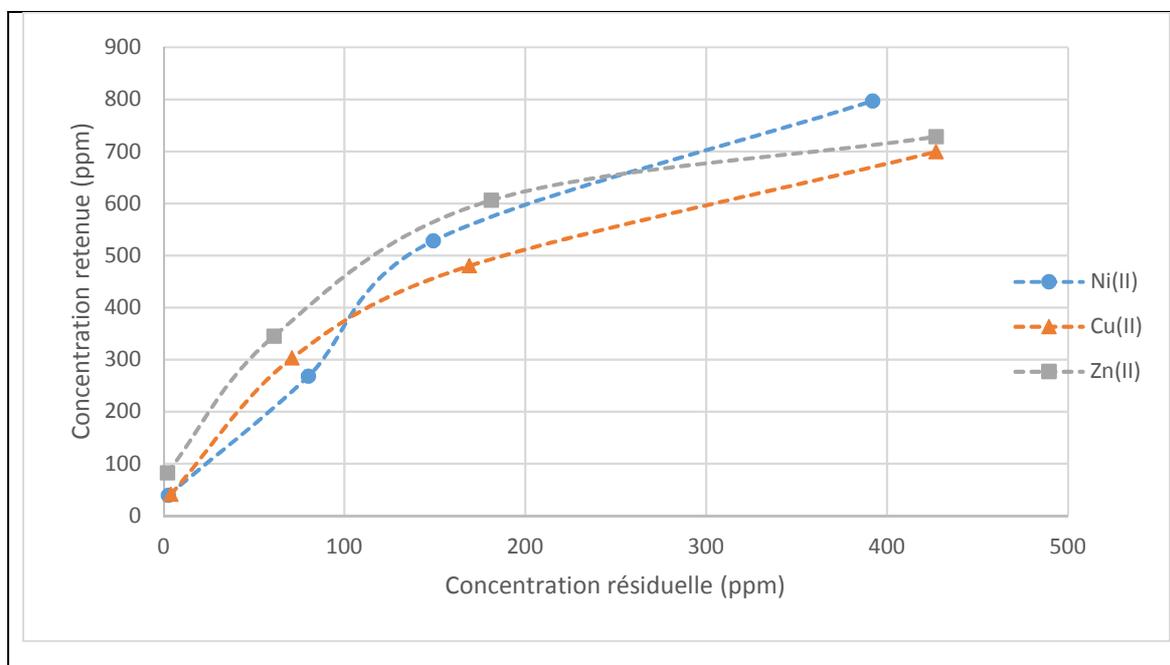


Figure 9 : Evolution de la concentration retenue d'ions métalliques en fonction de la concentration résiduelle (TMP = 2 bars).

1.b. Mécanismes à l'origine de la rétention des ions

Les mécanismes impliqués dans la rétention des cations métalliques par les membranes modifiées sont certainement multiples. En particulier, trois effets semblent devoir jouer des rôles importants dans la rétention des ions :

- i) l'effet électrostatique dû à la présence de nombreuses charges (cations métalliques, groupements de surface de la membrane, polyélectrolytes dans le film polymère, contre-ions),
- ii) l'effet stérique dû à la faible taille des pores (en particulier après fixation du film polymère sur les parois des pores de la membrane),
- iii) l'effet de chélation dû aux groupements fonctionnels du film polymère.

En ce qui concerne l'effet électrostatique, il existe des interactions de répulsion entre les cations métalliques et le film polymère dans la mesure où la dernière couche de ce film est une couche de polycation ce qui génère un excès de charges positives à la surface du film. En effet, il a été montré lors de travaux précédents au sein de l'équipe, au moyen de mesures de potentiel d'écoulement tangentiel et transversal, que la modification d'une membrane en PES par un film PAH/PSS génère à la fois une modification de la charge de la surface de la membrane mais aussi une modification de la charge des parois des pores (A.N. Dirieh Egueh, 2010). Toutefois, si la modification de la membrane par le film polymère s'effectue à la fois dans les pores et à la surface de la membrane, nous pensons que les interactions répulsives à l'entrée du pore jouent un rôle crucial. Ainsi, le film polymère positif déposé à l'entrée des pores aura tendance à repousser les cations métalliques et à les empêcher de traverser la membrane modifiée ce qui se traduit par une décontamination de la solution. Par ailleurs, il a aussi été montré, dans une étude antérieure, que le taux de rétention varie en fonction du pH des solutions métalliques de sorte que ce taux de rétention va également dépendre des interactions électrostatiques puisque les interactions électrostatiques seront plus ou moins fortes en fonction du degré de protonation des polyélectrolytes qui lui-même varie en fonction du pH. Plus précisément, pour un pH plus acide, le taux de protonation des fonctions amines du PAA est plus important de sorte que les interactions répulsives entre PAA et cations métalliques augmentent générant ainsi une augmentation du taux de rétention (Magenet, 2012).

En ce qui concerne l'effet stérique, il est clair que les pores des membranes en PES utilisées sont assez larges pour laisser passer des cations métalliques, raison pour laquelle une membrane non modifiée laisse pratiquement passer tous les ions. La modification de la membrane par le film polymère va réduire la taille de ces pores puisque le film polymère se dépose notamment sur les parois des pores, obstruant donc en partie ces pores. Cela peut être

démontré en mesurant la perméabilité de la membrane avant et après modification chimique. Ainsi, sous l'effet d'une pression transmembranaire de l'ordre de 1 à 2 bars, nous avons obtenu pour les différentes membranes non modifiées des flux de perméat de l'ordre de 10^{-5} m.s⁻¹ alors que pour des membranes modifiées par un film de PAH/PSS les flux de perméat diminuent d'un facteur 10 puisqu'ils sont de l'ordre de 10^{-6} m.s⁻¹. Cette baisse de perméabilité est une preuve de la bonne fonctionnalisation des parois des pores de la membrane, elle génère alors une augmentation de la rétention des ions métalliques comme montré lors d'une étude précédente dans notre équipe (Magenet, 2012) mais aussi par une étude de Meier-Haack *et al.* dans laquelle était étudiée la baisse de perméabilité lors de l'adsorption d'une couche de poly(acide acrylique) sur des membranes d'ultrafiltration (Meier-Haack, 2003).

En ce qui concerne l'influence de la chélation, il est clair que la présence dans le film polymère adsorbé sur la membrane des fonctions sulfonates de la PSS et surtout des fonctions amines du PAH va induire la complexation des cations métalliques par ces fonctions chélatantes. Les cations métalliques ainsi chélatés par le film polymère seront retenus et donc éliminés de la solution. Cet effet de complexation a été largement démontré par ailleurs, notamment dans les travaux de Sheng *et al.* qui ont montré qu'un film polymère multicouche formé par dépôts successifs de poly[(*N,N'*-dicarboxyméthyl) allylamine] et de poly(allylamine) est capable de chélater un très grand nombre de cations Cu(II), en particulier à faible pH grâce à la présence de fonctions amines et carboxy dans le film polymère (Sheng, 2014). D'autres travaux concernant la complexation d'ions métalliques par des polyélectrolytes adsorbés sur une membrane ont été réalisés par Besbouse *et al.* (Besbousse, 2008). Ces travaux ont montré qu'un film polymère composé de poly(vinyle alcool) et de polyéthylèneimine permet d'adsorber, par complexation, d'importantes quantités d'ions métalliques, à savoir : 0,729 mmol.g⁻¹ d'ions Pb(II), 0,692 mmol.g⁻¹ d'ions Cu(II) et 0,525 mmol.g⁻¹ d'ions Cd(II).

L'ensemble de ces trois effets (interactions électrostatiques, effets stériques, complexation) agissent simultanément, il est alors difficile de déterminer la contribution de chacun de ces effets. La Figure 10 a pour but de schématiser la manière dont ces trois effets vont influencer la rétention des ions métalliques par la membrane modifiée.

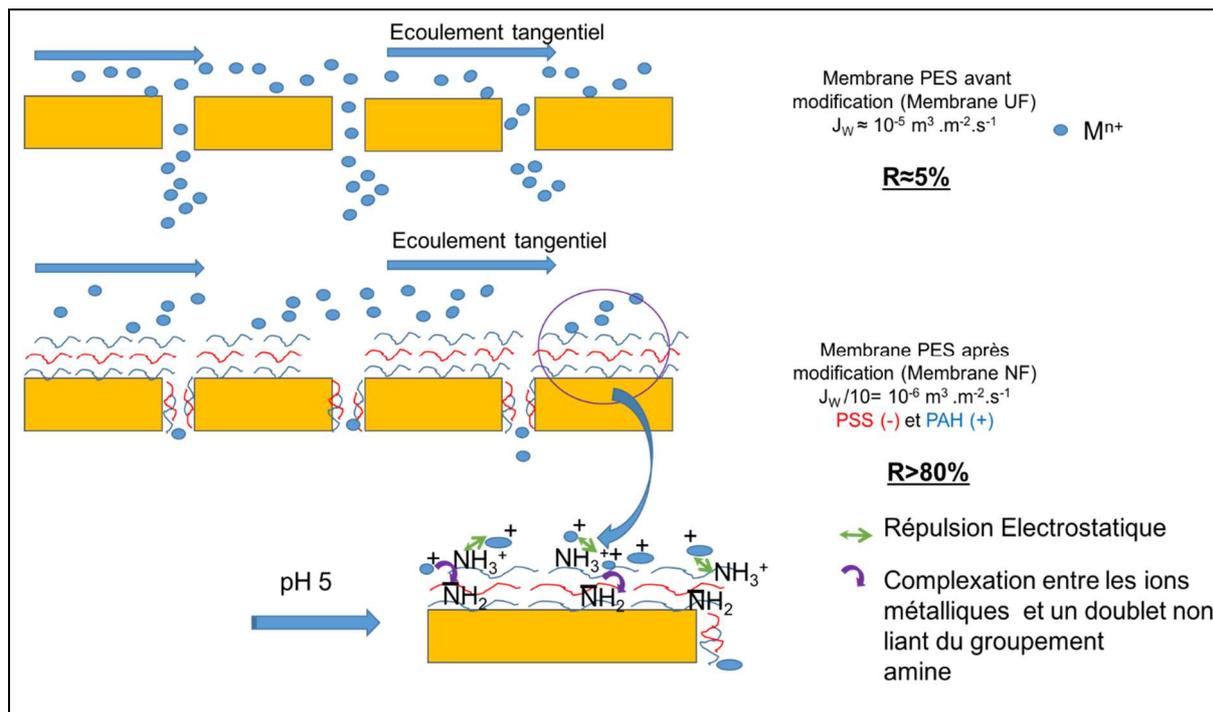


Figure 10 : Illustration des effets à l'origine de la rétention des ions métalliques par la membrane modifiée lors d'une expérience de filtration.

2) Filtration de solutions mixtes contenant deux cations

Nous venons de voir que les membranes modifiées par des films PAH/PSS permettent une bonne rétention d'ions métalliques présents dans des solutions monométalliques. Toutefois, les effluents industriels contiennent généralement plusieurs ions de sorte qu'il est intéressant de déterminer s'il est possible de retenir aussi facilement les mêmes ions mais présents dans des solutions polymétalliques. Nous allons commencer par observer ce qui se passe dans des solutions contenant deux des cations précédemment étudiés. Nous pourrons alors comparer les résultats obtenus avec ceux déterminés précédemment dans le cas de solutions monométalliques. Aussi, les solutions contaminées par deux ions métalliques sont préparées à pH 5 en mélangeant deux ions parmi les trois ions suivants : Ni(II), Cu(II) et Zn(II).

Nous avons tout d'abord préparé des solutions concentrées à 50 ppm pour chaque ion, ce qui signifie que les solutions contiennent 50 ppm d'un premier cation et 50 ppm d'un second cation. Puis, nous avons filtré ces solutions sous une pression trans-membranaire de 2 bars au moyen de membranes en PES modifiées par des films de PAH/PSS (5 g.L⁻¹, 11 couches, 30 min d'immersion). Une fois les solutions bimétalliques filtrées, nous mesurons la quantité restante de chacun des deux métaux par spectrométrie d'adsorption atomique, de sorte que nous accédons au taux de rétention de chacun des deux ions.

La Figure 11 montre que les taux de rétention des ions Zn(II) dans les solutions mono- et bimétalliques sont identiques (97%-98%). Pour les ions Ni(II), le taux de rétention est de 92% dans la solution monométallique alors qu'il est de 98% ou 95% quand le Ni(II) est mélangé avec les ions Cu(II) et Zn(II). Cette différence n'est pas significative dans la mesure où les incertitudes de mesure sont estimées à +/- 5%. Il en va de même pour les ions Cu(II) qui sont retenus à 91% dans les solutions monométalliques et à 96% ou 90% dans les solutions bimétalliques.

Ainsi, la filtration de ces solutions doubles a permis l'obtention de taux de rétention supérieurs à 90% et ce indépendamment de l'ion à considérer mais aussi indépendamment des deux ions constituant le mélange. Ces taux de rétention sont donc tout à fait comparables à ceux obtenus pour des solutions monométalliques. Les variations observées d'un cas à l'autre étant dans le domaine d'incertitude de mesures. Par ailleurs, il ne semble pas y avoir de sélectivité de la part des membranes modifiées puisque chacun des ions semble être éliminé de la même manière sans que le film polymère n'adsorbe préférentiellement l'un de ces types d'ions. Il est vrai que les ions choisis présentent une charge identique et des propriétés assez voisines. Il apparaît donc que les membranes en PES fonctionnalisées par le film de PAH/PSS permettent de traiter des solutions bimétalliques de la même manière qu'elles permettraient de traiter des solutions métalliques et qu'elles n'induisent pas de sélectivité, du moins entre les ions testés ici.

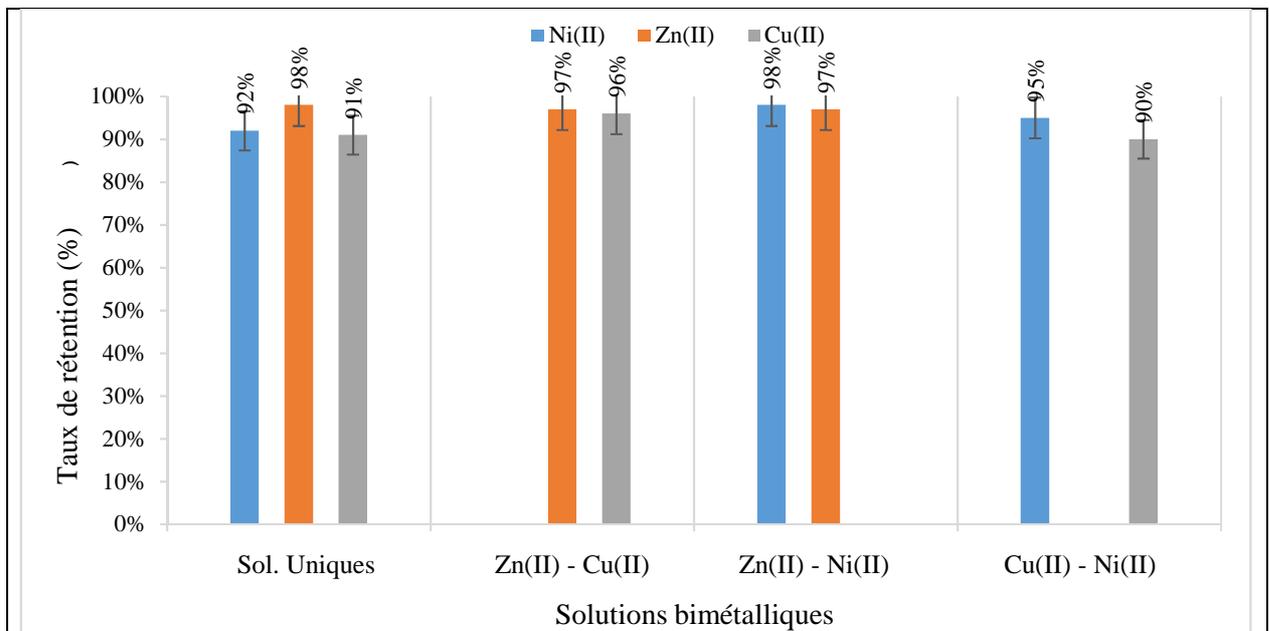


Figure 11 : Comparaison des taux de rétention obtenus pour des solutions monométalliques et bimétalliques contenant 50 ppm de chaque ion.

3) Filtration de solutions mixtes contenant trois cations

Nous avons ensuite filtré des solutions mixtes contenant les trois ions déjà testés (Ni(II), Cu(II) et Zn(II)) afin de déterminer si la filtration de ces solutions mixtes pouvait également être réalisée avec succès. Afin de réaliser cette étude, les solutions contenant les trois ions métalliques sont préparées, ajustées à pH 5 et filtrées par les membranes modifiées par des films PAH/PSS (5 g.L⁻¹, 11 couches, 30 min d'immersion).

Comme précédemment avec les solutions monométalliques, les solutions sont préparées à différentes concentrations : 50 ppm, 400 ppm, 800 ppm et 1200 ppm. Ces concentrations sont les concentrations totales en ions, chaque type d'ion représentant un tiers de la quantité totale d'ions additionnée à la solution aqueuse.

Les résultats des filtrations sont compilés dans le Tableau 4. Il apparaît que pour une concentration totale en ions de 50 ppm, chacun des 3 ions est retenu à plus de 90%. Ces taux de rétention sont similaires à ceux obtenus pour des solutions monométalliques. De la même façon, quand la concentration initiale est augmentée, les taux de rétention de chaque ion diminue mais de façon comparable à ce qui avait été observé avec les solutions monométalliques. Par exemple, les taux de rétention à 1200 ppm sont de 70% pour les Ni(II) et de 66% pour les Cu(II) et Zn(II) dans les solutions polycontaminées (Figure 12) alors qu'ils étaient de 67%, 62% et 63% quand les mêmes ions étaient placés dans des solutions monométalliques. Il semble donc que le fait de multiplier les cations métalliques dans la solution n'influence pas les taux de rétention de chacun de ces ions. Par conséquent, il n'est pas problématique de devoir traiter une solution polycontaminée. Il est possible d'observer que chacun des trois cations testés est retenu de façon comparable par filtration membranaire et que les membranes modifiées n'induisent pas de sélectivité vis-à-vis des différents cations. Il faut cependant remarquer que les cations testés ici possèdent la même charge et des rayons hydratés proches. La sélectivité de la membrane modifiée serait certainement différente si des ions très différents, par exemple des cations monovalents et des divalents étaient traités simultanément, puisqu'il a été montré que la sélectivité d'une membrane est principalement dû aux différences soit des valeurs des rayons hydratés des ions, soit à l'exclusion par effet électrostatique entre membranes et ions (Bruening, 2002). Par ailleurs, les membranes modifiées peuvent être considérées comme très efficaces car des taux de rétention de l'ordre de 70% pour des solutions très concentrées comme les solutions de 1200 ppm sont assez remarquables.

Concentration initiale (ppm)	Taux de rétention des Ni ²⁺ (%)	Taux de rétention des Cu ²⁺ (%)	Taux de rétention des Zn ²⁺ (%)	Taux de rétention total des ions (%)
50	95%	93%	92%	93%
400	88%	86%	87%	87%
800	77%	75%	72%	75%
1200	70%	66%	66%	66%

Tableau 4 : Taux de rétention des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à différentes concentrations initiales pour des solutions mixtes filtrées à 2 bars.

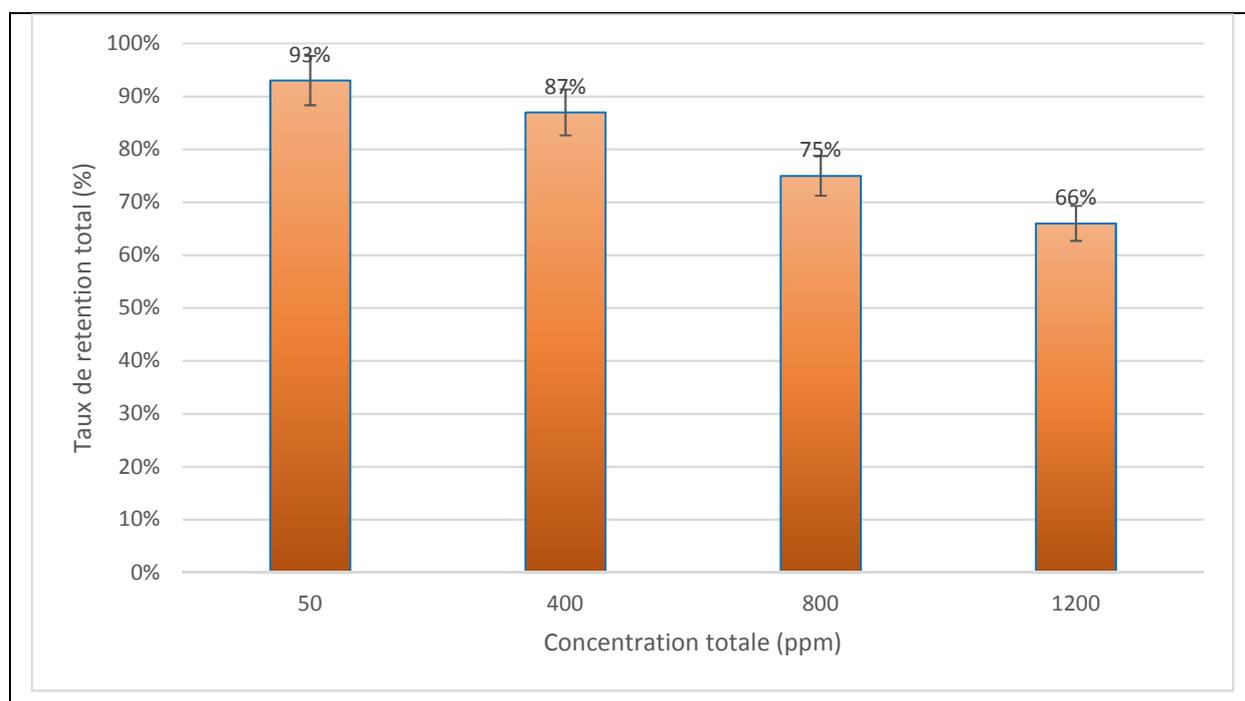


Figure 12 : Taux de rétention totaux des ions à différentes concentrations totales initiales en solutions mixtes Cu(II)-Zn(II)-Ni(II).

4) Etude du vieillissement des membranes modifiées

S'il est bien sûr important que les membranes modifiées développées dans ce travail permettent une rétention maximale des cations métalliques, il est également important, pour des raisons économiques, que les performances de ces membranes en termes de séparation soient durables dans le temps. Aussi, nous allons essayer de savoir si les membranes modifiées sont utilisables à plusieurs reprises sans diminution de leurs performances. En effet, dans certaines conditions, les performances des membranes peuvent être affectées par un phénomène de

colmatage, ou par la dégradation de leur couche active ou encore ici potentiellement par la désorption du film polymère assemblé à la surface de la membrane.

4.a. Cas des solutions monométalliques

Nous avons donc étudié le vieillissement des membranes modifiées en répétant les filtrations de solutions monométalliques (Ni(II), Cu(II) ou Zn(II)), puis de solutions mixtes (Ni(II) + Cu(II) + Zn(II)) sur la même membrane modifiée. 25 filtrations successives ont été réalisées sur chaque membrane, ce qui représente 20 heures de filtration au total par membrane modifiée. Nous avons choisi de concentrer les solutions de métaux à 50 ppm et 800 ppm afin de constater les effets du vieillissement quand on utilise une concentration relativement faible ou une concentration élevée.

Dans le cas des solutions monométalliques, à concentration faible (50 ppm), les taux de rétention lors de la première expérience de filtration sont compris entre 91% et 98% selon le cation divalent en solution. Au bout de 25 filtrations, les taux de rétention de tous les ions ont été abaissés et sont compris entre 85% et 88%, ce qui reste très correct et ne constitue pas une diminution très importante puisqu'elle est de l'ordre de 5% à 10% (Tableau 5). Logiquement, le taux de rétention des ions est plus faible à concentration élevée (800 ppm) puisqu'il est compris entre 74% et 78% selon la nature de l'ion métallique lors de la première filtration. Au bout de 25 filtrations, les taux de rétention ont diminué mais cette baisse reste comprise entre 5% et 15%, ce qui montre que les performances des membranes modifiées restent intéressantes pendant au moins 25 filtrations et ce même à très haute concentration en ion métallique (Figure 13).

L'évolution du flux de solution à travers la membrane est une autre caractéristique importante permettant d'évaluer le vieillissement de la membrane et en particulier de s'assurer qu'il n'y a pas de colmatage de ses pores. C'est pourquoi ce flux est mesuré après chacune des 25 filtrations. Il apparaît que le flux reste assez constant dans le temps et qu'il n'y a pas de tendance nette allant dans le sens d'une diminution progressive du flux. Ceci démontre que les membranes modifiées ne se colmatent pas au cours des filtrations successives. Au contraire, une légère augmentation de flux est observée (Figure 13). Celle-ci est due à l'augmentation de la température des solutions traitées (d'environ 10°C) pendant le processus de filtration. Cette augmentation de flux ne peut pas venir de la désorption du film polymère puisque le flux après 25 filtrations demeure bien moindre (plus d'un facteur 10) que le flux de la membrane initiale non modifiée.

Cation	Concentration initiale (ppm)	Taux de rétention pour la filtration N°1	Taux de rétention pour la filtration N°25	Valeur moyenne des taux de rétention durant les 25 filtrations	Flux initial (m.s ⁻¹)	Flux final (m.s ⁻¹)
Ni(II)	50	94%	87%	90% ± 2%	1,9×10 ⁻⁶	2,5×10 ⁻⁶
	800	78%	63%	66% ± 3%	1,1×10 ⁻⁶	1,9×10 ⁻⁶
Cu(II)	50	91%	85%	86% ± 1%	2,6×10 ⁻⁶	3,3×10 ⁻⁶
	800	74%	65%	73% ± 4%	2,6×10 ⁻⁶	2,9×10 ⁻⁶
Zn(II)	50	98%	88%	95% ± 2%	2,1×10 ⁻⁶	2,9×10 ⁻⁶
	800	77%	73%	74% ± 1%	1,4×10 ⁻⁶	2,1×10 ⁻⁶

Tableau 5 : Taux de rétention et flux des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à 50 et 800 ppm lors de la première et de la 25^{ème} filtration pour des solutions monométalliques.

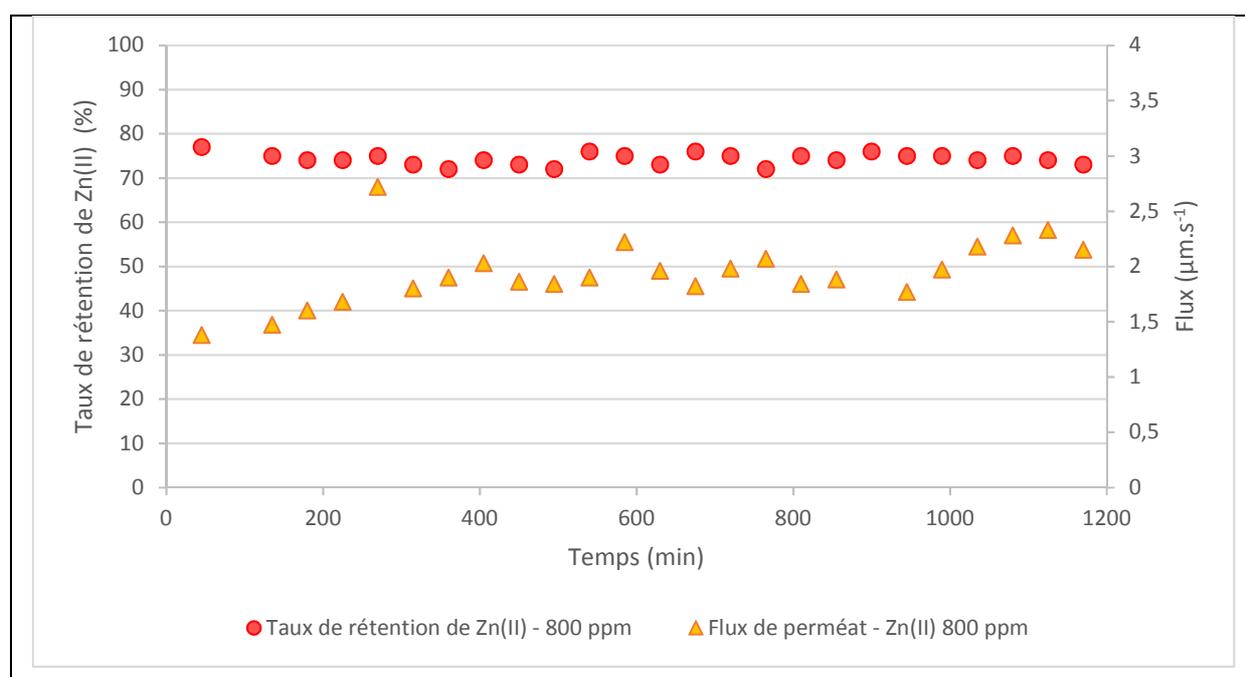


Figure 13 : Evolution de la rétention des ions Zn(II) (cercles rouge) et du flux de perméat (triangles orange) à 800 ppm en fonction du temps (TMP = 2 bars).

4.b. Cas des solutions mixtes :

Dans le cas de solutions mixtes, à une concentration de 50 ppm, le taux de rétention décroît seulement de 93% lors du premier passage à travers la membrane à 91% lors du 25^{ème} passage. De la même manière, les taux de rétention de chacun des ions testés demeurent dans une gamme allant de 90% à 95% aussi bien lors de la 1^{ère} que lors de la 25^{ème} filtration (Tableau

6). La diminution du taux de rétention n'est que de 1% à 3% selon le cation considéré. Avec les solutions mixtes contenant 800 ppm d'ions métalliques au total, les mêmes tendances sont observées puisque le taux de rétention diminue seulement de 75% à 70% entre la 1^{ère} et la 25^{ème} filtration. La diminution du taux de rétention de chaque cation varie de la même manière puisqu'une baisse de 4-5% est observée dans chaque cas. En ce qui concerne l'évolution du flux volumique de perméat en fonction du nombre de filtrations, on peut constater qu'il demeure pratiquement constant au fur et à mesure que les filtrations successives sont réalisées ce qui démontre l'absence de problème de colmatage au niveau des pores de la membrane. On peut juste constater, comme précédemment, une faible variation du flux au cours du temps en raison de l'augmentation de température des solutions pendant les filtrations.

Par conséquent, la membrane modifiée est assez robuste pour supporter au moins 25 filtrations successives sans qu'il se produise de colmatage de ses pores, ce qui démontre qu'elle vieillit bien dans le temps et peut être réutilisée, et ce même avec des solutions très concentrées en ions. Le fait de travailler avec une solution contenant un ou plusieurs types d'ions ne semble pas non plus influencer sa durée de vie.

Cation	Concentration initiale (ppm)	Taux de rétention pour la filtration N°1	Taux de rétention pour la filtration N°25	Valeur moyenne des taux de rétention durant les 25 filtrations	Flux initial (m.s ⁻¹)	Flux final (m.s ⁻¹)
Ni(II)	16,7	95%	92%	93% ± 1%	2,0×10 ⁻⁶	2,8×10 ⁻⁶
	266,7	77%	72%	73% ± 1%	1,4×10 ⁻⁶	1,8×10 ⁻⁶
Cu(II)	16,7	93%	90%	91% ± 1%	2,0×10 ⁻⁶	2,8×10 ⁻⁶
	266,7	75%	70%	71% ± 1%	1,4×10 ⁻⁶	1,8×10 ⁻⁶
Zn(II)	16,7	92%	91%	92% ± 1%	2,0×10 ⁻⁶	2,8×10 ⁻⁶
	266,7	72%	68%	69% ± 1%	1,4×10 ⁻⁶	1,8×10 ⁻⁶
Ni(II) +Cu(II)+Zn(II)	50	93%	91%	92% ± 1%	2,0×10 ⁻⁶	2,8×10 ⁻⁶
	800	75%	70%	71% ± 1%	1,4×10 ⁻⁶	1,8×10 ⁻⁶

Tableau 6 : Taux de rétention et flux des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à 50 et 800 ppm (totale) lors de la première et de la 25^{ème} filtration pour des solutions mixtes.

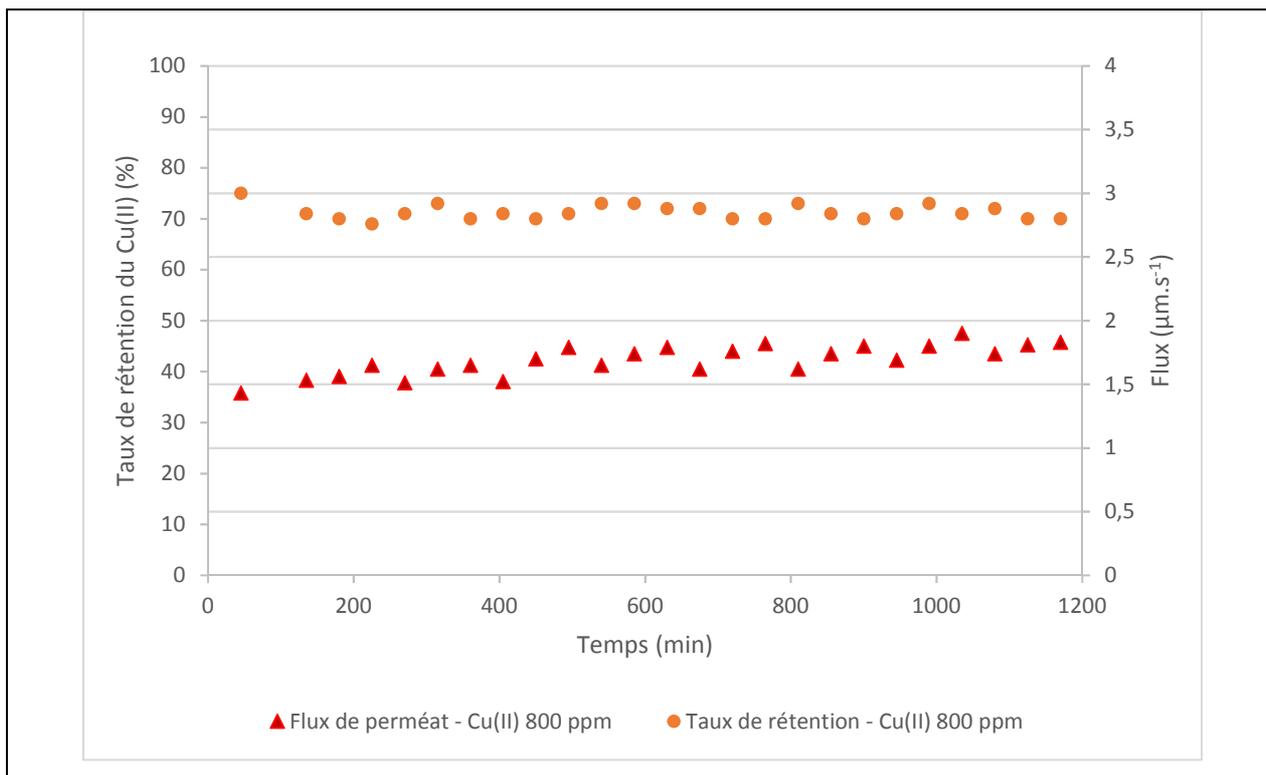


Figure 14 : Evolution de la rétention des ions Cu(II) (cercles orange) et du flux de perméat (triangles rouge) à 800 ppm en fonction du temps (TMP = 2 bars).

Conclusion :

Nous venons de montrer qu'il est possible de modifier des membranes organiques d'ultrafiltration en PES par des films polymères, et en particulier par des films PAH/PSS. En utilisant les conditions opératoires adéquates, il est alors possible de décontaminer une solution aqueuse contenant un ou plusieurs cations comme les cations Cu(II), Ni(II) et Zn(II). Cette décontamination peut être considérée comme efficace puisque 90% des cations sont retenus par les membranes modifiées lorsque les quantités de contaminants métalliques sont présents à 50 ppm ce qui n'est pas du tout négligeable. A très haute concentration en contaminants, l'efficacité de la filtration membranaire est encore bonne car le taux de rétention est maintenu à 70%, ce qui reste plus que correct en regard des concentrations utilisées. Par ailleurs, les membranes peuvent être ré-utilisées car elles ne subissent pas de colmatage et conservent un bon taux de rétention même après un grand nombre de filtrations.

Toutefois, dans le but d'améliorer encore ce traitement, nous souhaitons ajouter une étape post-filtration en utilisant des particules de silice précédemment fonctionnalisées par des molécules organiques qui vont servir d'adsorbants pour éliminer les cations ayant précédemment résisté à la filtration membranaire.

III) Adsorption d'ions métalliques au moyen de particules fonctionnalisées

Dans cette partie, nous allons donc utiliser des particules de silice colloïdales modifiées par encapsulation de carboxyméthyl chitosane (nommées SiO₂-CMCS) mais aussi des particules de silice mésoporeuses fonctionnalisées par un dérivé de type cyclame (SiO₂-CYCL). Les modes opératoires ayant permis l'obtention de ces deux types de composés ont été décrits précédemment (Chapitre 2).

Avant de combiner les opérations de filtration membranaire et d'adsorption sur les silices modifiées, nous allons dans un premier temps déterminer la capacité d'adsorption de ces adsorbants. Ainsi, l'adsorption des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par des particules de silice modifiées de type SiO₂-CMCS et SiO₂-CYCL a été menée à température ambiante dans le but de déterminer leur capacité d'adsorption respective. Afin de réaliser cette étude, une série de solutions de Ni(II), Cu(II) et Zn(II), d'une concentration initiale comprise entre 1 et 1000 ppm, a été préparée. Le pH de ces solutions a alors été ajusté à pH 5. Ce pH a été choisi afin d'empêcher la précipitation des cations métalliques qui pourrait se produire à des pH plus basiques et d'éviter la dissolution des silices qui pourraient se produire à des pH plus acides. De plus, l'effet du pH sur l'élimination des ions métalliques a été étudié dans le cadre de l'adsorption de tels ions par des microparticules polymériques modifiées par des cyclames par Kavakli *et al.* (Kavakli, 2005) qui a démontré que des valeurs de pH de l'ordre de 5-6 sont plus adaptées que des valeurs de pH plus faibles en vue d'éliminer des ions métalliques. Après ajustement du pH, 25 mg d'adsorbant sont ajoutés à 10 mL de solution métallique, puis les solutions sont mises sous agitation pendant 24 h (afin d'être sûr que l'équilibre a bien été atteint).

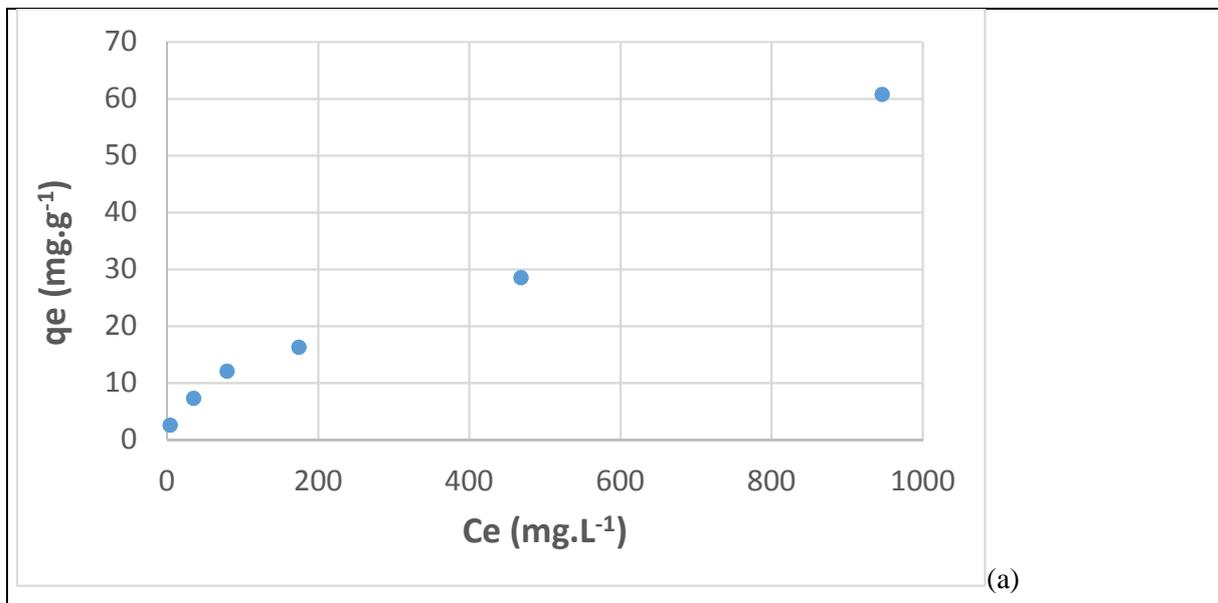
Une fois l'équilibre atteint, la concentration à l'équilibre, notée C_e , est mesurée par spectrométrie d'absorption atomique. Il est ainsi possible d'accéder à la concentration en cations métalliques adsorbés sur les particules modifiées qui est la concentration initiale C_0 en métaux moins la concentration de métal à l'équilibre ($C_0 - C_e$).

A partir de ces valeurs, il est possible d'obtenir la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e de chaque adsorbant. La formule pour réaliser ce calcul, déjà donnée au Chapitre 2), est rappelée ici :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (8)$$

où q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre, C_0 et C_e les concentrations en métal initiale et à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivement, V (L) le volume de la solution métallique et m la quantité d'adsorbant (mg).

A titre d'exemple, la Figure 15 montre l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant, notée q_e , en fonction de la concentration de cuivre à l'équilibre (C_e) pour des solutions de cuivre traitées par des silices modifiées $\text{SiO}_2\text{-CYCL}$ (Figure 15a) et $\text{SiO}_2\text{-CMCS}$ (Figure 15b). Afin de pouvoir comparer l'influence de chaque adsorbant et son efficacité en matière d'adsorption d'ions métalliques, les courbes donnant l'évolution de q_e en fonction de C_e ont été tracées, de même que les régressions de ces courbes, pour chaque adsorbant et chaque ion métallique, et ce sur une gamme de concentration en ions métalliques allant de 1 à 1000 ppm. Puis ces courbes de régression ont été utilisées afin de déterminer les valeurs de capacité d'adsorption maximales, notées q_m , de chaque adsorbant. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 7. Ainsi, il apparaît que les adsorbants $\text{SiO}_2\text{-CMCS}$ sont légèrement plus efficaces puisque les valeurs de q_m atteintes sont de 69, 61 et 45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les ions Cu(II) , Ni(II) et Zn(II) , respectivement, alors qu'elles sont de 61, 50 et 26 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les ions Cu(II) , Ni(II) et Zn(II) lorsque sont utilisés des adsorbants de type $\text{SiO}_2\text{-CYCL}$. Toutefois, ces différences ne sont pas suffisamment importantes pour être véritablement significatives et permettre de conclure définitivement sur la nécessité de choisir l'un ou l'autre de ces adsorbants.



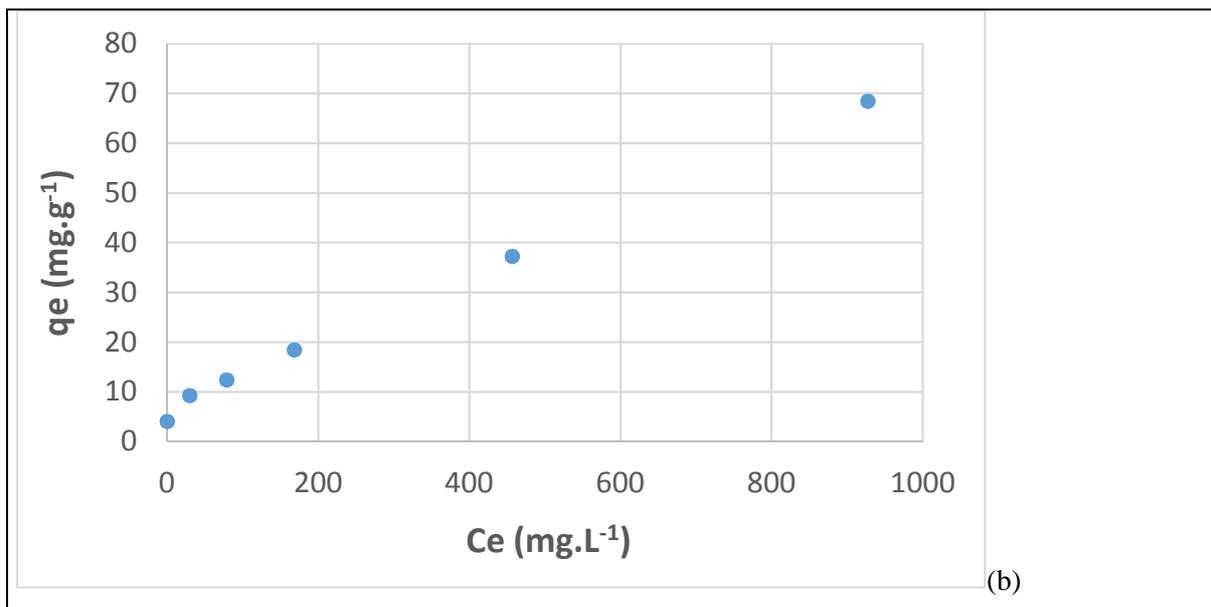


Figure 15 : Capacité d'adsorption à l'équilibre des adsorbants SiO₂-CYCL (a) et SiO₂-CMCS (b) en fonction de la concentration à l'équilibre en ions Cu(II).

Il est par contre possible d'affirmer que les adsorbants SiO₂-CMCS et SiO₂-CYCL permettent tous les deux d'obtenir de très bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis des ions Cu(II), Ni(II) et Zn(II). En effet, les capacités d'adsorption des adsorbants SiO₂-CYCL et SiO₂-CMCS sont de 61 et 69 mg.g⁻¹ envers les ions Cu(II), ce qui constitue des capacités élevées en regard de la littérature puisque les adsorbants communément utilisés et les adsorbants hybrides récemment développés donnent des capacités d'adsorption envers les ions Cu(II) de l'ordre de 19 à 75 mg.g⁻¹ (O'Connell, 2008) pour la cellulose modifiée, 9 à 38 mg.g⁻¹ pour le charbon actif, 13 à 222 mg.g⁻¹ pour le chitosane, 1 à 25 mg.g⁻¹ pour les zéolites, 3 à 11 mg.g⁻¹ pour les argiles (Babel, 2003), 31 mg.g⁻¹ pour des matériaux mésoporeux de type MCM-41 modifiés par des fonctions aminopropyles (Algarra, 2005) et 13 mg.g⁻¹ pour des silices modifiées par des fonctions mercaptopropyles (Lee, 2001), et des silices mésoporeuses de type SBA-15 modifiées par de l'EDTA (Jiang, 2007). Enfin, il est à noter qu'Escoda *et al.* ont précédemment montré que des particules de silice non modifiées ne sont pas capables d'adsorber efficacement des ions métalliques présents en solution aqueuse (Escoda, 2013), de sorte qu'il est clair que l'efficacité de l'adsorption constatée ici est bien due à la présence de CMCS et de cyclame sur les particules de silice.

Ions métalliques	Adsorbant SiO ₂ -CYCL	Adsorbant SiO ₂ -CMCS
Cu(II)	$q_m = 61 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_m = 69 \text{ mg.g}^{-1}$
Ni(II)	$q_m = 50 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_m = 61 \text{ mg.g}^{-1}$
Zn(II)	$q_m = 26 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_m = 45 \text{ mg.g}^{-1}$

Tableau 7 : Capacité d'adsorption maximale par unité de masse (q_m) de chaque adsorbant pour des concentrations métalliques comprises entre 1 et 1000 mg.L⁻¹.

Il est également à noter que les adsorbants SiO₂-CYCL et SiO₂-CMCS ont des affinités différentes envers les différents cations divalents testés. Nous pouvons classer cette affinité selon l'ordre : Cu(II) > Ni(II) > Zn(II), ce qui est en accord avec des travaux réalisés par d'autres auteurs. Ainsi, des silices mésoporeuses SBA-15 fonctionnalisées au moyen de fonctions N-propylsalicylaldimines ont été préparées par Mureseanu *et al.* et utilisées pour adsorber des ions Ni(II), Cu(II), Co(II) et Zn(II) (Mureseanu, 2008). Ces matériaux ont présenté une meilleure capacité d'adsorption envers les ions Cu(II) qu'envers les autres ions métalliques et l'affinité de ces adsorbants a été classée selon l'ordre : Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Zn(II). Cet ordre a été expliqué par les auteurs au moyen des constantes de formation des complexes métal-ion ligand (K_f) dans la mesure où les forces de liaison entre un ligand et les différents cations métalliques dépendent de cette constante de formation et peuvent être classés selon la série de Irving-Williams (Shriver, 1992). Pour les métaux étudiés par Mureseanu, les valeurs de K_f et donc la force des liaisons entre les ions métalliques et le ligand diminuent selon l'ordre : Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Zn(II).

De façon assez similaire, la compétition entre les ions Cu(II), Ni(II) et Zn(II) en matière d'adsorption sur des billes de chitosane réticulé par du glutaraldéhyde au sein de solutions polymétalliques a été étudiée par Juang *et al.* (Juang, 2002). Ces billes ont montré une plus grande affinité pour les ions Cu(II) que pour les autres ions testés. Il a également été montré que l'abattement des métaux de transition est principalement dû à la coordination entre les fonctions amine du chitosane et ces métaux, même si une seconde interaction est présente entre les ions Cu(II) et les groupes hydroxyles du chitosane qui jouent également un rôle dans le mécanisme d'adsorption (Monteiro, 1999). Il apparaît donc que la sélectivité éventuelle de l'adsorption est gouvernée par l'importance de la constante de formation des complexes se formant entre les groupes fonctionnels des adsorbants et les ions métalliques. La plus forte affinité pour les ions Cu(II) confirme cette hypothèse puisque les ions Cu(II) ont une plus forte constante de stabilité que les ions Ni(II) ou Zn(II) quelque soit le type de ligand, c'est pourquoi

les ions Cu(II) interagissent plus fortement avec les fonctions amine du chitosane que les autres métaux (Martell, 1974).

L'ordre d'affinité des matériaux à base de cyclames envers les différents cations métalliques n'est pas différent de celui observé avec du chitosane. Ainsi, des billes polymères de poly(p-chlorométhyl styrène-éthylèneglycol diméthacrylate) portant des ligands spécifiques 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane ont été utilisés pour adsorber des ions métalliques en solution aqueuse (Kavakli, 2005). L'abattement d'ions métalliques par ces matériaux s'est révélé important (plus de 100 mg.g^{-1} pour des concentrations initiales en métal comprises entre 0,05 et $20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et partiellement sélective puisque les billes polymères modifiées par des cyclames ont montré une affinité pouvant être classée selon l'ordre $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)}$. Cette sélectivité a été expliquée par les différences de taille de cavité des ligands, le rayon solvaté des ions métalliques, et la stabilité des complexes formés entre groupes amines et cations métalliques.

IV) Elaboration d'un processus de décontamination couplant filtration et adsorption

Nous allons maintenant coupler l'étape de traitement par filtration membranaire à travers les membranes modifiées par des films polymères PAH/PSS avec une étape d'adsorption par les particules de silice fonctionnalisées au moyen d'un cyclame et de chitosane modifié, dans le but de permettre une meilleure élimination des cations métalliques que celle obtenue avec la seule étape de filtration membranaire. Nous espérons pouvoir ainsi obtenir un procédé filtration/adsorption permettant de traiter des solutions aqueuses contaminées par des cations métalliques avec une très haute efficacité.

1) Traitement de solutions monométalliques par couplage filtration/adsorption :

Nous avons donc dans un premier temps réalisé la filtration de solutions aqueuses contenant un cation métallique (Cu(II), Zn(II) ou Ni(II)) à travers des membranes modifiées par un film de PAH/PSS. Nous avons travaillé sur des solutions initialement ajustées à pH 5 et de concentrations en ions comprises entre 50 et 1200 ppm. Le choix de travailler sur des concentrations aussi élevées que 1200 ppm trouve son origine dans le fait que la simple filtration membranaire permet de décontaminer totalement des solutions peu concentrées et ne

permettra pas de juger de l'impact éventuel du couplage filtration/adsorption. Le perméat, qui contient encore des ions non éliminés par la filtration, est alors récupéré et mis en contact avec les particules de silice modifiées par le cyclame ou le dérivé du chitosane. Les taux de rétention de chacun des ions sont alors déterminés après filtration, puis après filtration et adsorption, de façon à estimer l'efficacité du couplage des deux techniques.

Les résultats de la Figure 16 indiquent bien que l'ajout de l'étape d'adsorption permet d'éliminer une partie des contaminants ayant résisté à l'étape préalable de filtration, conduisant donc à une augmentation de l'efficacité du procédé dans son ensemble. Par exemple, dans le cas du cuivre, l'utilisation des composites SiO₂-CYCL permet d'augmenter le taux de rétention de 91% à 97% à une concentration de 50 ppm, et de 62% à 67% pour une concentration de 1200 ppm. De manière similaire, les taux de rétention obtenus grâce à l'utilisation des composites SiO₂-CMCS passent de 91% à 100% à une concentration de 50 ppm et de 62% à 77% à une concentration de 1200 ppm. Il apparaît donc que les deux types d'adsorbants permettent d'éliminer efficacement une partie des cations métalliques persistants. De plus, il semble que les composites SiO₂-CMCS ont une plus grande affinité vis-à-vis des ions cuivre (II) que les composites SiO₂-CYCL. En ce qui concerne les solutions contenant les ions Ni(II) et Zn(II), une augmentation similaire du taux de rétention est observée avec les deux types d'adsorbants et avec chacun des deux cations divalents. Par exemple, à une concentration de 50 ppm en ions Zn(II), le taux de rétention augmente de 98% après filtration à 100% après traitement au moyen de composites SiO₂-CYCL ou SiO₂-CMCS. A une concentration de 1200 ppm, le taux de rétention augmente de 63% après filtration à 68-69% après traitement au moyen de l'un ou l'autre des deux adsorbants.

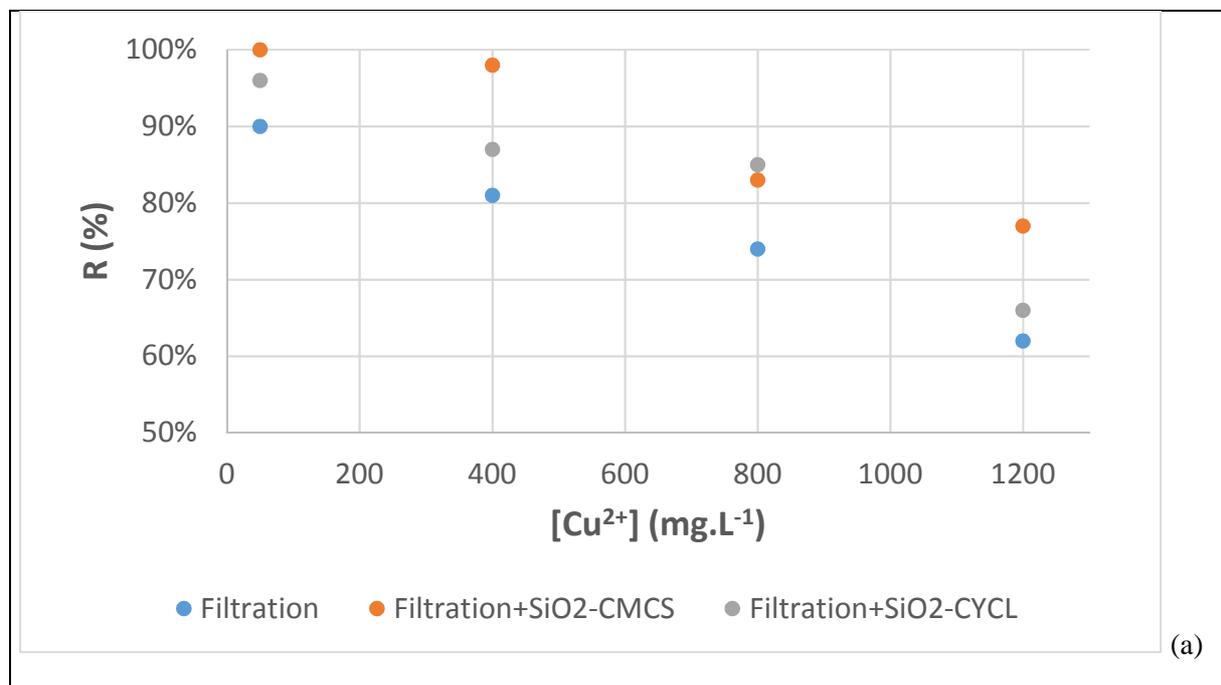
Les explications des résultats obtenus par couplage filtration/adsorption trouvent leur origine dans les mécanismes impliqués dans la rétention des métaux par les membranes modifiées et les composites élaborés, une grande partie de ces explications étant similaires à celles déjà utilisées pour expliquer les résultats obtenus après la seule étape de filtration membranaire au moyen des membranes modifiées. Ainsi, les effets permettant la capture des ions métalliques sont :

i) Les effets électrostatiques provenant du fait que la membrane modifiée est chargée positivement, car terminée par une couche de PAH, de sorte que les cations métalliques sont repoussés par la membrane, les contre-anions étant eux retenus afin de satisfaire à l'électroneutralité de la solution. Ce rejet des cations par la membrane de charge positive engendre donc un fort taux de rétention. Ce mécanisme a été observé par ailleurs par Gherasim

et al. lors de son étude du rejet d'ions Co(II) par une membrane organique tubulaire (Gherasim, 2015);

ii) L'élimination des ions métalliques est également due à des effets stériques puisqu'il est clair que la fonctionnalisation des parois des pores de la membrane par le film polymère réduit les dimensions des pores de la membrane ce qui est forcément défavorable au passage des cations métalliques à travers la membrane, ce que démontre la diminution de la perméabilité après fonctionnalisation, et ce même si les dimensions des pores restent cependant suffisantes pour que les cations puissent passer sans quoi il y aurait colmatage de la membrane;

iii) La chélation des ions métalliques par les adsorbants et par les membranes est aussi à prendre en compte. En effet, la présence de groupements fonctionnels amines au sein des polyélectrolytes adsorbés sur les membranes modifiées, de même que les groupements fonctionnels amines et hydroxyles présents sur les adsorbants, permettent une bonne complexation des ions métalliques. En particulier, dans le cas des membranes, il a été montré par Sheng *et al.* qu'un film composé d'une multicouche de polyélectrolytes contenant des fonctions amines, sulfonates et carboxylates est capable de piéger un nombre important d'ions Cu(II) (Sheng, 2014). Ceci a d'ailleurs été confirmé par Bessbousse *et al.* qui ont utilisé des membranes composées de poly(vinyl alcool) et de polyéthylèneimine en vue de chélater des ions Pb(II), Cu(II) et Cd(II) (Bessbousse, 2012).



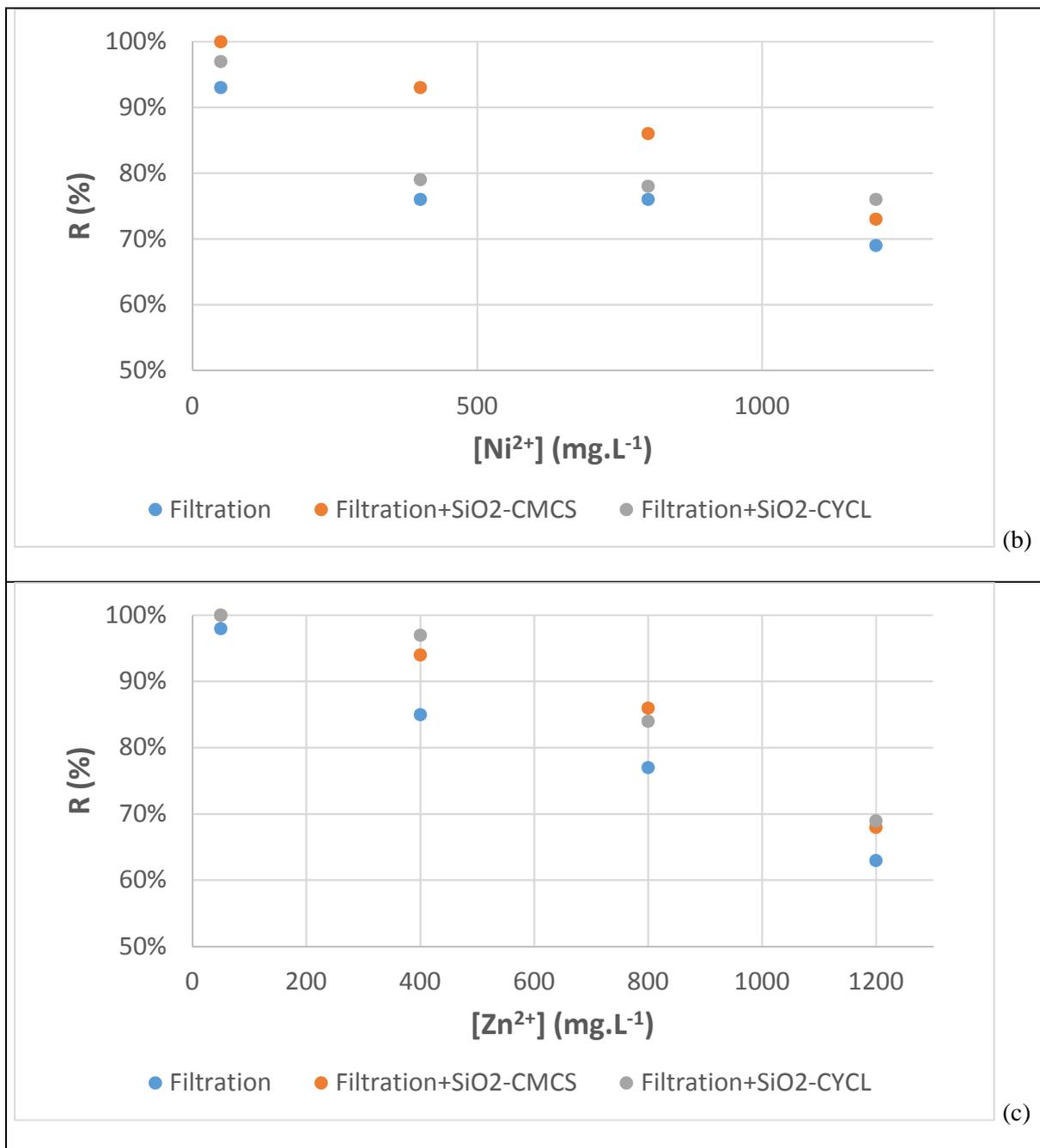


Figure 16 : Taux de rétention au sein de solutions monométalliques à différentes concentrations initiales en l'absence ou en présence d'adsorbants. Solutions contenant les cations : (a) Cu(II), (b) Ni(II), (c) Zn(II).

2) Traitement de solutions polymétalliques par couplage filtration/adsorption :

Afin d'évaluer la capacité de notre procédé couplant filtration et adsorption, nous avons ensuite cherché à traiter des solutions contenant plusieurs ions et en l'occurrence les trois cations divalents que sont les cations Cu(II), Ni(II) et Zn(II). Ainsi, des solutions d'alimentation initiales contenant ces trois ions à des concentrations totales en ions de 50, 400, 800 ou 1200 ppm ont été préparées. Puis, ici encore, nous avons comparé les taux de rétention obtenus après l'étape de filtration à ceux obtenus après l'ensemble du traitement filtration + adsorption avec des composites SiO₂-CMCS ou SiO₂-CYCL. Les valeurs obtenues sont compilées Figure 17 pour ce qui est des composites SiO₂-CYCL et Figure 18 pour ce qui est des composites SiO₂-CMCS.

Sans surprise, l'utilisation d'un adsorbant permet ici aussi d'augmenter l'efficacité du traitement et ce pour les trois cations et pour toutes les concentrations testées. Par exemple, les composites SiO₂-CYCL permettent d'augmenter le taux de rétention des ions Cu(II) de 93% à 97% pour une concentration totale de 50 ppm, de 86% à 94% à 400 ppm, de 75% à 86% à 800 ppm, et de 66% à 78% à 1200 ppm. Il est aussi à remarquer que l'utilisation de composites SiO₂-CYCL permet l'obtention de taux de rétention très élevés à une concentration initiale de 50 ppm : 97% envers les ions Ni(II), 97% envers les ions Cu(II) et 99% envers les ions Zn(II) au lieu de 95%, 93% et 92%, respectivement en l'absence d'utilisation de composites. Logiquement, les taux de rétention mesurés à la concentration très élevée de 1200 ppm sont moins élevés en raison de la difficulté à capturer une quantité si élevée de cations mais ils atteignent cependant des valeurs très intéressantes : 72% et 78% pour ce qui est des ions Ni(II) et des ions Cu(II). Le taux de rejet des ions Zn(II) est lui un peu plus faible (64%), probablement en raison de la plus faible capacité des adsorbants à chélater les ions Zn(II) que les ions Cu(II) et Ni(II), comme montré précédemment dans la section III.

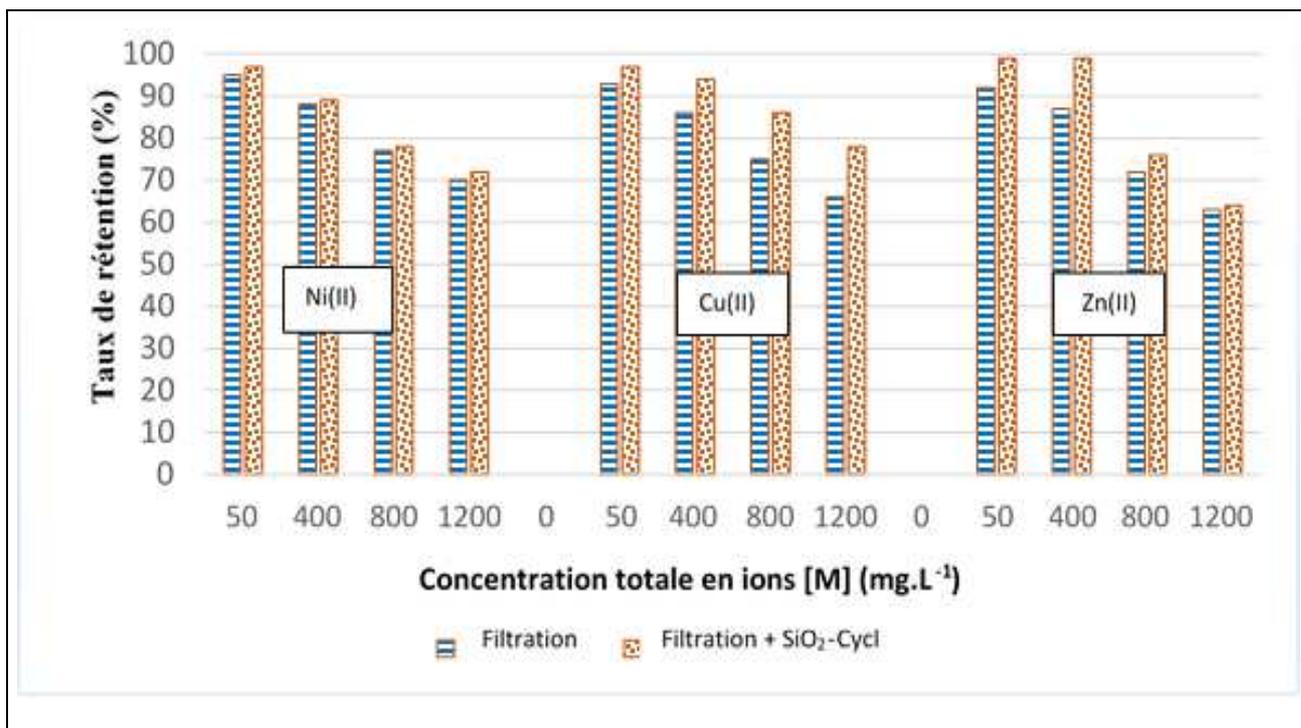


Figure 17 : Taux de rétention dans des solutions polymétalliques de concentrations différentes en l'absence ou en présence de composites SiO₂-CYCL à 0,5% w/w ($[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = [M]_{tot}/3$).

Des tendances similaires ont été obtenues avec des composites de type SiO₂-CMCS (Figure 18). Ainsi, l'utilisation de ces composites permet une augmentation du taux de rétention des ions Cu(II) de 93% à 99% à 50 ppm, de 86% à 97% à 400 ppm, de 75% à 81% à 800 ppm, et de 66% à 73% à 1200 ppm. Pour chacun des 3 cations divalents, le taux de rétention obtenu à 50 ppm est très élevé puisqu'il atteint 99% à la fois pour les ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II). A très haute concentration (1200 ppm), le taux de rétention des ions Cu(II) demeure de 73% alors qu'il est de 68% et 64% pour les ions Ni(II) et Zn(II). Une fois encore, ceci peut être expliqué par la plus forte capacité d'adsorption des composites SiO₂-CMCS vis-à-vis des ions Cu(II) que vis-à-vis des ions Ni(II) et Zn(II).

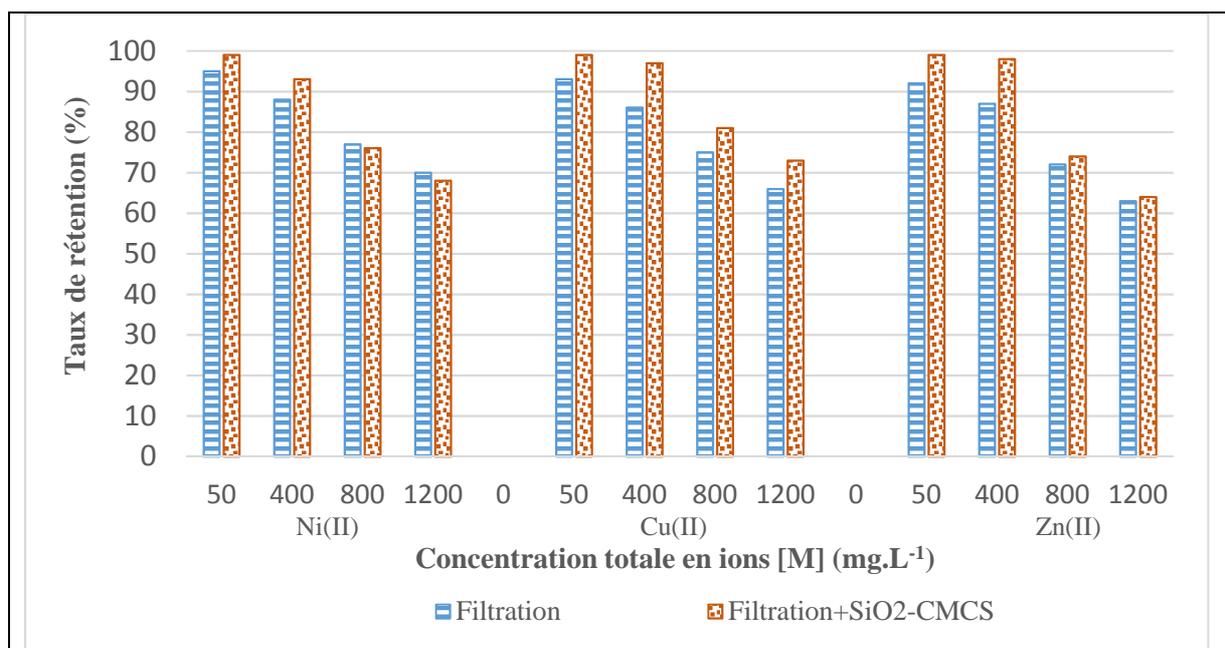


Figure 18 : Taux de rétention dans des solutions polymétalliques de concentrations différentes en l'absence ou en présence de composites SiO₂-CMCS à 0,5% w/w ($[Ni^{2+}] = [Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = [M]_{tot} / 3$).

Conclusion :

Il apparaît que le couplage de la filtration membranaire et de l'adsorption au moyen de composites permet d'augmenter l'efficacité du traitement de décontamination des solutions polluées par un ou plusieurs cations métalliques, démontrant ainsi l'intérêt d'un tel traitement combiné. Plus précisément, pour des concentrations en métal raisonnables (50 ppm), la quantité d'adsorbants (SiO₂-CYCL ou SiO₂-CMCS) est suffisante pour fournir assez de sites susceptibles de permettre l'adsorption d'une forte proportion des ions métalliques en solution, menant ainsi à des taux de rétention très élevés (presque 100%) pour tous les cations divalents testés. Au contraire, pour de (très) fortes concentrations en ions métalliques, il n'y a pas assez de sites disponibles sur les composites pour réussir à adsorber une forte proportion des contaminants métalliques, de sorte qu'une compétition se déroule entre les trois types de cations afin d'avoir accès aux sites d'adsorption disponibles.

V) Récupération des métaux après filtration

Nous avons montré qu'il était possible de retenir par filtration, avec de bons résultats, des ions métalliques dans le rétentat. Dans cette partie nous allons concentrer le plus possible le rétentat. Pour cela, nous allons filtrer au maximum une solution contaminée afin de récupérer le maximum de perméat décontaminé et de traiter ensuite un très faible volume de solution contaminée plus concentrée en ions, diminuant ainsi les coûts de retraitement ultérieurs.

1) Concentration du rétentat :

Afin de réaliser cet objectif, nous avons préparé 2 L de solution de cuivre concentrée à 400 ppm et ajustée à pH 5. Ensuite nous avons filtré cette solution avec une membrane en PES fonctionnalisée par 11 couches de PAH/PSS. Le but est de récupérer 1,8 L de perméat et d'avoir seulement 200 mL de rétentat à la fin du processus. La solution concentrée sera ensuite traitée par électrochimie.

Pour ce faire, après fonctionnalisation de la membrane, la filtration a été réalisée pendant 11 heures afin de diviser le volume du rétentat par 10. Tous les 500 mL, un échantillon de perméat et de rétentat est prélevé afin de déterminer la quantité de cuivre présente au fil de la manipulation. Le flux de perméat est également mesuré afin de vérifier que la membrane ne subit pas de colmatage.

La solution initiale à 400 ppm est très peu colorée comme nous pouvons le voir sur la figure 19. Puis, après 11 heures de filtration la solution est devenue bleue. Nous avons donc bien réussi à concentrer fortement la solution de départ. Ces constatations visuelles sont par ailleurs confirmées par les analyses de ces solutions par spectroscopie d'absorption atomique. En effet la figure 20 montre l'évolution de la concentration en ions cuivre dans le rétentat au fur et à mesure de la filtration. La concentration de la solution initialement à 364 ppm (S_0 , 2 L) monte à 874 ppm (rétenant final R_f , 200 mL). On observe une augmentation de la concentration d'un facteur multiplicatif 1,7 lorsque le volume du rétentat est divisé par deux, puis une augmentation d'un facteur 2 lorsque celui est divisé par 4, et enfin pour une diminution de volume par 10 la concentration est multipliée par 2,4 ce qui explique bien le changement de couleur de notre solution de départ.

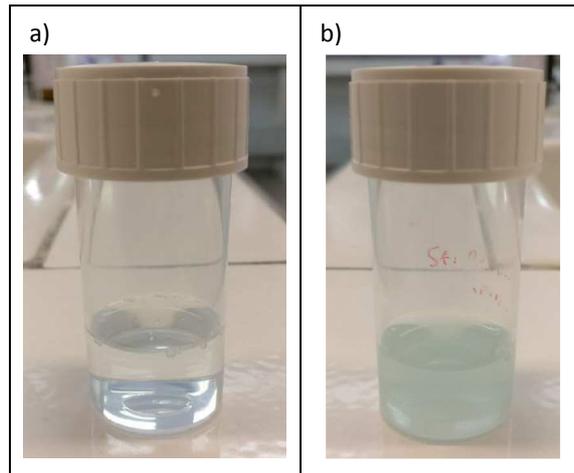


Figure 19 : Comparaison des couleurs de la solution initiale à 400 ppm en Cu(II) (a) et du rétentat après 11h de filtration (b).

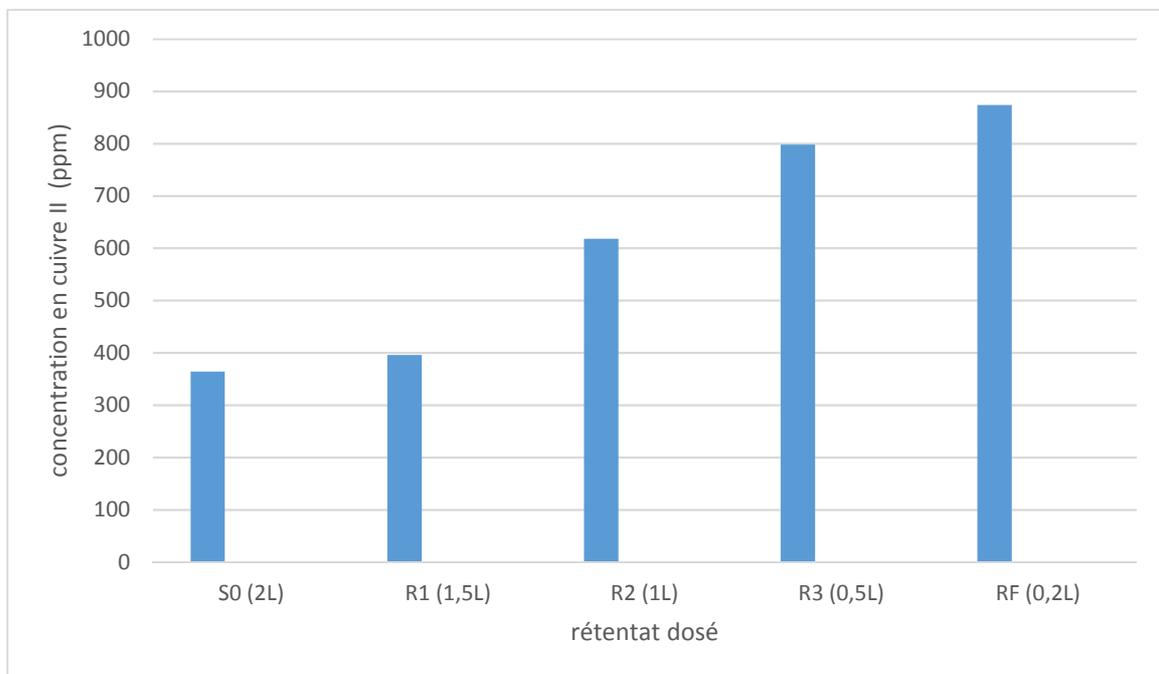


Figure 20 : Evolution de la concentration en ions Cu(II) du rétentat au cours de la filtration.

Par ailleurs, nous avons réalisé des analyses de Carbone Organique Total du rétentat afin de suivre l'évolution du relargage possible des polymères lors de la filtration continue. Pour ce faire, nous avons analysé la solution initiale, puis le rétentat prélevé pour un volume restant de 0,5 L, puis de 0,2 L (Tableau 8). Il est à noter que le rétentat n'est pas limpide. Une filtration du rétentat a donc été réalisée avant le passage dans l'analyseur TOC pour ne pas boucher les capillaires.

On observe ainsi une légère augmentation de la quantité de carbone présente en solution après un temps long de filtration. Cette quantité reste cependant très faible puisqu'estimée par les mesures à 2,5 mg/L. Si on traduit cette quantité de carbone en quantité de polymère, on s'aperçoit qu'elle correspond à une concentration de 4,7 mg.L⁻¹ en PSS dans le rétentat final en supposant que c'est le PSS qui est relargué ou de 3,4 mg.L⁻¹ en PAH si on suppose que c'est le PAH qui est relargué (en pratique c'est probablement un mélange des deux). En comparant avec la quantité de PSS adsorbée lors de la fonctionnalisation de la membrane (151 mg), cette quantité relarguée dans la solution de rétentat à la fin de la filtration ne correspond qu'à environ 2% de la quantité de polymère initialement adsorbée. De la même manière, on trouve également une proportion relarguée de 2% si on considère le PAH.

Solutions	Concentration en C (mg.L ⁻¹)
S ₀ (solution initiale)	0,36
R ₃ (rétentat quand il reste 500 mL)	2,60
R _f (à la fin de la filtration il reste 200mL)	2,54
Eau distillée (blanc)	0,15

Tableau 8 : Concentration en carbone organique total dans les solutions de rétentat après différentes durées de filtration.

2) Traitement du rétentat concentré par électrochimie :

Nous avons ensuite réalisé une électrolyse du rétentat afin de récupérer le cuivre sous forme solide. Pour cela, nous avons utilisé un montage à trois électrodes avec une électrode de référence au calomel saturé (ECS), une électrode de travail et une contre électrode en platine. Nous avons utilisé un potentiostat pour travailler à un potentiel de réduction de -1V/ECS afin de réduire les ions cuivre (II) en cuivre solide sur notre électrode de travail. Pour cela nous avons utilisé la technique de chronoampérométrie qui consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tandis que le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est mesuré au cours du temps. Afin de déterminer avec précision le temps optimum d'électrolyse pour réduire tous les ions cuivre (II) présents, nous avons réalisé plusieurs électrolyses durant 10 minutes tout en faisant des pesées de l'électrode de platine et en observant la couleur de la solution, et ce afin de déterminer le temps au bout duquel il est possible d'épuiser la solution en cuivre. Il nous a ainsi fallu 70 minutes pour parvenir à ce résultat en travaillant sur un volume fixé à 20 ml de rétentat concentré (ce qui correspond à une quantité de 17,4 mg de cuivre (II)).

Le principe général de la méthode est résumé sur la figure 21 (filtration/concentration et électrolyse).

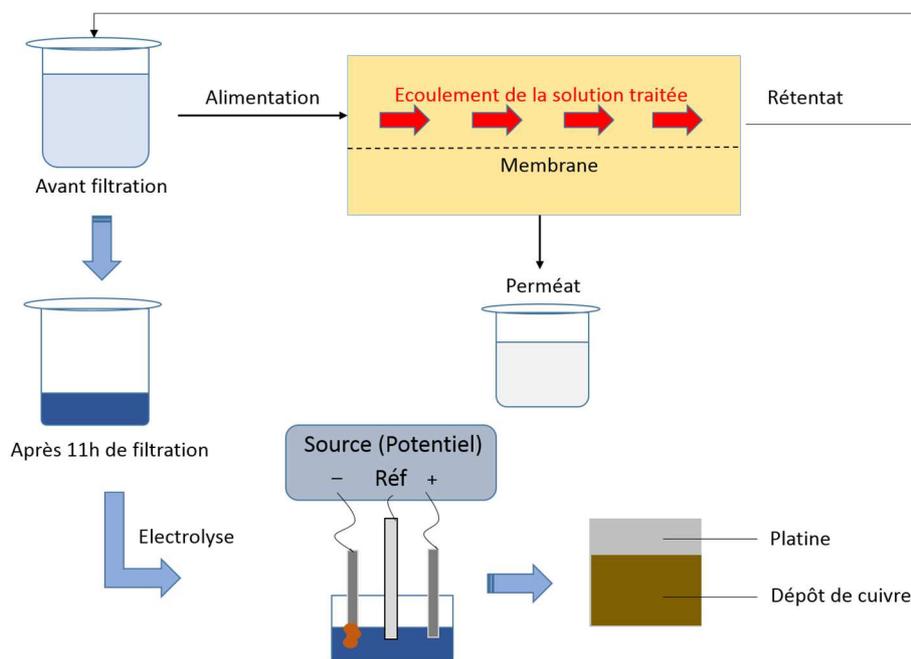


Figure 21 : Principe général des opérations de filtration/concentration et électrolyse du rétentat obtenu après la filtration.

Les figures 22 et 23 montrent les chronoampérométries obtenues pour une tension de -1V/ECS pendant respectivement 10 et 70 min pour 20 mL de solution de rétentat. Après une phase d'initiation de la réaction de réduction électrochimique, le courant se stabilise pour rester sur un palier. L'ensemble de cette courbe traduit donc la réduction des ions cuivre (II) en cuivre solide. De plus, en intégrant l'intensité par rapport au temps, nous pouvons remonter à la quantité de charges échangées. Nous obtenons ainsi une charge de 4,6 C après 10 min de réduction électrochimique. Pour l'électrolyse ayant duré 70 min, nous obtenons à la fin de l'électrolyse une charge de 48,7 C, avec une solution limpide. Le dépôt de cuivre obtenu pèse 14 mg. Or nous avions initialement 17,4 mg de cuivre (II), de sorte que le rendement est de 80%. Nous pouvons également comparer cette valeur expérimentale à celle calculée avec la loi de Faraday :

$$m = \frac{Q \times M}{F \times z} \quad (10)$$

Avec : m : la masse de cuivre déposée à l'électrode (en g), Q : la quantité de charges ayant circulé pendant la réaction (en C), M : la masse molaire du cuivre (en g/mol), F : le nombre de Faraday (C/mol) et z le nombre d'électrons échangés.

Dans notre cas, la loi de Faraday donne donc :

$$m_{Cu} = \frac{48,7 \times 63,5}{96500 \times 2} = 0,016 \text{ g} = 16 \text{ mg}$$

Cette masse théorique est donc très proche de la masse de cuivre pesée (14 mg). Ce résultat confirme l'efficacité de la technique électrochimique utilisée dans le but de récupérer le cuivre concentré dans le rétentat avec un très bon rendement.

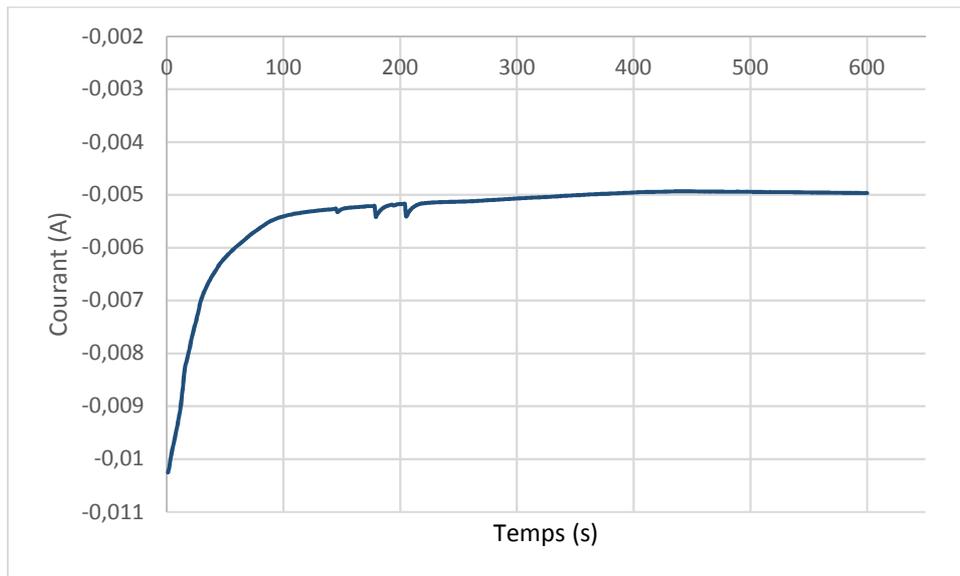


Figure 22 : Chronoampérométrie obtenue pour les 10 premières minutes de réduction de la solution concentrée de cuivre (II) à un potentiel de -1V/ECS.

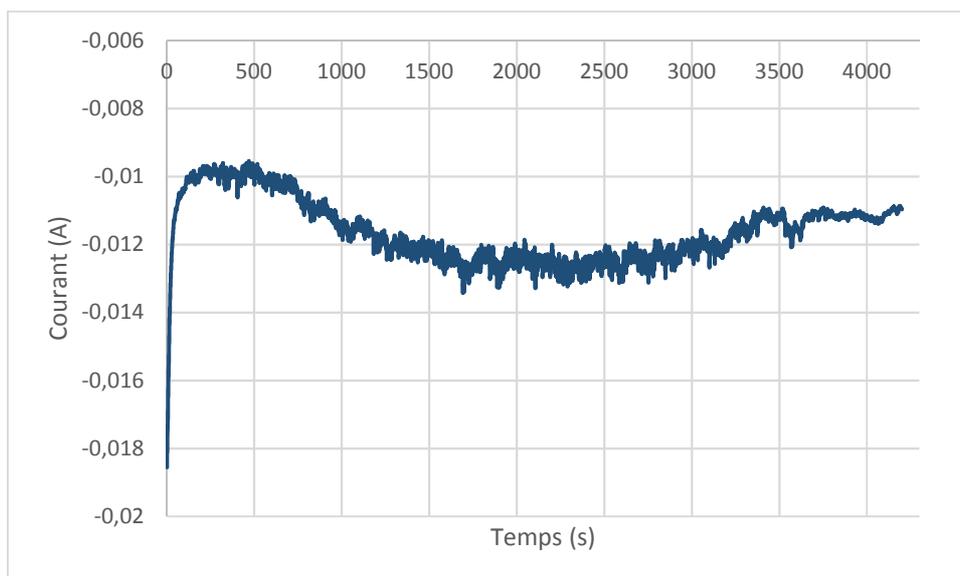


Figure 23 : Chronoampérométrie obtenue pour une électrolyse d'une durée de 70 min à -1V/ECS pour 20 mL de solution.

De plus, afin de suivre la couleur de la solution de cuivre (II), nous avons réalisé des photographies à des temps différents (figure 24). Nous pouvons aisément voir la variation de couleur (d'abord bleue puis transparente) qui correspond à la disparition des ions. Afin de contrôler que le dépôt de cuivre s'effectuait bien sur l'électrode de platine nous avons réalisé des pesées et pris des clichés de cette électrode (figure 25). Nous obtenons bien la couleur rouge caractéristique du cuivre. Il semble donc que les éventuelles traces de polymères présentes en solution après désorption ne perturbent pas la réduction des ions en un dépôt de cuivre solide.

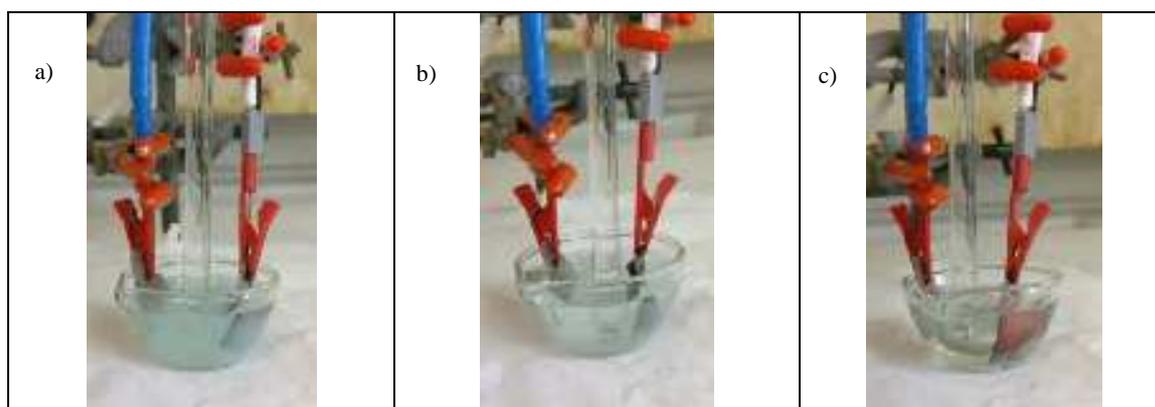


Figure 24 : Evolution de la couleur de la solution de rétentat : a) avant l'électrolyse, et après b) 30 minutes et c) 70 minutes d'électrolyse.

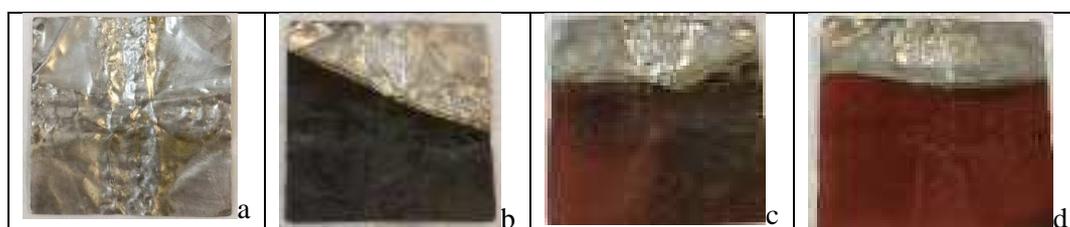


Figure 25 : Evolution de la couleur de l'électrode de travail : a) avant dépôt de cuivre, après dépôt de cuivre pendant : b) 10 minutes, c) 30 minutes et d) 70 minutes.

VI) Perspective : vers l'utilisation de polymères naturels

Afin de minimiser l'utilisation de polymères dont la synthèse nécessite parfois des composés toxiques, nous allons tenter de remplacer les polymères synthétiques utilisés jusqu'à présent (PAH et PSS) par des polymères naturels de 2 types : des lignosulfonates et du chitosane afin de fonctionnaliser les membranes de filtration. Cette étude ne doit cependant être

considérée que comme une première approche destinée à déterminer si ces polymères naturels sont prometteurs ou non.

1) Etude préliminaire par réflectométrie

Nous avons utilisé dans un premier temps la réflectométrie car cette technique va nous permettre d'obtenir assez rapidement des informations sur l'adsorption séquentielle de ces polyélectrolytes naturels sur un substrat en silicium oxydé. Pour cela, deux couples de polyélectrolytes sont testés :

- i) le couple PAH/lignosulfonates, où les lignosulfonates servent de polyanions,
- ii) le couple chitosane/lignosulfonate, où le chitosane sert de polycation.

Les solutions de polyélectrolytes sont préparées à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ dans du $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Afin de ne pas saturer le signal réflectométrique nous ne pouvons pas travailler à plus forte concentration. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la Figure 26.

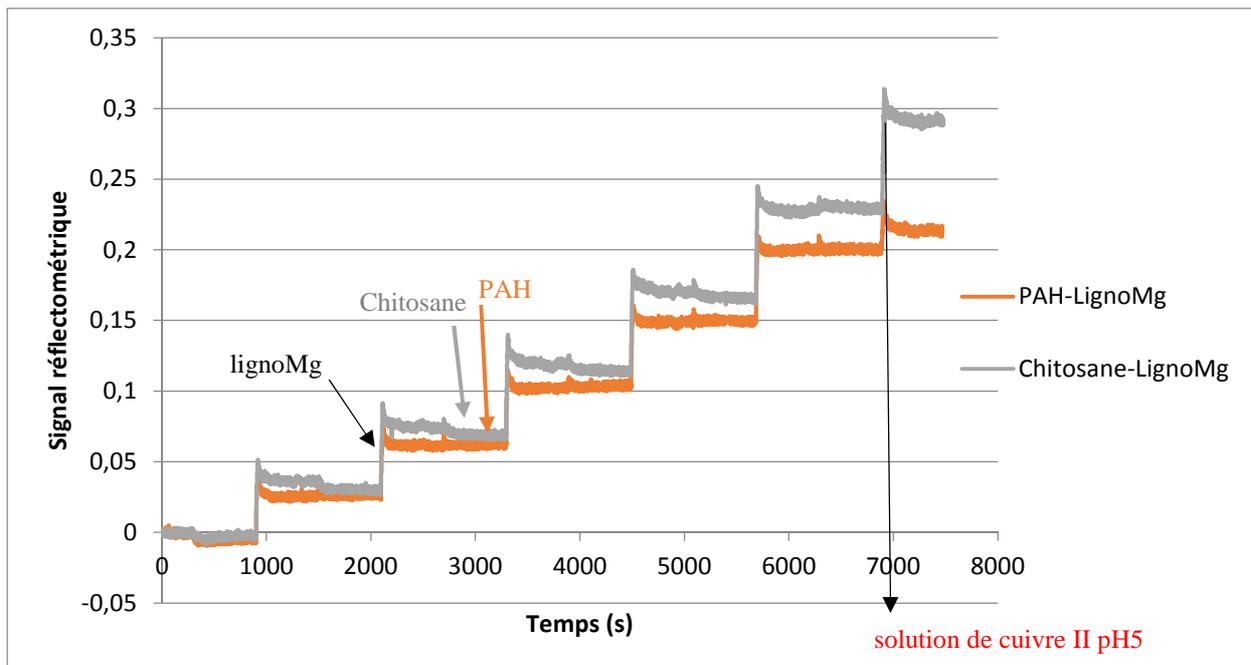


Figure 26 : Evolution du signal réflectométrique lors du dépôt d'un film multicouches de polyélectrolytes sur un wafer de silicium avec passage d'une solution de Cu(II) à pH 5 sur le film à la fin de l'expérience

Pour chaque bicouche déposée, il y a une étape de croissance, ce qui signifie que la formation des bicouches est bien effective et ce pour les deux couples de polyélectrolytes testés ici.

Le signal réflectométrique, bien qu'il ne puisse donner d'informations quantitatives sur la masse de polyélectrolyte adsorbée par unité de surface, permet cependant d'avoir des

informations qualitatives et de comparer les quantités adsorbées par la surface pour différents couples de polyélectrolytes.

Ainsi, d'après les signaux de réflectométrie obtenus, nous pouvons voir que l'épaisseur des polymères déposés suit une augmentation linéaire en fonction du nombre de bicouches de polyélectrolytes. On observe un signal plus important pour le couple chitosane/lignosulfonate qui pourrait être dû à la masse moléculaire du chitosane plus élevée (150 kDa) que celle de PAH (120 kDa). En comparant ces signaux réflectométriques avec ceux du couple PAH et PSS (Chapitre 2 figure 6), nous pouvons constater que la croissance du signal due au polycation injecté n'est pas très significative en comparaison de celle due à l'injection du polyanion (lignosulfonate), ce qui indique que la quantité de polycations adsorbés dans la période de 10 min est assez faible. La cinétique d'adsorption du polyanion indique clairement que le signal augmente après chaque injection de lignosulfonate démontrant une bonne adsorption de ce composé. Les derniers signaux visent à simuler une filtration puisqu'une solution de Cu(II) à 50 ppm (pH 5) a été injectée. Aussi, nous pouvons constater que les dépôts de chitosane/lignosulfonate et de PAH/lignosulfonate sont stables puisque ces deux signaux ne montrent pas une diminution importante de la masse déposée sur le substrat après le passage de solution de Cu(II), donc il n'y a pas d'arrachement du film de polymères. Puisque ces couples permettent de réaliser des films multicouches stables lors de leur formation et stables lors de l'ajout d'une solution de cuivre à pH 5, nous pouvons désormais tester ces couples en filtration.

2) Résultats de filtration membranaire

Dans un deuxième temps, des membranes en PES ont été fonctionnalisées avec les couples décrits précédemment. Le but de cette étude est de voir si nous pouvons avoir la même performance d'élimination des ions métalliques en utilisant des polyélectrolytes naturels qu'en utilisant des polyélectrolytes synthétiques.

Couple de PE : PAH/Lignosulfonates :

Des solutions de PAH et de lignosulfonates à 5 g.L⁻¹ sont préparées à leur pH naturel (pH_(PAH) = 6,2 ; pH_(lignosulfonates) = 5,3). La membrane est fonctionnalisée par la technique LBL, décrite au chapitre 2 avec 11 couches. Puis, cette membrane est utilisée sans être nettoyée entre chaque filtration, contrairement à ce qui a été fait précédemment.

La mesure de flux à l'eau de cette membrane permet de confirmer la bonne fonctionnalisation de celle-ci puisque le flux à l'eau de la membrane fonctionnalisée est de $2,6 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ alors que son flux initial avant fonctionnalisation est de $4,0 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

Des solutions de Cu(II) à 50 et 800 ppm et à pH 5 sont alors filtrées. Les taux de rétention sont respectivement de 93 et 70%. Ces taux de rétention sont identiques à ceux obtenus pour la filtration sur les membranes fonctionnalisées par le couple PAH/PSS aux incertitudes près : 91% et 74% (cf. Figure 8).

De même, des solutions mixtes (cuivre, nickel, zinc) de concentrations en ions totales de 50 ppm et 800 ppm sont également filtrées. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 9.

Concentration initiale totale (ppm)	Taux de rétention des Cu^{2+} (%)	Taux de rétention des Ni^{2+} (%)	Taux de rétention des Zn^{2+} (%)	Taux de rétention total des ions (%)
50	93%	89%	87%	90%
800	70%	72%	63%	68%

Tableau 9 : Taux de rétentions des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à différentes concentrations initiales pour des solutions mixtes filtrées à 2 bars- membrane fonctionnalisée par PAH/lignosulfonate.

A 50 ppm, la membrane fonctionnalisée par le couple PAH/lignosulfonate a la même efficacité que celle fonctionnalisée par le couple PAH/PSS (Tableau 10). Par contre, quand la concentration augmente fortement, l'efficacité diminue légèrement. Elle passe d'un taux de rétention total des ions de 75 % pour une membrane fonctionnalisée par le couple PAH/PSS à un taux de rétention total des ions de 68 % pour une membrane fonctionnalisée par le couple PAH/lignosulfonate.

Concentration initiale totale (ppm)	Taux de rétention des Cu^{2+} (%)	Taux de rétention des Ni^{2+} (%)	Taux de rétention des Zn^{2+} (%)	Taux de rétention total des ions (%)
50	93%	95%	92%	93%
800	75%	77%	72%	75%

Tableau 10 : Rappel des taux de retentions des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à différentes concentrations initiales pour des solutions mixtes filtrées à 2 bars- membrane fonctionnalisée par PAH/PSS.

Il semblerait donc que le remplacement du PSS par le lignosulfonate ait une d'influence sur l'efficacité de la membrane lorsque celle-ci est fortement sollicitée. Les deux polymères possèdent deux groupements sulfonates mais les deux cycles benzéniques conjugués dans le lignosulfonate semblent diminuer leur champ d'action pour fixer les ions cuivre. Néanmoins, des expériences supplémentaires de filtrations de solutions contenant uniquement des ions Ni(II) à différentes concentrations ainsi que de solutions contenant uniquement des ions Zn(II), permettraient de conclure de façon certaine.

Couple de PE : Chitosane/Lignosulfonates :

Pour aller plus loin dans cette démarche, nous avons cette fois remplacé le polycation (PAH) par un polycation naturel (le chitosane). Cependant, le chitosane est difficile à dissoudre (Pillai, 2009 ; Thevarajah, 2016). D'ailleurs, la solution initialement prévue à une concentration de 5 g.L^{-1} n'a pas pu être préparée pour cause d'insolubilité du chitosane. La solution finalement préparée à pH 3 a donc une concentration de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ (contrôlée par TOC). Nous n'avons pas pu obtenir de meilleur résultat de dissolution sans utiliser de solvants trop agressifs qui risqueraient de détériorer le second polymère ou d'empêcher le film de se faire. La solution de lignosulfonate est préparée à 5 g.L^{-1} et ajustée à pH 3 également. La membrane est fonctionnalisée par 11 couches de PE par immersions successives de 30 minutes dans ces solutions.

Puis, une solution de Cu(II) à 50ppm à pH 5 est filtrée en utilisant cette nouvelle membrane. Le taux de rétention obtenu à 2 bars est seulement de 40%. Ce résultat est particulièrement faible comparativement aux 93% obtenus précédemment avec la membrane fonctionnalisée par le couple PAH/lignosulfonate. Il peut s'expliquer par la très faible quantité de chitosane adsorbée à la surface de la membrane et donc par la faible présence des groupements amines (sites de complexation).

Suite à ce résultat, une nouvelle fonctionnalisation (11 couches par immersion de 30 minutes) est effectuée avec des solutions de chitosane et de lignosulfonate à pH 3 et à $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ pour chaque PE. Puis une solution de Cu(II) à 50 ppm est filtrée. Aucune rétention n'est observée. Les PE déposés à la surface de la membrane ne sont donc pas en quantités suffisantes. La rétention des ions de 40% lors de la précédente expérience était donc due en grande partie à la présence des lignosulfonates qui a généré un rétrécissement des pores et permis de la complexation en raison de la présence de groupement sulfonates. Une quantité très faible de chitosane a néanmoins pu s'adsorber mais sans que nous puissions la quantifier, cette quantité adsorbée étant trop faible.

Afin de valider cette hypothèse, il faudrait donc refaire la manipulation avec une solution de lignosulfonate concentrée à 5 g.L^{-1} et une concentration de chitosane de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ qui est la quantité maximale que nous avons pu dissoudre. Pour augmenter la quantité de chitosane adsorbée à la surface de la membrane, il faudra alors augmenter le temps d'immersion de la membrane dans la solution de chitosane.

Conclusion :

Nous avons envisagé de remplacer les PE PAH et PSS utilisés jusqu'à présent par des PE naturels comme le lignosulfonate et le chitosane. Le remplacement du PSS par le lignosulfonate semble être prometteur. Des études supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour valider définitivement cette proposition. Par contre, l'utilisation du chitosane à la place du PAH semble être plus difficile à mettre en œuvre. En effet, sa faible dissolution en solution aqueuse présente un frein à son utilisation. Une mise en contact plus longue de la membrane avec la solution peut être envisagée, de même que l'utilisation d'autres polymères naturels.

Chapitre 4 :

Elimination de métaux au moyen de membranes modifiées par polymérisation plasma

I) Contexte de l'étude

Afin de modifier la surface d'une membrane, il est possible d'utiliser soit des techniques dites chimiques soit des techniques dites physiques. Ainsi, les techniques de modification par voie chimique consistent à mettre directement en contact la membrane et la solution. Parmi ces techniques, nous pouvons citer l'auto-assemblage de polyélectrolytes sur des supports membranaires que nous avons utilisée jusqu'à présent, la fonctionnalisation de membranes par chimie organique (Bai, 2010), l'immersion dans des polymères hydrophiles comme le polyvinylpyrrolidone (Wang, 2009) ou le polyéthylène glycol (Wang, 2006), ou encore la polymérisation interfaciale (Chu, 2005). Cependant, il n'est pas toujours possible d'utiliser ces techniques afin d'introduire des groupements fonctionnels spécifiques et il est souvent nécessaire d'utiliser des substances toxiques (notamment dans le cas de synthèses organiques).

Par ailleurs, les techniques de modification par voie physique nécessitent d'activer des sites réactionnels à la surface des membranes, en les exposant soit à des rayonnements UV (Pieracci, 2002), soit à des rayons γ (Shtanko, 2000), soit en les irradiant au moyen d'électrons (Meinhold, 2004), ou en les soumettant à un plasma. En particulier, le traitement plasma est une des technologies les plus prometteuses étant l'une de celles qui endommage le moins les membranes lors de leur modification. De plus, le dépôt par voie plasma a déjà montré qu'il permet l'obtention d'une meilleure stabilité thermique et de meilleures propriétés d'adhésion que les méthodes conventionnelles de formation de films (Kim, 2006). La technique de dépôt par voie plasma a ainsi reçu une grande attention et démontré qu'elle constitue une technique écologiquement propre (pas de solvant) qui permet de produire des couches de très bonne qualité, ultra minces, contenant plusieurs groupements fonctionnels, et ce sur divers types de substrats (Smitha, 2003). Les films produits peuvent ensuite être utilisés pour des applications variées parmi lesquelles l'anticorrosion (Grundmeier, 2003), l'élaboration de capteurs (Cokeliler, 2002), l'optoélectronique (Sarma, 2011), les piles à combustibles (Jiang, 2010), le textile (Airoudj, 2016) ou le biomédical (Carton, 2012).

Il est aussi à noter qu'il existe plusieurs types de traitements plasma pouvant permettre la modification de surfaces. Ainsi, des membranes ont déjà été modifiées au moyen d'un plasma basse température comme un plasma H_2O (Steen, 2001), un plasma azoté (Kull, 2005 ; Yan, 2008), ou un plasma CO_2 (Yu, 2005). A chaque fois, le traitement par plasma a provoqué une augmentation du flux de la membrane et une diminution du phénomène de colmatage de la membrane suite à l'adsorption de protéines par exemple. D'autre part, des membranes

d'osmose-inverses en polyamide ont été modifiées en deux étapes : d'abord par polymérisation plasma, puis par polymérisation interfaciale, ce qui s'est traduit par une amélioration de la rétention de NaCl par la membrane modifiée en comparaison de la membrane initiale (Kim, 2006). Selon un principe similaire, Zanini *et al.* ont utilisé la polymérisation plasma pour déposer de l'acide polyacrylique sur des membranes, puis ont greffé sur la membrane modifiée du polyéthylèneglycol (Zanini, 2007). Par ailleurs, le groupe de Fisher a modifié la surface de membranes par la technique de polymérisation induite par plasma, technique qui consiste à effectuer un traitement de la surface par un plasma puis à réaliser une polymérisation sur cette surface.

Ainsi, ils ont utilisé un traitement plasma d'argon puis réalisé la polymérisation d'acrylamide sur la membrane pré-traitée (Wavhal, 2003). De la même façon, le groupe de Belfort a utilisé un traitement plasma d'hélium puis réalisé le greffage de N-vinyle-2-pyrrolidone pour modifier une membrane (Chen, 1999). Ces groupes se sont ensuite servis des membranes modifiées par polymérisation plasma induite afin de réduire le colmatage de ces membranes par des protéines pendant le processus de filtration. La modification de la surface des membranes par polymérisation plasma de poly(N-vinyle-2-pyrrolidone) a aussi été conduite par le groupe d'Ulbricht qui a également observé une diminution du colmatage de la membrane dû à l'adsorption de protéines sur celle-ci (Liu, 2005). Enfin, Zou *et al.* ont déposé du polyéthylèneglycol sur une membrane d'osmose inverse par polymérisation plasma en une seule étape afin d'y réduire le colmatage (Zou, 2011).

Toutes ces études montrent que l'utilisation d'un traitement plasma permet de réduire le colmatage d'une membrane lors d'un processus de filtration. De plus, l'utilisation du procédé en une seule étape semble constituer la stratégie la plus intéressante par rapport à un procédé en deux étapes (activation du substrat par plasma puis greffage) comme celui de la polymérisation plasma induite.

En considérant les avantages de la polymérisation plasma en une seule étape et la nécessité de modifier chimiquement les membranes organiques pour une application comme l'élimination des polluants d'eaux usées, nous avons donc décidé d'utiliser la technique de polymérisation plasma pour traiter des solutions aqueuses contaminées par des cations de métaux lourds. Plus précisément, nous utiliserons la polymérisation plasma en une seule étape pour déposer un film mince de poly(allylamine) sur les membranes en polyéthersulfone afin de réaliser l'élimination de cations nickel (II). Les conditions opératoires liées au procédé de polymérisation plasma (puissance délivrée pour générer le plasma, mode de dépôt continu ou pulsé, cycle de travail du réacteur utilisé pour le mode pulsé, temps de dépôt) varieront afin

d'optimiser l'élimination des ions dans la mesure où ces paramètres sont susceptibles d'influencer, de manière considérable, les propriétés physiques et chimiques des polymères déposés et donc d'influencer la rétention des cations métalliques.

II) Elaboration de films minces de poly(allylamine) par polymérisation plasma

1) Technique de dépôt :

L'allylamine (98 %, Sigma Aldrich), qui sert ici de monomère, est introduite dans un tube d'apport de gaz en verre fermé et dégazé en réalisant trois cycles gel-pompage-dégel. Puis, les films minces de poly(allylamine) sont déposés soit sur des wafers de silicium recouverts d'une mince couche de PES par spin coating soit directement sur des membranes en PES. Le dépôt est effectué au moyen d'un réacteur plasma radio-fréquences (Figure 1) du laboratoire IS2M de l'Université de Haute-Alsace (Airoudj, 2016). L'entrée de la chambre du réacteur est connectée au tube d'apport de gaz amenant l'allylamine tandis que la sortie du réacteur est connectée à une pompe rotative. Les substrats sont placés sur un support en verre dans une configuration de réacteur telle que les substrats soient situés en amont de la zone de la décharge plasma (selon le sens d'écoulement du flux de précurseur). Placés dans cette configuration, les substrats sont exposés à un plasma plus doux au sein duquel la densité d'ions est presque négligeable, ce qui a pour but de limiter la dégradation de la membrane polymère par le bombardement ionique. Les spires de cuivre sont connectées à un générateur radio-fréquences fournissant une fréquence de sortie de 13,56 MHz. La puissance moyenne (P) délivrée au système correspond à la puissance continue moyenne en sortie du générateur (P_G) multipliée par le cycle de travail (duty cycle noté DC), qui est le ratio du temps de pulse-on sur la période de pulse. La polymérisation plasma de l'allylamine est réalisée à une pression constante de 0,2 mbar et sous un flux molaire de $0,9 \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Puis, le compartiment alimentant le réacteur en allylamine est fermé et un pompage est réalisé dans la chambre du réacteur afin de pouvoir ramener la pression à l'intérieur du réacteur à celle de l'atmosphère et ainsi pouvoir récupérer les échantillons.

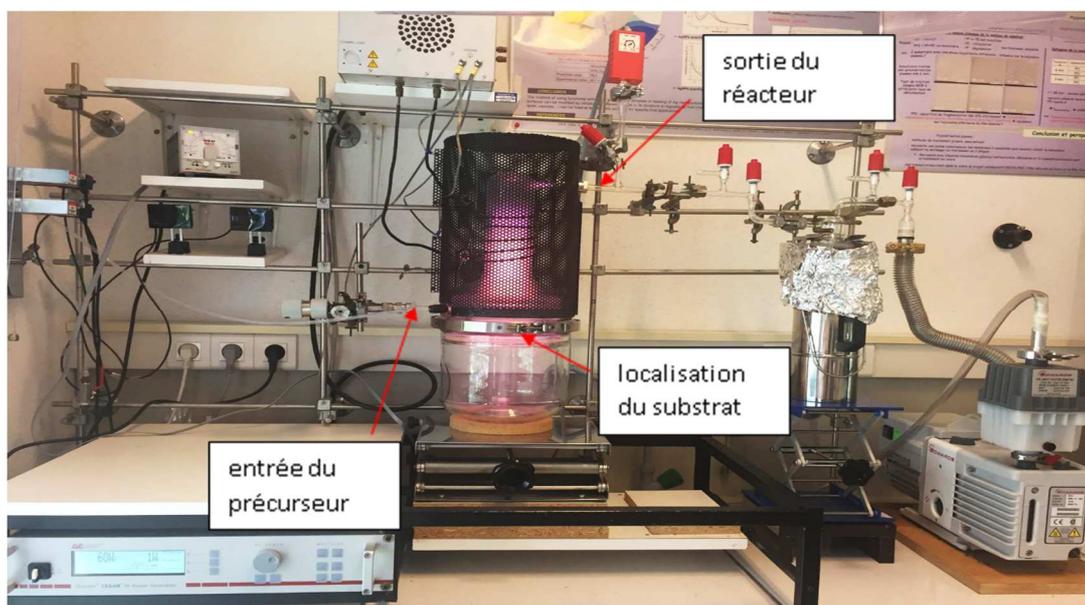


Figure 1 : Réacteur plasma radio-fréquences fabriqué au sein du laboratoire IS2M de l'Université de Haute-Alsace.

2) Elaboration de films minces de poly(allylamine) :

Nous avons montré précédemment que la fonctionnalisation de surface de membranes en polyéthersulfone (PES) par adsorption de polymères contenant des fonctions amines permet d'augmenter la rétention d'ions métalliques, et notamment d'ions nickel (II), en comparaison de ce qui est obtenu avec des membranes organiques en PES non modifiées. Dans cette partie, nous souhaitons étudier la capacité de rétention de films minces polymères déposés sur les mêmes membranes en polyéthersulfone mais via une polymérisation plasma basse pression de l'allylamine. Ce composé a été choisi car il possède des fonctions amines devant permettre de bien retenir les ions métalliques. Nous espérons ainsi ouvrir la voie à une technique alternative à l'auto-assemblage de polyélectrolytes et produire, par cette technique de polymérisation plasma, des films robustes et fonctionnels en une seule étape. Toutefois, avant de tenter de filtrer des solutions de nickel (II), il est nécessaire dans un premier temps d'étudier et d'optimiser les conditions opératoires de la polymérisation plasma puisque la vitesse de dépôt ainsi que les propriétés chimiques et physiques des polymères plasma dépendent fortement de ces conditions opératoires.

Ainsi, lors de cette étude, nous avons choisi de déposer des films de poly(allylamine) par polymérisation plasma continue et par polymérisation plasma pulsée en utilisant des puissances moyennes allant de 2 à 90 W (voir Tableau 1) mais en maintenant la pression et le flux d'allylamine constants. Par ailleurs nous avons optimisé les temps de polymérisation de manière à obtenir des films polymères ayant tous une épaisseur similaire pour faciliter les interprétations futures. L'épaisseur que nous avons choisie est de 30 nm quelle que soit la puissance délivrée. Afin de vérifier les épaisseurs des différents films synthétisés, nous avons réalisé des mesures ellipsométriques au moyen d'un ellipsomètre à modulation de phase Multiskop (M-033k001, Physik Instrumente) à 632,8 nm (He-Ne laser). La valeur moyenne de l'épaisseur a été obtenue après avoir réalisé à l'air au moins trois mesures en différentes positions de l'échantillon. Quelques dépôts de poly(allylamine) ont également été réalisés en faisant varier l'épaisseur et en maintenant les autres conditions opératoires constantes mais les résultats ne seront pas détaillés ici. Il est à noter que ces mesures ellipsométriques sont réalisées sur des substrats en silicium recouverts d'une fine couche de PES afin de mimer des membranes en PES qui ne peuvent pas être utilisées pour les mesures ellipsométriques (la préparation de ces wafers de silicium modifiés est détaillée plus loin).

Echantillon	P_G (W)	DC (%)	P (W)
1	20	10%	2
2	60	10%	6
3	20	50%	10
4	60	20%	12
5	20	100%	20
6	60	50%	30
7	40	100%	40
8	50	100%	50
9	60	100%	60
10	90	100%	90

Tableau 1 : Conditions opératoires utilisées afin de synthétiser différents films minces de poly(allylamine) par polymérisation plasma en mode continu (DC=100%) ou pulsé (DC=10, 20 ou 50%).

La vitesse de dépôt du polymère plasma a ensuite été déterminée pour chacune de ces conditions opératoires en réalisant les dépôts polymères pendant un temps donné puis en mesurant l'épaisseur de ces films par ellipsométrie. Il a ainsi été possible d'obtenir l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance délivrée par le générateur (Figure 2) ; tous les dépôts étant réalisés au même flux de précurseur.

Adaptée du formalisme de Yasuda (Yasuda, 1985), la Figure 2 permet d'identifier 3 régimes de croissance du polymère plasma en fonction de l'énergie fournie au précurseur :

- le domaine (I) correspondant à un régime de croissance homogène, à faible énergie, où la croissance du film augmente linéairement avec la puissance délivrée par le générateur. Dans ce domaine, la structure du précurseur est généralement bien conservée car sa fragmentation est limitée (Hegemann, 2016),
- le domaine (III) qui correspond à un régime de croissance hétérogène, lorsque l'énergie fournie au précurseur est très élevée. Dans ces conditions de dépôt, la structure chimique du précurseur est fortement altérée dans la phase plasmagène et conduit souvent à un polymère plasma très réticulé,
- le domaine (II) qui est un régime intermédiaire où la structure du précurseur est plus ou moins conservée selon l'énergie fournie.

Reste à déterminer si ces différents régimes de croissance ont une influence forte ou non sur les propriétés physico-chimiques des films ainsi que sur leur aptitude à retenir des ions métalliques.

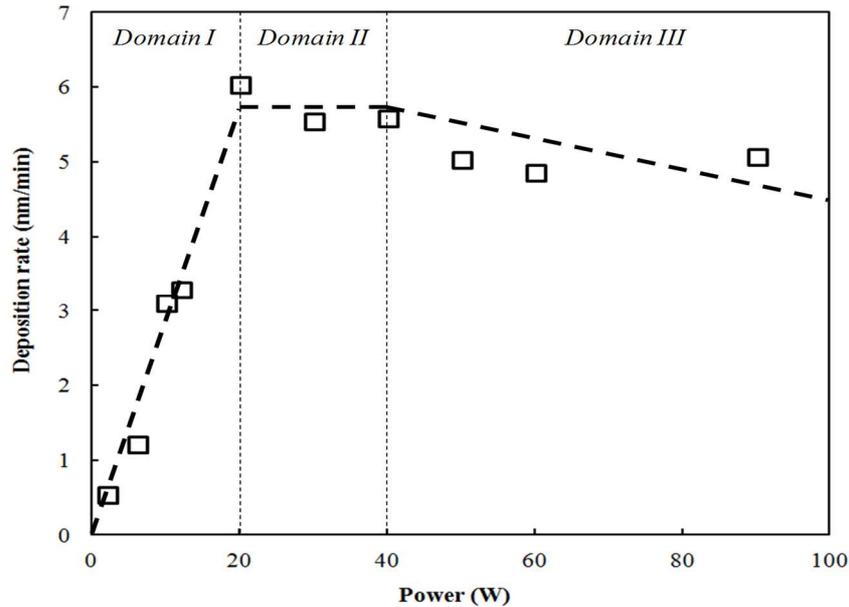


Figure 2 : Représentation de la cinétique de polymérisation plasma de l'allylamine sur du PES (correspondant à une épaisseur déposée par unité de temps) en fonction de l'énergie fournie au précurseur.

III) Caractérisation des films minces de poly(allylamine)

1) Préparation des substrats :

Afin de pouvoir caractériser les films plasma de poly(allylamine) par spectroscopies XPS et PM-IRRAS ainsi que par des mesures de rugosité par AFM, il est nécessaire de travailler sur des wafers en silicium recouverts d'une couche de polyéthersulfone car ces techniques ne peuvent être appliquées à des membranes organiques en PES. Aussi, des wafers en silicium (de dimensions 1,5 cm x 1,5 cm, Silicon Materials Inc.) ont été utilisés comme substrats pour le dépôt de films de poly(allylamine). Avant d'être utilisés à cette fin, ils ont d'abord été nettoyés au moyen d'un traitement UV/ozone pendant 30 min afin d'éliminer les contaminants organiques et d'enrichir la surface en fonctions silanols. La silanisation des substrats a ensuite été immédiatement réalisée en immergeant les wafers pendant 2 h dans une solution à 2 mM de 3-(N-allylamino)propyltriméthoxysilane (95 %, abcr GmbH) dans du chloroforme. Les substrats ainsi silanisés sont rincés abondamment avec du chloroforme et de l'éthanol, puis séchés sous flux d'azote. Afin d'imiter les membranes en polyéthersulfone, une solution de

polyéthersulfone à 0,5 wt% (PES, Aldrich) dans du dichlorométhane est spin-coatée (6000 rpm, 1 min) sur les wafers en silicium, ce qui aboutit à la formation d'un film de PES sur les wafers en silicium. Nous obtenons alors une couche de PES d'une épaisseur de 35 nm.

2) Résultats des caractérisations des films de poly(allylamine) :

La caractérisation chimique et physico-chimique des polymères plasma obtenus a permis de confirmer l'existence des trois domaines correspondant aux trois régimes de croissance du polymère. Aussi, des spectres XPS haute résolution ont été effectués afin de caractériser les groupements fonctionnels du précurseur présents dans le film polymère plasma. A cette fin, les spectres haute-résolution C1s, O1s et N1s ont été déconvolués pour pouvoir calculer les proportions des composés azotés à l'intérieur des films polymères. Comme indiqué sur la Figure 3, des groupements amine, nitrile, imine, amide et oxazo ont pu être identifiés dans chacun des films de poly(allylamine) préparés par polymérisation plasma. Les proportions de ces différents groupements dans les films de poly(allylamine) varient clairement en fonction des conditions opératoires utilisées pour déposer les films.

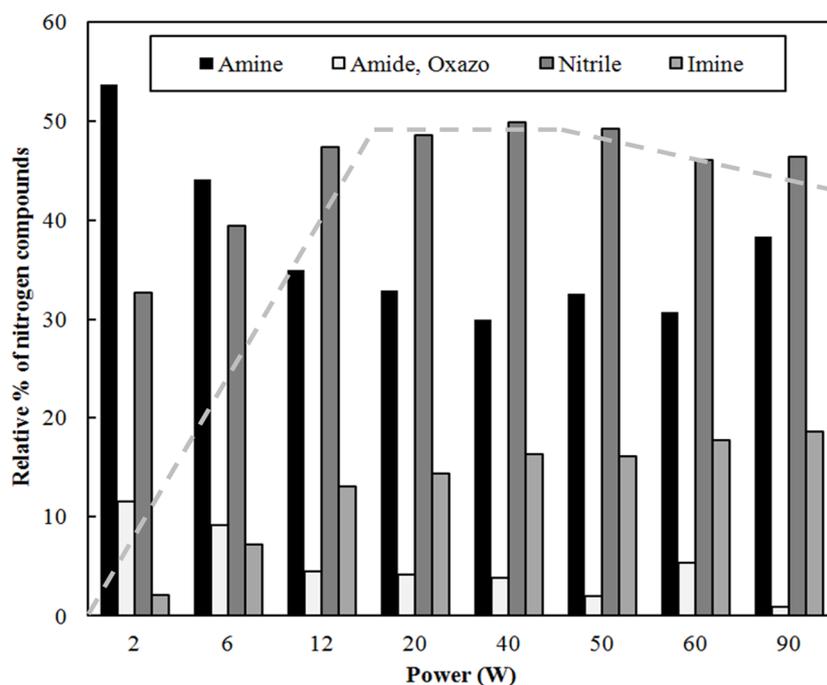


Figure 3 : Proportions relatives des composés azotés présents dans les films minces de poly(allylamine) pour différentes conditions opératoires de polymérisation plasma. Les pointillés gris rappellent la tendance observée sur la Figure 2 en termes de cinétique de croissance des films.

Quelle que soit la puissance délivrée par le générateur (dans le domaine de puissance étudié), la fragmentation de l'allylamine se produit durant la polymérisation plasma. La proportion de groupements amine diminue lorsque la puissance du générateur augmente alors que la décomposition du précurseur en nitrile et imine augmente. De plus, des composés de type amide et oxazo ont également été trouvés dans le polymère plasma. Leur proportion décroît quand la puissance délivrée par le générateur augmente, ce qui est en accord avec la diminution de la quantité d'oxygène contenue dans le film polymère. Il est à noter que la quantité maximale d'amine dans le film atteint 54% et qu'elle est obtenue pour une puissance de 2W (Figure 3). Cette information est importante puisque la quantité d'amines dans les films de poly(allylamine) est un élément considéré comme crucial dans la mesure où ces groupements jouent un rôle important dans la rétention des ions métalliques. Ce résultat est concordant avec celui obtenu lors d'une étude réalisée par Müller *et al.* En effet, ces derniers ont utilisé la polymérisation plasma pour modifier une membrane de poly(fluorure de vinylidène), tantôt au moyen du mode continu tantôt au moyen du mode pulsé, pour greffer des groupements amine. Il s'est avéré que la fonctionnalisation de la surface par un groupement amine primaire était maximale quand une faible puissance de plasma était appliquée. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que la composition chimique du polymère plasma reste pratiquement constante dans le second domaine de la courbe cinétique.

Il est aussi à remarquer que les dépôts pulsés contiennent globalement plus de fonctions amine que les dépôts obtenus en mode continu. Certes, ces dépôts correspondent aux plus faibles puissances mais ce résultat peut également provenir du mode dépôt du polymère plasma. En effet, en mode continu, deux phénomènes se produisent simultanément lors de la croissance du film mince : la polymérisation mais également le bombardement ionique continu du film mince conduisant à son ablation partielle, à une sur-réticulation et à une diminution de la rétention des fonctions amine. A noter toutefois que la sur-réticulation du film mince, déposé en mode continu, peut contribuer à sa capacité de gonflement dans des solutions aqueuses. Ce phénomène pourrait avoir globalement un effet positif sur la capacité de rétention des ions métalliques par ces polymères.

Afin de confirmer les résultats de spectroscopie XPS, nous avons également réalisé des expériences de spectroscopie PM-IRRAS (Polarization Modulated - Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) au moyen d'un spectromètre Bruker IFS 66/S équipé du mode modulation de polarisation PMA 37 et d'un détecteur MCT. Les fonctions identifiées sont nommées sur le spectre de la Figure 4. Elles correspondent à celles déjà mises en évidence précédemment. Par ailleurs, il apparaît que la quantification des fonctions chimiques, et en

particulier des fonctions amines, est difficile d'après ces spectres de sorte qu'il est plus raisonnable de se satisfaire des données obtenues par XPS. Nous pouvons juste remarquer que la bande de vibration caractéristique de l'amine la plus importante est générée par le film de poly(allylamine) synthétisé à une puissance de 2W, ce qui est parfaitement concordant avec les spectres XPS.

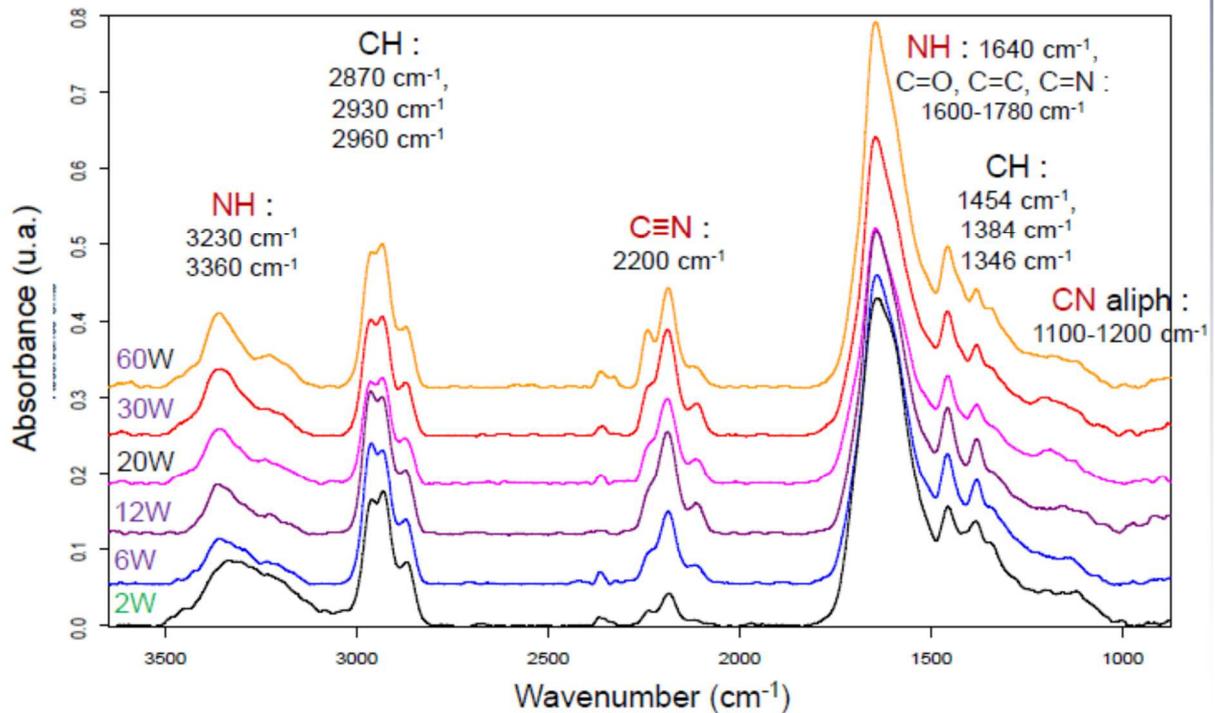


Figure 4 : Spectres PM-IRRAS des films minces de poly(allylamine) pour différentes conditions opératoires de polymérisation plasma et identification des bandes de vibration observées.

Nous avons également mesuré les rugosités des différents échantillons de polymère plasma par Microscopie à Force Atomique afin de déterminer si la puissance délivrée et le mode de polymérisation pouvaient influencer ce paramètre. Toutefois, il ne semble pas que ces rugosités soient très différentes d'un film de poly(allylamine) à l'autre puisque les rugosités arithmétiques (R_a) fluctuent de 0,1 à 0,2 nm et les rugosités RMS (Root Mean Square) de 0,15 à 0,25 nm pour des films polymères d'une épaisseur de 30 nm environ. La rugosité peut donc être considérée comme faible au regard de l'épaisseur et assez similaire d'un film à l'autre.

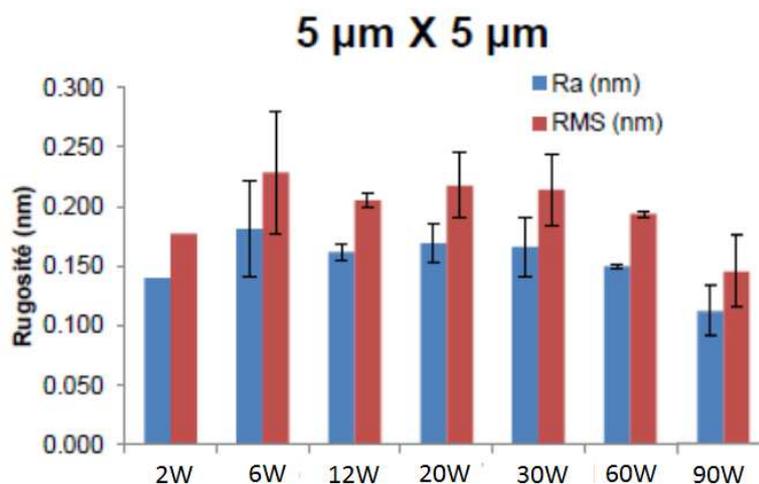


Figure 5 : Mesures des rugosités Ra et RMS des films minces de poly(allylamine) pour différentes conditions opératoires de polymérisation plasma. Mesures réalisées par AFM sur des surfaces de dimensions $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ au moyen d'un microscope Dimension 3000 de Digital Instrument.

IV) Utilisation des films polymères plasma pour l'élimination d'ions nickel(II)

Afin d'étudier l'efficacité des films minces de poly(allylamine) déposés par polymérisation plasma sur l'élimination d'ions nickel (II), nous avons déposé des couches de polymères d'épaisseur 30 nm sur des membranes en PES et réalisé la filtration de solutions contenant 50 ppm d'ions nickel (II) à pH 5 sous une pression trans-membranaire de 2 bars. Comme indiqué dans le Tableau 2, le ratio flux à l'eau avant et après modification n'est pas influencé par le type de polymère plasma déposé sur la membrane en PES. Cette observation amène à confirmer que des polymères plasma d'épaisseur similaire ont bien été préparés puisque le flux traduit la capacité du liquide à traverser les pores de la membrane. Si le flux est le même cela laisse donc penser que la taille effective des pores et donc l'épaisseur de la couche tapissant les pores est également identique. De plus, la concentration en ions nickel (II) dans le perméat a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique et le taux de rétention a ainsi pu être calculé pour chaque membrane modifiée par le polymère plasma. Les taux de rétention du nickel obtenus sont donnés dans la dernière colonne du tableau 2.

Par ailleurs, il apparaît clairement dans le Tableau 2 que le meilleur taux de rétention est obtenu pour une puissance de 2W qui correspond comme nous l'avons dit précédemment à

la puissance pour laquelle la quantité d'amines incorporée dans le film polymère plasma est la plus importante. Ce résultat apparaît donc tout à fait cohérent. De manière générale, le taux de rétention des ions Ni(II) diminue lorsque la puissance du dépôt augmente, c'est-à-dire lorsque la quantité de fonctions amine diminue. Il y a donc un lien direct entre la quantité d'amines incorporée dans le film polymère et sa capacité à retenir les ions métalliques ce qui s'explique par l'aptitude à la chélation des fonctions amines, capacité déjà observée et décrite avec les films polymères auto-assemblés de PAH/PSS. Ceci est vrai jusqu'à une puissance de dépôt de 30W. Lorsque la puissance de dépôt augmente fortement et correspond au régime de croissance hétérogène (domaine (III) sur la Figure 2), le taux de rétention des ions Ni(II) tend à augmenter, bien que la quantité de fonctions amine soit globalement identique à celle du dépôt effectué à 30W. Cette bonne rétention des ions Ni(II) pourrait être due à un autre phénomène probablement lié à la sur-réticulation du polymère plasma. Des expériences sont encore en cours afin de tenter d'expliquer ce phénomène.

P (W)	Flux initial (eau) (F_i en $m.s^{-1}$)	Flux de perméat (eau) (F_p en $m.s^{-1}$)	Flux normalisé F_p/F_i	Taux de rétention des ions Ni^{2+} (%)
2	$5,73 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-6}$	0,020	96%
6	$7,62 \times 10^{-5}$	$7,45 \times 10^{-7}$	0,010	75%
12	$5,23 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-6}$	0,020	72%
20	$7,28 \times 10^{-5}$	$1,64 \times 10^{-6}$	0,023	34%
30	$5,54 \times 10^{-5}$	$9,53 \times 10^{-7}$	0,017	25%
60	$3,92 \times 10^{-5}$	$9,18 \times 10^{-7}$	0,023	81%
60	$3,07 \times 10^{-5}$	$1,88 \times 10^{-6}$	0,061	64%
60	$8,57 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-6}$	0,015	72%
90	$4,00 \times 10^{-5}$	$6,65 \times 10^{-7}$	0,017	81%

Tableau 2 : Mesures du flux avant et après modification chimique des membranes en PES par des films plasma de poly(allylamine) et mesures de la rétention des ions nickel (II) par les différentes membranes modifiées.

Par ailleurs, comme nous l'avons brièvement indiqué précédemment, nous avons également préparé des films plasma de poly(allylamine) d'épaisseurs différentes dans une gamme allant de 10 à 50 nm. Quelle que soit l'épaisseur du film utilisé, le flux de perméat mesuré lors de la filtration d'ions Ni(II) s'est montré assez constant ce qui semble indiquer que le polymère déposé par plasma est principalement en surface et relativement peu sur les parois des pores de la membrane. Il est ainsi probable que la modification de la membrane par le film

polymère bouche en partie l'entrée des pores en ne tapissant que légèrement l'intérieur des pores. Toutefois, cette modification des parois des pores de la membrane suffit à permettre la rétention d'une partie des ions Ni(II) puisque nous obtenons des rétentions supérieures à celle de membranes non modifiées. Par ailleurs, comme le flux après modification est tout de même plus faible que le flux avant modification, cela indique la présence de polymère sur les parois des pores, même si c'est en assez faible quantité. Pour des épaisseurs différentes nous n'avons cependant pas observé de tendance en matière de taux de rétention ce qui laisse à penser que l'épaisseur du film n'est pas le paramètre prédominant ici mais que c'est bien la quantité d'amines en surface.

Conclusion :

Pour résumer cette étude, nous avons donc pu montrer que le meilleur taux de rétention est obtenu pour une puissance de 2W pour laquelle la quantité d'amines incorporée dans le film polymère plasma est la plus importante d'après les analyses XPS et PM-IRRAS. Ce résultat apparaît donc tout à fait cohérent et est confirmé par la diminution du taux de rétention lorsque la quantité de fonctions amine diminue (pour des puissances de dépôts modérées).

Le taux de rétention de 96% obtenu pour une puissance de 2W est réellement prometteur puisqu'il est similaire au taux de rétention obtenu avec des films auto-assemblés de PAH/PSS. De plus, la polymérisation plasma présente l'avantage de ne s'effectuer qu'en une seule étape contrairement à l'auto-assemblage qui nécessite du temps pour construire un film composé de 11 couches successives de polyélectrolytes.

Il sera donc intéressant dans le futur d'étudier plus en détails les capacités d'élimination des films polymères plasma, en étudiant notamment le vieillissement des membranes mais aussi en testant d'autres ions métalliques et en travaillant avec d'autres concentrations en ions et sur des solutions polymétalliques.

Les films déposés par la technique de polymérisation plasma n'ayant jusqu'à ce jour fait l'objet d'aucune étude dans le domaine de l'abattement d'ions métalliques d'après la littérature, ces études ultérieures permettront de juger du réel potentiel des films minces synthétisés par polymérisation plasma pour des applications dans le domaine de la décontamination d'eaux polluées.

Conclusion Générale :

Ce travail avait pour objet d'aborder la problématique du traitement des eaux polluées, problématique au combien importante pour le devenir de notre écosystème et de notre santé en raison de la pollution induite par l'urbanisation, l'agriculture et nombre d'industries. Cependant, si nous avons visé cette application d'intérêt général, il ne s'agissait pas d'un travail purement applicatif et nous avons la volonté d'acquérir des connaissances nouvelles également dans divers domaines de la chimie et en particulier dans ceux touchant aux polymères, aux particules et aux membranes, qui font partie des objets sur lesquels travaille l'équipe de recherche Matériaux et Surfaces Fonctionnels de l'Institut UTINAM.

Aussi, nous avons commencé par utiliser la méthode de filtration membranaire, connue pour être une des techniques les plus efficaces de dépollution des eaux usées et qui est également considérée comme facile à mettre en œuvre et assez peu coûteuse. Parmi les différents types de filtration, l'ultrafiltration est souvent utilisée pour des applications dans l'agroalimentaire ou l'élimination d'effluents volumineux car elle est performante et ne nécessite pas de travailler sous pression élevée. Toutefois, ces membranes ne sont pas adaptées à l'élimination de métaux lourds. En effet, la taille des ions métalliques à éliminer est inférieure à la taille des pores de ces membranes d'ultrafiltration ce qui les rend inefficaces. En revanche, les membranes de nanofiltration permettent d'éliminer ces ions mais nécessitent des pressions élevées et des coûts de fonctionnement plus grands ce qui n'est pas non plus optimal.

Dans ce contexte, la solution que nous avons proposée est d'utiliser des membranes d'ultrafiltration mais en les fonctionnalisant afin de réduire l'espace libre dans les pores tout en conservant une pression de travail faible. Nous approchons alors des dimensions des pores de nanofiltration, mais sans avoir besoin de fortes pressions. De plus, il s'agit de fonctionnaliser la membrane par un film composé d'espèces complexantes ce qui permet également d'améliorer la décontamination des solutions polluées. Ainsi, après avoir vérifié que les membranes en PES non modifiées utilisées sont effectivement incapables de retenir des ions métalliques (rétention inférieure à 5% dans tous les cas), nous les avons modifiées par immersion successive dans des solutions de polycation (PAH) et de polyanion (PSS) en utilisant la technique couche par couche. Après avoir montré que les membranes étaient bien modifiées par spectroscopie infrarouge et par mesures d'angle de contact, et avoir étudié leur croissance par réflectométrie laser et par des expériences de microbalance à quartz, nous avons pu montrer l'efficacité de la membrane

ainsi fonctionnalisée en matière de décontamination de cations métalliques. En effet, les membranes fonctionnalisées au moyen du couple PAH/PSS ont permis d'éliminer 90% des ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) présents dans des solutions initiales à 50 ppm (une concentration qui est déjà bien supérieure aux normes en vigueur). Pour des solutions métalliques à très forte concentration (jusqu'à 1200 ppm), ces membranes modifiées ont également permis d'atteindre des taux de rétention assez élevés (de l'ordre de 60-70% selon les ions et les conditions). Ces résultats ont été obtenus aussi bien pour des solutions monométalliques que pour des solutions polymétalliques. De plus, lors de la filtration de solutions contenant plusieurs ions, nous n'avons pas observé de sélectivité de la membrane vis-à-vis de l'un ou de l'autre de ces ions puisque les taux de rétention de chacun de ces ions sont toujours demeurés du même ordre de grandeur.

L'efficacité en matière de rétention de ces membranes modifiées s'explique par plusieurs phénomènes physico-chimiques. Tout d'abord, il se produit un phénomène de répulsion électrostatique entre la dernière couche de polyélectrolyte déposée à la surface de la membrane qui est chargée positivement (PAH) et les dications métalliques (Ni(II), Cu(II), Zn(II)). Cet effet de répulsion, à l'entrée des pores, empêche le passage des ions à travers les pores de ces membranes fonctionnalisées. L'influence de la charge du polyélectrolyte déposé en surface peut être démontrée en effectuant la même filtration mais avec un film polymère terminé par une couche de polyanion, puisque dans ce cas la rétention par la membrane modifiée est significativement moins forte. Ensuite, l'efficacité de la décontamination est améliorée par le phénomène de complexation des ions métalliques grâce aux fonctions carboxylates et sulfonates présentes dans les films polymères. Enfin, le film polymère vient tapisser les parois des pores de la membrane ce qui peut empêcher le passage des ions métalliques par effet stérique. Pour que ces membranes modifiées soient intéressantes, il ne suffit pas qu'elles soient efficaces en matière de rétention des ions mais il faut aussi qu'elles soient i) utilisables plusieurs fois, ii) stables dans le temps, iii) ne se colmatent pas et iv) puissent être nettoyées pour être réutilisées. C'est pourquoi nous avons également étudié le vieillissement de la membrane ou plus exactement la capacité de la membrane à être utilisée lors de plusieurs filtrations successives tout en demeurant efficace en matière de rétention des ions. Ainsi, nous avons filtré des solutions contaminées par des cations métalliques pendant 20 heures (soit 25 filtrations successives) avec la même membrane modifiée et nous avons constaté une stabilité des taux de rétention obtenus mais aussi une stabilité du flux. Ceci indique que les membranes demeurent efficaces et sont donc utilisables un certain nombre de fois sans qu'il n'y ait décrochage du film (ce qui est confirmé par des analyses de carbone organique total). Par ailleurs, la stabilité du

flux indique qu'il ne se produit pas de phénomène de colmatage ce qui est bien sûr important pour le bon fonctionnement des membranes. Enfin, il est à noter qu'il est possible de retirer le film polymère des membranes, c'est-à-dire de nettoyer les membranes, en utilisant de la soude et de pouvoir réutiliser ces mêmes membranes dans des conditions de fonctionnalisation différentes sans perte de flux.

Même si les résultats obtenus au moyen des membranes modifiés sont très satisfaisants, nous ne sommes pas parvenus à éliminer tous les ions présents en solution. Aussi, nous avons choisi d'ajouter une étape d'élimination consistant à utiliser des particules modifiées comme adsorbants des ions métalliques. Notre choix, en matière de fonctionnalisation des particules de silice, s'est porté sur des molécules de type cyclames et chitosanes carboxylés en raison de leurs propriétés complexantes préalablement démontrées. Ceci s'est d'ailleurs confirmé lorsque nous avons étudié les capacités d'adsorption des particules SiO₂-CYCL et SiO₂-CMCS puisque nous avons obtenu des capacités d'adsorption vis-à-vis des ions Cu(II), Zn(II) et Ni(II) comparables à celles des meilleurs adsorbants décrits dans la littérature. Par ailleurs, nous avons pu constater que la capacité d'adsorption des particules modifiées était plus élevée envers les ions Cu(II) qu'envers les autres ions, ce qui est également confirmé par d'autres études antérieures.

Ainsi, en couplant filtration et adsorption, nous avons été en mesure d'éliminer l'ensemble des ions métalliques présents initialement dans les solutions polymétalliques, en tout cas lorsque les concentrations initiales des solutions étaient de l'ordre de 50 ppm, et ce aussi bien avec les particules de type SiO₂-CYCL qu'avec les particules de type SiO₂-CMCS. Bien sûr, lorsque la concentration initiale en ions métalliques est extrêmement importante (800 ou 1200 ppm), il n'est pas possible d'éliminer l'ensemble des ions mais nous parvenons quand même à atteindre des taux de rétention de l'ordre de 70% au total ce qui signifie que nous éliminons de très fortes quantités d'ions métalliques (de l'ordre de 800 ppm). Là encore, ces concentrations sont bien au-delà des normes en vigueur et des concentrations des effluents généralement traités mais nous avons souhaité utilisé ces fortes concentrations afin de déterminer les limites de notre procédé.

Nous avons aussi montré qu'il est possible de fortement concentrer le rétentat en filtrant pendant une longue durée, puis de réduire les cations métalliques Cu(II) par voie électrochimique afin de récupérer le cuivre sous forme solide avec un rendement intéressant (environ 80%).

Par ailleurs, l'utilisation de polyélectrolytes naturels, tels que les lignosulfonates ou le chitosane, a également été envisagée. Une première étude a montré que l'utilisation de lignosulfonates comme polyanions donne des résultats intéressants. Par contre, l'utilisation du

chitosane est plus délicate. En effet, sa faible solubilité dans l'eau le rend plus difficile à utiliser et des études complémentaires sont nécessaires pour conclure sur l'efficacité de son utilisation.

En plus du travail réalisé sur le procédé couplant filtration et adsorption, nous avons souhaité tester une autre technique de fonctionnalisation, la polymérisation par voie plasma. Ainsi, ces mêmes membranes organiques non-modifiées ont été placées dans un réacteur et modifiées par polymérisation plasma de l'allylamine. Ces modifications de surface ont été réalisées au sein de l'IS2M à Mulhouse et ont permis de montrer qu'il est possible de modifier la surface des membranes organiques au moyen de cette technique. Il a aussi été montré que les paramètres utilisés lors de la polymérisation plasma sont cruciaux (polymérisation pulsée ou continue, puissance imposée, temps de dépôt) et modifient significativement les caractéristiques du film adsorbé sur la membrane. Ainsi, en fonction des conditions utilisées, il est possible d'atteindre des taux de rétention allant de 34% à 93% pour une polymérisation en mode continu et pour des concentrations initiales de Ni(II) de 50 ppm. Lorsque la polymérisation est réalisée en mode pulsé, les membranes modifiées atteignent cette fois des taux de rétention variant de 25% à 98% en ions Ni(II). De plus, nous avons pu montrer que la rétention d'ions par le film polymère déposé par voie plasma est d'autant plus importante que le film contient plus de fonctions amine. Ces travaux sont donc prometteurs mais nécessitent d'être poursuivis afin d'optimiser les conditions de dépôt, de tester d'autres ions mais aussi des solutions contenant plusieurs ions métalliques différents. Il est aussi envisageable d'ajouter une étape d'adsorption avec des particules fonctionnalisées comme celles préparées dans cette étude.

A l'issue de ce travail, nous pensons avoir montré que la modification de membranes par des polymères couplés à des particules fonctionnalisées par des composés chélatants permet d'envisager la décontamination de solutions polluées par des ions métalliques de façon satisfaisante (tout en récupérant les métaux même si les procédés mis en œuvre peuvent sans doute être encore améliorés et optimisés). Par ailleurs, pour ce qui est des modifications par polymérisation plasma, nous n'avons pour l'instant travaillé que sur un monomère, l'allylamine, et il serait intéressant de tester d'autres types de monomères (potentiellement chélatants) afin de comparer leur efficacité.

Il conviendrait également à l'avenir de tester notre système sur une solution réelle c'est-à-dire provenant d'eaux rejetées par une industrie et ne contenant pas que des polluants métalliques. La confrontation avec un système réel fera sans doute naître de nouvelles problématiques dues à la présence d'autres espèces (notamment organiques) pouvant également générer du colmatage. Par ailleurs, il serait intéressant de filtrer des solutions polymétalliques contenant d'autres ions, non divalents, afin de déterminer s'il existe alors une sélectivité de la

part de la membrane en raison de la différence de charge. Enfin, si cette étude s'est focalisée dans le domaine environnemental, d'autres applications sont possibles, notamment dans le domaine de la séparation de molécules biologiques pour la pharmacie, ou dans le domaine de la séparation eau/huile pour des applications industrielles. Enfin, si nous avons réalisé l'ensemble de cette étude avec des membranes organiques, il serait intéressant d'effectuer des travaux similaires au moyen de membranes inorganiques pour lesquelles les effets de charge pourraient être encore plus importants.

Bibliographie :

-A-

A. Airoudj, F. Bally-Le Gall, V. Roucoules, Textile with Durable Janus Wetting Properties Produced by Plasma Polymerization, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 29162-29172.

L.C. Ajjabi, L. Chouba, Biosorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 3485-3489.

M. Algarra, M.V. Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, J. Jimenez-Jimenez, Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41 *Chemosphere* 59 (2005) 779-786.

B. Al-Rashdi, C Somerfield, N. Hilal, Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration techniques, *Sep. Purif. Rev.* 40 (2011) 209-259.

B. Alyüz, S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 482-488.

-B-

C. Ba, B.A Ladner, J. Economy, Using polyelectrolytes coatings to improve fouling resistance of a positively charged nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 347 (2010) 250-259.

S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater. B* 97 (2003) 219-243.

P.L. Bai, X.L. Cao, F.M. Cao, Y.L. Ma, H.C. Li, C.S. Zhao, Modification of polyethersulfone matrix by grafting functional groups and the research of biomedical performance, *J. Biomater. Sci. – Polym E* 21 (2010) 1559-1572.

F. Basarir, E.Y. Choi, S.H. Moon, K.C. Song, T.H. Yoon, Electrochemical properties of PP membranes with plasma polymer coatings of acrylic acid, *Journal of Membrane Science* (2005) 66-74.

I.L. Batalha, A. Hussain, A.C.A. Roque, Gum arabic coated magnetic nanoparticles with affinity ligands specific for antibodies, *J. Molec. Recognition* 23 (2010) 462-471.

M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 117-125.

J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.

M. Belkacem, M. Khodir, S. Abdelkrim, Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, *Desalination* 228 (2008) 245-254.

T. Benamor, Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée, Thèse de l'Université de Haute-Alsace, Mulhouse (2011).

A. Bernkop-Schnürch, S. Steininger, Synthesis and characterisation of mucoadhesive - thiolated polymers, *Intern. J. Pharmaceutics* 194 (2000) 239-247.

H. Bessbousse, T. Rhlalu, J.F. Verchère, L. Lebrun, Removal of heavy letal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix, *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 249-259.

K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2008) 114-131.

J. Binkley, J.A. Simpson, Heavy metals in wastewater treatment processes, *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*, 2003, 597-610.

C.E. Borba, R. Guirardello, E.A. Silva, M.T. Veit, C.R.G. Tavares, Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochem. Eng. J.* 30 (2006) 184-191.

A. Bourg, Nature as outlaw – ecology and the law, *Esprit* 6 (1995) 192-194.

J.N. Brown, B.M. Peake, Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff, *Sci. Total Environ.* 359 (2006) 145-155.

M.L. Bruening, D.M. Sullivan, Enhancing the ion-transport selectivity of multilayer polyelectrolyte membranes, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3833-3837.

S.L. Burkett, S.D. Sims, S.Mannet. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chem Commun* 11 (1996) 1367-1368.

C.C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, A. Foissy, A new approach to determine the mean refractive index and the thickness of polyelectrolyte multilayer using optical reflectometry, *Colloids Surf. A* 289 (2006) 163–171.

-C-

O. Carton, D. Ben Salem, S. Bhatt, J. Pulpytel, F. Arefi-Khonsari, Plasma Polymerization of Acrylic Acid by Atmospheric Pressure Nitrogen Plasma Jet for Biomedical Applications, *Plasma Proces. Polym.* 9 (2012) 984-993.

J.H. Chang, A.V. Ellis, C.T. Yan, C.H. Tung, The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 216-221.

L. Charentanyarak, Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Wat. Sci. Technol.* 39 (1999) 135-138.

G.H. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11-41.

H. Chen, G. Belfort, Surface modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by low-temperature plasma-induced graft polymerization, *J. Applied Polym. Sci.* 72 (1999) 1699-1711.

C. Cheng, N. White, H. Shi, M. Robson, M. L. Bruening, Cation separations in electro dialysis through membranes coated with polyelectrolyte multilayers, *Polymer* 55 (2014) 1397-1403.

L.Y. Chu, S. Wang, W.M. Chen, Surface modification of ceramic-supported polyethersulfone membranes by interfacial polymerization for reduced membrane fouling, *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005) 1934-1940.

A. Cimini, M. Moresi, Novel cold sterilization and stabilization process applied to a pale lager, *Journal of Food Eng.* 145 (2015) 1-9.

D. Cokeliler, M. Mutlu, Performance of amperometric alcohol electrodes prepared by plasma polymerization technique, *Anal. Chim. Acta* 469 (2002) 217-223.

-D-

G. Decher, Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science* 277 (1997) 1232-1237.

C. Delacote, F. Gaslain, B. Lebeau, A. Walcarius, Factors affecting the reactivity of thiol-functionalized mesoporous silica adsorbents toward mercury(II), *Talanta*, 79 (2009) 877-886.

M. V. Dinu, E. S. Dragan, Evaluation of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosane/clinoptilolite composite : Kinetics and isotherms, *Chem. Eng. Journal* 160 (2010) 157-163.

A. Du Pont, Lime treatment of liquid waste containing heavy metals, *Pollut. Eng.* 4 (1987) 84-88.

-E-

A.G. El Samrani, B.S. Lartiges, F. Villieras, Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization, *Water Res.* 42 (2008) 951-960.

A. Escoda, M. Euvrard, S. Lakard, J. Husson, A.S. Mohamed, M. Knorr, Ultrafiltration-assisted retention of Cu(II) ions by adsorption on chitosane-functionalized colloidal silica particles, *Separ. Purif. Techn.* 118 (2013) 25-32.

-F-

G.J. Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Chapman and Hall, London, 1993.

F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 407-418.

-G-

L.X. Gao, H. Gu, A. Rahardianto, P. D. Christofides, Y. Cohen, Self-adaptive cycle-to-cycle control of in-line coagulant dosing in ultrafiltration for pre-treatment of reverse osmosis feed water, *Desalination* 401 (2017) 22-31.

C.V. Gherasim, G. Bourceanu, R.I. Olairu, C. Arsene, Removal of lead(II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer, *J. Membr. Sci.* 377 (2011) 167-174.

C.V. Gherasim, K. Hanckova, J. Palarcik, P. Mikulasek, Investigation of cobalt(II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 490 (2015) 46-56.

F. Gode, E. Pehlivan, Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 330-337.

A. Goonetilleke, E. Thomas, S. Ginn, D. Gilbert, Understanding the role of land use in urban stormwater quality management, *J. Environ. Manag.* 74 (2005) 31-42.

G. Grundmeier, P. Thiemann, J. Carpentier, V. Barranco, Tailored thin plasma polymers for the corrosion protection of metals, *Surf. Coat. Techn.* 174-175 (2003) 996-1001.

C. Gunawardana, A. Goonetilleke, P. Egodawatta, L. Dawes, S. Kokot, Source characterization of road dust based on chemical and mineralogical composition, *Chemosphere* 87 (2012) 163-170.

-H-

J. Han, W. Qiu, J. Hu, W. Gao, Chemisorption of estrone in nylon microfiltration membranes: adsorption mechanism and potential use for estrone removal from water, *Water Res.* 46 (2012) 873-881.

N.P. Hankins, N. Lu, N. Hilal, Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation, *Sep. Purif. Tech.* 51 (2006) 48-56.

D. Hegemann, M. Michlicek, N.E. Blanchard, U. Schütz, D. Lohmann, M. Vandebossche, L. Zajickova, M. Drabik, Deposition of Functional Plasma Polymers Influenced by Reactor Geometry in Capacitively Coupled Discharges, *Plasma Proc. Polym.* 13 (2016) 279-286.

M. Hofman, R. Pietrzak, Copper ions removal from liquid phase by PES membranes functionalized by introduction of carbonaceous materials, *Chem. Eng. Journal* 215-216 (2013) 216-221.

P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell, The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere* 59 (2005) 355-367.

M. Homayoonfal, A. Akbari, M.R. Mehrnia, Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening, *Desalination* 263 (2010) 217-225.

S.U. Hong, M.L. Bruening, Separation of amino acid mixtures using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 280 (2006) 1-5.

H. Hu, Human health and heavy metals exposure, In *Life Support: The Environment and Human Health*. MIT Press, 2002, pp. 65-82.

J.L. Huisman, G. Schouten, C. Schultz, Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry, *Hydrometallurgy* 83 (2006) 106-113.

-I-

G. Issabayeva, M.K. Aroua, N.M. Sulaiman, Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell, *Desalination* 194 (2006) 192-201.

-J-

Y. Jiang, Q. Gao, H. Yu, Y. Chen, F. Deng, Intensively competitive adsorption for heavy metal ions by PAMAM-SBA-15 and EDTA-PAMAM-SBA-15 inorganic-organic hybrid materials, *Micropor. Mesopor. Mater.* 103 (2007) 316-324.

Z.Q. Jiang, Z.J. Jiang, X.Y. Yu, Y.D. Meng, Preparation of Proton Exchange Membranes by a Plasma Polymerization Method and Application in Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs), *Plasma Proces. Polym.* 7 (2010) 382-389.

R.S. Juang, H.J. Shao, Effect of pH on competitive adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) from water onto chitosane beads, *Adsorption* 8 (2002) 71-78.

F.E. Jurin, C.C. Buron, C. Magnenet, M. Quinart, S. Lakard, C. Filiatre, B. Lakard, Predictive tools for selection of appropriate polyelectrolyte multilayer film for the functionalization of organic membranes, *Colloids Surf. A* 486 (2015) 153-160.

-K-

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

C. Kavakli, S.A. Tuncel, B. Salih, Selectivity of cyclam modified poly (p-chloromethyl styrene-ethyleneglycol dimethacrylate) microbeads for Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II), *Sep. Purif. Tech.* 45 (2005) 32-40.

H.I. Kim, S.S. Kim, Plasma treatment of polypropylene and polysulfone supports for thin film composite reverse osmosis membrane, *J. Membr. Sci.* 286 (2006) 193-201.

A. Kongsuwan, P. Patnukao, P. Pavasant, Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark, *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 465-470.

D. Kovacevic, S. van der Burgh, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart, Kinetics of Formation and Dissolution of Weak Polyelectrolyte Multilayers: Role of Salt and Free Polyions, *Langmuir*, 18 (2002) 5607-5612.

K.R. Kull, M.L. Steen, E.R. Fisher, Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes, *J. Membr. Sci.* 246 (2005) 203-215.

R. Kumar, A. M. Isloor, A.F. Ismail, Preparation and evaluation of heavy metal rejection properties of polysulfone/chitosane, polysulfone/*N*-succinyl chitosane and polysulfone/*N*-propylphosphonyl chitosane blend ultrafiltration membranes, *Desalination* 350 (2014) 102-108.

-L-

R. Laus, T. G. Costa, B. Szpoganicz, V. T. Fávere, Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosane crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 233-241.

R.H. Lajimi, A.B. Abdallah, E. Ferjani, M.S. Roudesli, A. Deratani, Change of the performance properties of nanofiltration cellulose acetate membranes by surface adsorption of polyelectrolyte multilayers, *Desalination* 163 (2004) 193-202

K.H. Lanouette, Heavy metals removal, *Chem. Eng.* 84 (1977) 73-80.

P. Lavalle, C. Gergely, F.J.G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.C. Voegel, C. Picart, Comparison of the structure of polyelectrolyte multilayer films exhibiting a linear and an exponential growth regime: An in situ atomic force microscopy study, *Macromolecules* 35 (2002) 4458-4465.

P. Le Dung, M. Milas, M. Rinaudo, J. Desbrieres. Water soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosane. *Carbohydrate Polymers* 24 (1994) 209-214.

B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, Synthesis of functionalized porous silica via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents, *Micropor. Mesopor. Mater.* 50 (2001) 77-90.

J.M. Levasalmi, T.J. Mac Carthy, Poly(4-methyl-1-pentene)-supported polyelectrolyte multilayer films: Preparation and gas permeability, *Macromolecules* 30 (1997) 1752-1757.

P. Liang, Y. Zhao, Q. Shen, D. Wang, D. Xu, The effect of carboxymethyl chitosane on the precipitation of calcium carbonate, *J. Cryst. Growth* 261 (2004) 571-576.

Z.M. Liu, Z.K. Xu, L.S. Wan, J. Wu, M. Ulbricht, Surface modification of polypropylene microfiltration membranes by the immobilization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone): a facile plasma approach, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 21-31.

C.H. Lo, J.K. Huang, W.S. Hung, S.H. Huang, M.D. Guzman, V. Rouessac, C.L. Li, C.C. Hu, K.R. Lee, J.Y. Lai Investigation on the variation in the fine structure of plasma-polymerized composite membrane by positron annihilation spectroscopy, *J. Membr. Sci.* 337 (2009) 297-303.

-M-

Y.K. Ma, P. Egodawatta, J. McGree, A. Liu, A. Goonetilleke, Human health risk assessment of heavy metals in urban stormwater, *Sci. of the Total Environ.* 557-558 (2016) 764-772.

D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, S. Tailland, K.A. Utting, Organically modified hexagonal mesoporous silicas (HMS) – remarkable effect of preparation solvent on physical and chemical properties, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1843-1849.

C. Magnenet, S. Lakard, C.C. Buron, B. Lakard, Functionalization of organic membranes by polyelectrolyte multilayer assemblies: Application to the removal of copper ion from aqueous solutions, *JCIS* 376 (2012) 202-208.

C. Magnenet, F.E Jurin, S. Lakard, C.C Buron, B. Lakard, Polyelectrolyte modification of ultrafiltration membran for removal of copper ions, *Colloids Surf. A* 18091 (2013) 170-177.

R. Malaisamy, A. Talla-Nwafo, K. L. Jones, Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions, Original Research Article, *Separation and Purification Technology* 77 (2011) 367-374.

A.E. Martell, R.M. Smith, *Critical stability constants*, vol. 4, Plenum Press, New York, 1974.

A. Martin, J.M. Arsuaga, N. Roldan, J. de Abajo, A. Martinez, A. Sotto, Enhanced ultrafiltration PES membranes doped with mesostructured functionalized silica particles, *Desalination* 357 (2015) 16-25.

B.Y. Medina, M.L. Torem, L.M.S. de Mesquita, On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol, *Minerals Engineering* 18 (2005) 225-231.

A. Mehdi, Self-assembly of layered functionalized hybrid materials, A good opportunity for extractive chemistry, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9281-9286.

A. Mehdi, C. Reyé, R. Corriu, From molecular chemistry to hybrid nanomaterials, Design and functionalization, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 563-574.

J. Meier-Haack, N.A. Booker, T. Carroll, A permeability-controlled microfiltration membrane for reduced fouling in drinking water treatment, *Water Research* 37 (2003) 585-588.

D. Meinhold, R. Schweiss, S. Zschoche, A. Janke, A. Baier, F. Simon, H. Dorschner, C. Werner, Hydrogel characteristics of electron-beam- immobilized poly (vinyl pyrrolidone) films on poly(ethylene terephthalate) supports, *Langmuir* 20 (2004) 396-401.

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

O.A.C. Monteiro Jr., C. Airoidi, Some thermodynamic data on copper-chitin and copperchitosane biopolymer interactions, *JCIS* 212 (1999) 212-219.

M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, H. Modarress, Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination* 217 (2007) 276-281.

M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J.R. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 199-210.

C. Mörke, H. Rebl, B. Finke, M. Dubs, P. Nestler, A. Airoudj, V. Roucoules, M. Schnabelrauch, A. Körtge, K. Anselme, C.A. Helm, J.B. Nebe, Abrogated cell contact guidance on amino-functionalized microgrooves, *ACS Appl. Mater Interfaces* 9 (2017) 10461-10471.

R. Mouawia, A. Mehdi, C. Reyé, R. Corriu, Synthesis of bifunctionalized-pore mesoporous organosilica. Study of the accessibility and the distribution of functions in the pore channels, *New J. Chem.* 30 (2006) 1077-1082.

M. Müller, C. Oehr, Plasma aminofunctionalisation of PVDF microfiltration membranes: comparison of the in plasma modifications with a grafting method using ESCA and an amino-selective fluorescent probe, *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 802-807.

P. Mukherjee, K.L Jones, J.O Abitoye, Surface modification of nanofiltration membranes by ion implantation, *J. Membr. Sci.* 254 (2005) 303-310.

M. Muresanu, A. Reiss, I. Stefanescu, E. David, V. Parvulescu, G. Renard, V. Hulea, Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation, *Chemosphere* 73 (2008) 1499-1504.

Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari, Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 70-77.

-N-

L.Y. Ng, A.W. Mohammad, C.Y. Ng, A review on nanofiltration membrane fabrication and modification using polyelectrolytes: effective ways to develop membrane selective barriers and rejection capability, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 197 (2013) 85-107.

-O-

D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F. O'Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6709-6724.

N. Oyaro, O. Juddy, E.N.M. Murago, E. Gitonga, The contents of Pb, Cu, Zn, and Cd in meat in Nairobi, Kenya. *Int. J. Food Agric. Environ.* 5 (2007) 119-121.

A. Özverdi, M. Erdem, Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 626-632.

-P-

A.T. Paulino, F.A.S. Minasse, M.R. Guilherme, A.V. Reis, E.C. Muniz, J. Nozaki, Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 479-487.

D.A. Phipps, Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems In: Effects of heavy metal pollution on plants, Lepp N.W. (ed), Applied Science Publishers, London, UK, 1981, pp. 1-54.

J. Pieracci, J.V. Crivello, G. Belfort, UV-assisted graft polymerization of N-vinyl- 2-pyrrolidinone onto poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes using selective UV wavelengths, *Chem. Mater.* 14 (2002) 256-265.

C.K.S. Pillai, W. Paul, C. P. Sharma, Chitin and chitosane polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, Progress in Polymer Science Publisher, 2009, pp. 641-678.

-Q-

-R-

-S-

B.K. Sarma, A.R. Pal, H. Bailung, J. Chutia, Extended Conjugation in Polyaniline Like Structure Prepared by Plasma Polymerization Suitable for Optoelectronic Applications, Plasma Chem. Plasma. Proces. 31 (2011) 741-754.

N.A.M. Shazili, K. Yunus, A.S. Ahmad, N. Abdullah, M.K. Abd Rashid, Heavy metal pollution status in the Malaysian aquatic environment, Aquatic Ecosystem Health & Management 9 (2006) 137-145.

C.J. Sheng, S. Wijeratne, C. Cheng, G.L. Baker, M.L. Bruening, Facilitated ion transport through polyelectrolyte multilayer films containing metal-binding ligands, J. Membr. Sci. 459 (2014) 169-176.

D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, Inorg. Chem., Oxford University Press, Oxford; 1992.

N.I. Shtanko, V.Y. Kabanov, P.Y. Apel, M. Yoshida, A.I. Vilenskii, Preparation of permeability-controlled track membranes on the basis of 'smart' polymers, J. Membr. Sci. 179 (2000) 155-161.

R. Singhon, J. Husson, M. Knorr, M. Euvrard, Preparation of silica-supported biosorbents for copper (II) removal, J. Disp. Sci. Tech. 93 (2012) 1-7.

R. Singhon, J. Husson, M. Knorr, B. Lakard, M.Euvrard; Adsorption of Ni(II) ions on colloidal hybrid organic–inorganic silica composites, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 93 (2012) 1-7.

B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.* 225 (2003) 63-76.

M.L. Steen, L. Hymas, E.D. Havey, N.E. Capps, D.G. Castner, E.R. Fisher, Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for permanent hydrophilic surface modification, *J. Membr. Sci.* 188 (2001) 97-114.

B. Su, T. Wang, Z. Wang, X. Gao, C. Gao, Preparation and performance of dynamic layer-by-layer PDADMAC/PSS nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 423-424 (2012) 324-331.

D.M. Suflet, G.C. Chitanu, J. Desbrieres, Phosphorylated polysaccharides. 2. Synthesis and properties of phosphorylated dextran, *Carbohydrate Polymers* 82 (2010) 1271-1277.

-T-

J.J. Thevarajah, J.C. Bulanadi, M. Wagner, M. Gaborieau, P. Castignolles, Towards a less biased dissolution of chitosane, *Analytica Chimica Acta* 935 (2016) 258-268.

A. Toutianoush, B. Tieke, Pervaporation separation of alcohol/water mixtures using self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes of high charge density, *Mater. Sci. Eng. C22* (2002) 459-463.

-U-

-V-

-W-

H.T. Wang, T. Yu, C.Y. Zhao, Q.Y. Du, Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by adding polyvinylpyrrolidone, *Fiber. Polym.* 10 (2009) 1-5.

X.I Wang, J.F Wei, Z Dai, K.Y Zhao, H. Zhang, Preparation and characterization of negatively charged hollow fibre nanofiltration membrane by plasma-induced graft polymerization, *Desalination* 286 (2012) 138-144.

Y.Q. Wang, T. Wang, Y.L. Su, F.B. Peng, H. Wu, Z.Y. Jiang, Protein-adsorption- resistance and permeation property of polyethersulfone and soybean phosphatidylcholine blend ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 270 (2006) 108-114.

D.S Wavhal, E.R. Fisher, Membrane surface modification by plasma-induced polymerization of acrylamide for improved surface properties and reduced protein fouling, *Langmuir* 19 (2003) 79-85.

B. Wei, L. Yang, A review of heavy metal contaminations in urban soils urban road dusts and agricultural soils from China, *Microchem. J.* 94 (2010) 99-107.

-X-

Y. Xu, F. Zhang, Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate. *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1636-1642.

-Y-

M.G. Yan, L.Q. Liu, Z.Q. Tang, L. Huang, W. Li, J. Zhou, J.S. Gu, X.W. Wei, H.Y. Yu, Plasma surface modification of polypropylene microfiltration membranes and fouling by BSA dispersion, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 218-224.

C.C. Yang, Recovery of heavy metals from spent Ni-Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique, *J. Power Sources* 115 (2003) 352-359.

H.K. Yasuda, Plasma polymerization, Academic Press, New York, 1985.

W. Youravong, Z. Li, A. Laorko, Influence of gas sparging on clarification of pineapple wine by microfiltration, *Journal of Food Eng.* 96 (2010) 427-432.

H.Y. Yu, Y.J. Xie, M.X. Hu, J.L. Wang, S.Y. Wang, Z.K. Xu, Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in MBR: CO₂ plasma treatment, *J. Membr. Sci.* 254 (2005) 219-227.

X.Z. Yuan, Y.T. Meng, G.M. Zeng, Y.Y. Fang, J.G. Shi, Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation, *Colloid Surf.* 317 (2008) 256-261.

-Z-

S. Zanini, M. Müller, C. Riccardi, M. Orlandi, Polyethyleneglycol grafting on polypropylene membranes for anti-fouling properties, *Plasma Chem. Plasma Process* 27 (2007) 446-457.

D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.

L. Zou, I. Vidalis, D. Steele, A. Michelmore, S.P. Low, J. Q. J. C. Verberk, Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling, *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 420-428.

Modification de membranes par des films polymères. Application à la décontamination de solutions aqueuses contenant des ions métalliques.

Cette thèse a pour objectif la mise au point d'une méthode permettant l'élimination d'ions métalliques toxiques (Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}) présents dans des solutions aqueuses au moyen de membranes organiques d'ultrafiltration modifiées chimiquement par des films polymères.

La première méthode utilisée pour modifier les membranes est la technique dite layer-by-layer qui consiste à former un film multicouches à la surface des membranes par adsorption alternée de deux polyélectrolytes de charge opposée (l'hydrochlorate de poly(allylamine) et le poly(styrène sulfonate)). Après modification, les membranes sont caractérisées afin de déterminer leurs propriétés ainsi que celles des films polymères. Puis, des solutions aqueuses contaminées par un ou plusieurs ions métalliques sont filtrées à travers les membranes. L'analyse des solutions résultant de ces filtrations montre que les membranes modifiées permettent d'éliminer une grande proportion des ions polluants et ce même en présence de solutions polymétalliques très concentrées. Une étude du vieillissement des membranes modifiées permet de démontrer que leur capacité de filtration reste effective même après plusieurs dizaines de filtrations consécutives. Afin d'améliorer encore les performances en terme d'élimination, la filtration membranaire est ensuite couplée à une étape d'adsorption sur des particules de silices fonctionnalisées par des composés organiques. Ce couplage permet d'augmenter encore le taux de rétention des ions métalliques après filtration/adsorption et aboutit donc à un procédé de décontamination très performant.

Une seconde méthode est également utilisée pour modifier les membranes, il s'agit de la polymérisation plasma. Des films de poly(allylamine) sont ainsi déposés sur les membranes au moyen de cette technique en utilisant diverses conditions opératoires. Il apparaît que l'utilisation d'une faible puissance de plasma durant l'élaboration des films polymères conduit aux films présentant les plus fortes quantités d'amines, ce qui permet aux membranes modifiées dans ces conditions d'être très performantes en matière de filtration des ions métalliques grâce aux propriétés de chélation des fonctions amines envers ces ions.

Mots clés : Membranes, Ions métalliques, Polymères, Particules, Fonctionnalisation, Filtration, Adsorption.

Membranes modification by films of polymers. Application for the decontamination of aqueous solutions containing metallic ions.

The aim of this work is to study the efficiency of a decontamination method allowing the removal of metallic ions (Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) by using chemically modified organic ultrafiltration membranes.

The first functionalization method used to modify membranes is called layer-by-layer method. It consists in the formation of a multilayer film on the surface of the membrane thanks to the alternate adsorption of polyelectrolytes having an opposite charge (poly(allylamine hydrochloride) and poly(styrene sulfonate)). The properties of these modified membranes and the properties of the polymer film are then characterized. After that, the filtration performances of the modified membranes are tested by filtering the aqueous solutions containing either single ion or mixed-ions solutions. The long-term performance of the modified membranes is also studied to demonstrate their capacity to filter the polluted solutions several times successively. The filtration technique is then coupled with adsorption on the modified silica particles, in order to increase the retention rates of metallic ions after the filtration process. This results in a very performant two-steps treatment.

The second functionalization method used is the plasma polymerization. Thus, poly(allylamine) films are deposited on membranes using this technique with various operating conditions. It is shown that the use of a low plasma power during the polymerization leads to the films containing the highest amount of amines, which allow the membranes modified with this film to be very efficient to remove metallic ions from aqueous solutions thanks to the chelation properties of amines towards such ions.

Keywords : Membranes, Metallic ions, Polymers, Particles, Functionalization, Filtration, Adsorption.