



HAL
open science

Influence de la modification de membranes commerciales par pulvérisation électrostatique et dépôt plasma de polymères chargés sur les performances de filtration.

Elizaveta Korzhova

► To cite this version:

Elizaveta Korzhova. Influence de la modification de membranes commerciales par pulvérisation électrostatique et dépôt plasma de polymères chargés sur les performances de filtration.. Chimie organique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2020. Français. NNT : 2020UBFCD045 . tel-03128931

HAL Id: tel-03128931

<https://theses.hal.science/tel-03128931v1>

Submitted on 2 Feb 2021

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 DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITE DE FRANCHE -COMTE**

Ecole doctorale n° 553

Carnot-Pasteur

Doctorat de chimie

Par

Elizaveta KORZHOVA

**Influence de la modification de membranes commerciales par
pulvérisation électrostatique et dépôt plasma de polymères chargés sur
les performances de filtration**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 10/09/2020

Composition du Jury :

| | | |
|-------------------|---|--------------------|
| Lasâad DAMMAK | Professeur, Université Paris-Est Créteil | Président |
| Lionel LIMOUSY | Professeur, Université de Haute-Alsace | Rapporteur |
| Anthony SZYMCZYK | Professeur, Université de Rennes 1 | Rapporteur |
| Vincent ROUCOULES | Professeur, Université de Haute-Alsace | Examineur |
| Aissam AIROUDJ | Ingénieur d'études, Université de Haute-Alsace | Examineur |
| Patrick FIEVET | Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté | Directeur de thèse |
| Sébastien DEON | Maître de conférences, Université de Bourgogne | Directeur de thèse |

Remerciements

« Le meilleur ami de "merci" est "beaucoup" »

Michel Bouthot

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, Patrick Fievet, Professeur à l'université de Franche-Comté, et à Sébastien Déon, Maître de conférences à l'université de Franche-Comté, pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur laboratoire ainsi que pour la confiance et l'inspiration qu'ils m'ont témoignées. Leur compétence, leur détermination, leur rigueur scientifique et leur immense gentillesse ont été et seront toujours le moteur de mes recherches.

Je souhaite remercier Lionel Limousy, Professeur à l'Université de Haute Alsace et Anthony Szymczyk, Professeur à l'Université de Rennes de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse. Mes remerciements vont également aux autres membres de jury, Lasâad Dammak, Professeur à l'Université Paris-Est Créteil, Vincent Roucoules, Professeur à l'Université de Haute Alsace et Aissam Airoudj, Docteur à l'Université de Haute Alsace.

J'adresse mes remerciements à Aissam Airoudj, Ingénieur d'études à l'Université Haute-Alsace, pour son énorme contribution scientifique à cette étude, et pour son aide et sa disponibilité pour répondre à toutes mes questions. Je suis ravie d'avoir participé à instaurer cette collaboration entre l'Institut UTINAM et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse.

Je remercie également Dmitry Lopatin et Oleg Baranov, qui sont mes collègues, amis, associés et inspirateurs pour leurs conseils, blagues, soutien moral et matériel. Ils ont toujours été disponibles, à l'écoute de mes nombreuses questions, et se sont toujours intéressés à l'avancée de mes travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, doctorants et toutes les personnes qui par leurs écrits, leurs paroles et leurs conseils ont guidé mon chemin scientifique pendant ces trois ans.

Je remercie tous les membres et ex-membres de l'équipe NCM (Nanoparticules, Contaminants et Membranes) de l'Institut UTINAM pour l'ambiance agréable dans laquelle ils m'ont permis de travailler.

Mes remerciements vont également à mes anciens professeurs Victor Nikonenko et Natalia Pismenskaya, Professeurs à l'Université de Kouban en Russie, qui me supportent moralement depuis des années.

Enfin, les mots les plus simples mais les plus forts, j'adresse toute mon amour à ma famille, et en particulier à mes parents et à ma sœur qui m'ont toujours épaulée dans ce projet. Malgré mon éloignement et absence depuis ces années, leur sentiment, leur tendresse, leur confiance, leur croyance et leur amour me guident tous les jours. Merci d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 7 |
| I Généralités sur les procédés de filtration et interfaces membranaires | 11 |
| 1 Membranes et procédés | 11 |
| 1.1 Nature chimique des membranes | 12 |
| 1.2 Structure des membranes | 14 |
| 1.3 Mise en œuvre de la filtration | 15 |
| 1.3.1 Géométrie des membranes et des modules | 15 |
| 1.3.2 Modes de filtration..... | 19 |
| 1.4 Paramètres de fonctionnement..... | 20 |
| 1.4.1 Pression transmembranaire | 20 |
| 1.4.2 Densité de flux de perméation | 20 |
| 1.4.3 Perméabilité hydraulique | 21 |
| 1.4.4 Taux de rejet..... | 22 |
| 1.4.5 Facteur de réduction volumique..... | 23 |
| 1.5 Phénomènes de transfert de matière..... | 23 |
| 1.5.1 Transfert aux interfaces..... | 24 |
| 1.5.2 Transport dans la membrane | 29 |
| 1.5.3 Polarisation de concentration | 30 |
| 1.5.4 Colmatage | 32 |
| 2 Charge de surface des membranes..... | 34 |
| 2.1 Origine de la charge de surface..... | 34 |
| 2.2 Modèle de la double couche électrique..... | 35 |
| 2.3 Potentiel zêta et point isoélectrique | 37 |
| 2.4 Courant d'écoulement..... | 38 |
| 2.5 Théorie du courant d'écoulement | 40 |
| II Modification de surface membranaire | 45 |
| 1 Modification de surface par irradiation | 46 |
| 1.1 Traitement plasma..... | 46 |
| 1.1.1 Plasmas de gaz inertes..... | 47 |
| 1.1.2 Plasmas de quelques gaz réactifs | 49 |
| 1.2 Irradiation UV | 57 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2 | Modification de surface par greffage | 58 |
| 2.1 | Greffage par plasma | 59 |
| 2.1.1 | Polymérisation par plasma de groupes fonctionnels aminé | 59 |
| 2.1.2 | Polymérisation par plasma de groupes fonctionnels carboxyle | 62 |
| 2.2 | Greffage par UV..... | 64 |
| 2.3 | Greffage chimique..... | 65 |
| 3 | Modification de surface par dépôts physiques..... | 67 |
| 3.1 | Techniques de déposition..... | 68 |
| 3.1.1 | Enduction par immersion (Dip-coating) | 68 |
| 3.1.2 | Enduction par centrifugation (Spin-coating)..... | 69 |
| 3.1.3 | Enduction dynamique par filtration de polymères..... | 70 |
| 3.2 | Effet du dépôt physique sur les propriétés physico-chimiques et les performances de filtration..... | 71 |
| 3.2.1 | Effet sur l'hydrophobicité | 71 |
| 3.2.2 | Effet sur la charge de surface (potentiel zêta)..... | 72 |
| 3.2.3 | Effet sur les performances de filtration (flux et rétention) | 73 |
| 3.2.4 | Effet sur le colmatage | 77 |
| 4 | Conclusions..... | 78 |
| III | Matériel et méthodes | 83 |
| 1 | Membranes..... | 83 |
| 2 | Modification de surface | 84 |
| 2.1 | Techniques mises en œuvre | 84 |
| 2.1.1 | Pulvérisation électrostatique | 84 |
| 2.1.2 | Polymérisation plasma | 86 |
| 2.2 | Polymères déposés | 87 |
| 2.2.1 | Polyéthylènimine | 87 |
| 2.2.2 | Poly(styrène sulfonate) de sodium..... | 88 |
| 2.2.3 | Poly(allylamine)..... | 88 |
| 3 | Filtration..... | 89 |
| 3.1 | Solutions filtrées | 89 |
| 3.1.1 | Solutions ioniques..... | 89 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 3.1.2 | Solutions de soluté neutre | 89 |
| 3.2 | Pilote de filtration | 90 |
| 3.3 | Mode opératoire | 91 |
| 3.3.1 | Conditionnement des membranes | 91 |
| 3.3.2 | Filtration des solutions | 92 |
| 3.4 | Dosage des solutés | 93 |
| 3.4.1 | Conductimétrie..... | 93 |
| 3.4.2 | Chromatographie ionique..... | 94 |
| 3.4.3 | Réfractométrie..... | 96 |
| 4 | Caractérisation des propriétés de surface..... | 97 |
| 4.1 | Mesure du courant d'écoulement..... | 97 |
| 4.1.1 | Dispositif expérimental | 97 |
| 4.1.2 | Mode opératoire | 99 |
| 4.2 | Angle de contact..... | 100 |
| 4.3 | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (FTIR-ATR) | 103 |
| 4.4 | Microscopie à force atomique (AFM) | 105 |
| 4.5 | Microscopie Electronique à Balayage..... | 106 |
| IV | Recueil de publications | 107 |
| | Conclusions générales | 109 |
| | Symboles et abréviations | 113 |
| | Liste des figures | 119 |
| | Liste des tableaux | 121 |
| | Références bibliographiques | 123 |

Introduction générale

Les techniques séparatives à membranes sont impliquées dans de nombreux procédés industriels et interviennent à différents stades dans la chaîne de transformation des produits comme dans le traitement ou conditionnement des fluides entrant dans la chaîne, la séparation ou fractionnement du produit principal et des sous-produits, la purification et concentration du (des) produit(s), l'épuration des effluents avant rejet dans le milieu naturel ou leur traitement en vue d'une réutilisation totale ou partielle.

Les procédés membranaires offrent de nombreux avantages par rapport aux techniques conventionnelles de séparation (distillation, recristallisation, adsorption, extraction par solvant...) : ils sont relativement économes en énergie (pas de changement de phase ni élévation de température), modulaires et compacts (construction sur mesure par ajout d'éléments standards et maintenance relativement souple), fonctionnent en continu et de façon automatisée (intégration industrielle facile) et sont respectueux de l'environnement (pas d'ajout de produits chimiques pour faire la séparation, très faible rejet de polluants, besoin énergétique moindre).

Ils ont pris leur essor dans les années 70 grâce au développement de matériaux membranaires plus performants. La maîtrise croissante de ces technologies a permis d'étendre progressivement leur utilisation à des secteurs d'activités aussi nombreux que variés tels que le traitement de l'eau (clarification-désinfection des eaux potables, adoucissement d'eaux souterraines ou de surface), le dessalement de l'eau de mer, l'industrie agro-alimentaire (clarification des boissons, concentration des protéines du lactosérum, déminéralisation des lactosérums, désalcoolisation partielle ou totale des boissons alcoolisées), la biotechnologie (extraction des moûts de fermentation), la pharmacie (concentration de protéines thérapeutiques et produits sanguins), l'industrie papetière (recyclage des saucés de couchage)... Leur utilisation devrait continuer à croître dans les années à venir grâce à leurs performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles mais aussi à cause des normes de rejet de plus en plus sévères.

Les procédés de séparation membranaire reposent sur l'utilisation d'une membrane semi-perméable, c'est-à-dire d'un matériau synthétique dont l'épaisseur peut varier de 100 nm à un peu plus de 1 mm. Le principe est assez simple : la membrane agit comme un filtre très

spécifique qui arrête ou laisse passer sélectivement certaines espèces dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare, sous l'action d'une force de transfert qui peut être mécanique, électrique, chimique ou thermique.

Les procédés de séparation membranaire en phase liquide qui utilisent une différence de pression comme force motrice de transfert sont appelés "procédés baromembranaires". On en dénombre quatre : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). La MF utilise des membranes dont les pores sont compris entre 5 et 0,1 μm , l'UF entre 100 et 2 nm et la NF entre 2 et 0,5 nm. Les membranes d'OI sont quant à elles des membranes denses, c'est-à-dire sans porosité apparente, ne laissant passer que le solvant.

La plupart des membranes acquièrent une charge électrique de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec une solution aqueuse. Cette charge peut provenir du caractère acide ou basique des groupes fonctionnels de surface (fonctions carboxyliques, sulfoniques, amines...) présents dans le polymère constituant la membrane ou du comportement amphotère des fonctions hydroxyles présentes à la surface des membranes céramiques. La sélectivité d'une membrane poreuse (c'est-à-dire son pouvoir de séparation) vis-à-vis d'espèces chargées est régie non seulement par des effets stériques liés aux tailles relatives des pores et des solutés mais aussi par des effets électriques entre la membrane porteuse de charges électriques et les espèces chargées en solution. Dans le cas où les signes de charge portés par la membrane et les espèces chargées sont identiques, les interactions sont de type répulsif. On conçoit donc aisément que des membranes possédant des pores de dimensions supérieures à la taille des ions mais du même ordre de grandeur que les distances d'action des forces électrostatiques sont alors capables de retenir les ions. C'est justement le cas des membranes de NF. Aussi, cette technique est largement utilisée pour la déminéralisation partielle de l'eau de mer [1] ou des eaux saumâtres [2], le dessalement des effluents de l'industrie textile [3, 4] ou l'adoucisement des eaux [5, 6]. Toutefois, elle reste moins performante que l'OI pour retenir des ions monovalents, en raison notamment de leur charge insuffisante. D'autre part, la NF exige de travailler à des pressions élevées pour obtenir une bonne productivité (c'est-à-dire un flux de perméation élevé), ce qui entraîne un coût de fonctionnement plus important. A l'inverse, l'UF ne nécessite pas d'opérer à des pressions aussi élevées et sa productivité reste supérieure à celle de la NF. Enfin, bien que les membranes commerciales de NF présentent des performances de séparation intéressantes vis-à-vis des ions, il n'en demeure pas moins qu'elles ne peuvent pas satisfaire aux exigences spécifiques de certaines applications. Par exemple, l'élimination de cations multivalents (métaux lourds par exemple) nécessiterait de disposer de membranes de NF chargées

positivement. Or, la plupart des membranes disponibles dans le commerce sont chargées négativement. Il serait donc intéressant de pouvoir ajuster, de façon simple et rapide, les propriétés de charge d'une membrane en fonction de l'application visée.

Pour toutes les raisons évoquées ci-dessus, il semble donc primordial de pouvoir fabriquer à façon des membranes nanoporeuses (typiquement des membranes d'UF fine) à forte densité de charge (permettant ainsi de combiner rétention ionique ou sélectivité ionique et productivité) destinées au traitement d'effluents ioniques. Deux options sont alors possibles : (i) incorporer des additifs porteurs de charge dans la matrice polymère en les introduisant dans la solution de monomères ou de polymères lors de la synthèse de la membrane ou (ii) modifier les propriétés de surface de membranes existantes. La seconde option apparaît de toute évidence comme la solution la plus avantageuse. En effet, elle permet de modifier seulement les propriétés de surface des membranes sans altérer leur structure interne.

Les méthodes de modification de surface sont nombreuses. La modification peut se faire par irradiation directe (traitement plasma [7], irradiation ultraviolet (UV) [8], bombardements électroniques [9], ioniques [10]), par dépôt physique (par immersion [11], par induction centrifuge [12], par filtration de polyélectrolytes [13]) et par greffage (en solution [14], assistée par plasma [15] ou sous UV [16]). Comme toute méthode, celles-ci présentent des avantages et des inconvénients. Toutefois, les méthodes basées sur le greffage semblent être plus attractives que les autres méthodes. En effet, à la différence des dépôts physiques, elles permettent d'établir des liaisons covalentes (c'est-à-dire fortes) entre le modificateur et la surface de la membrane, garantissant ainsi l'intégrité du dépôt sur le long terme. Au regard de la littérature, elles s'avèrent également plus efficaces dans l'amélioration des propriétés de filtration et moins agressives que les méthodes basées sur l'irradiation directe de la surface.

Ce travail de thèse a pour objectif de modifier la surface de membranes commerciales d'UF fine par des polyélectrolytes, de caractériser leurs nouvelles propriétés physico-chimiques (notamment en termes de charge de surface, d'hydrophilie et de rugosité), de tester leurs performances en termes de perméabilité hydraulique, de rétention d'ions (dans le cas de solutions binaires, ternaires et quaternaires) et de corrélérer leurs nouvelles propriétés de filtration à leurs caractéristiques physico-chimiques.

La fonctionnalisation a été réalisée à l'aide de deux méthodes : (i) la polymérisation plasma et (ii) la pulvérisation électrostatique. La première consiste à déposer à la surface d'une membrane un film polymère à partir d'une phase gazeuse contenant un monomère polymérisable. Comme mentionné précédemment, son avantage réside dans l'obtention d'un film mince particulièrement stable. Cette modification a été réalisée à l'Institut de Science des

Matériaux de Mulhouse. La seconde est une nouvelle méthode, développée en partie au cours de cette thèse et qui a été, jusqu'à présent, très peu utilisée dans le domaine des membranes [17, 18]. Elle présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre puisqu'il s'agit seulement d'appliquer un champ électrique entre l'extrémité d'un capillaire métallique et un support métallique sur lequel est fixée la membrane pour pouvoir pulvériser, sur cette dernière, une solution de polyélectrolytes. De plus, cette méthode consomme peu de polyélectrolytes.

Les membranes choisies pour mener cette étude sont la membrane Desal GK en polyamide (GE Water & Process Technologies) et la membrane Pleiade en polyethersulfone (Orelis Environnement SAS) dont le seuil de coupure est de 3 kDa pour les deux. Les polyélectrolytes qui ont été déposés sur ces membranes sont le poly(allylamine), la polyéthylènimine et le poly(styrène sulfonate).

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres s'articulant comme suit :

Le *chapitre 1* donne une présentation générale des procédés de filtration membranaire et des phénomènes électriques aux interfaces.

Le *chapitre 2* est consacré à une étude bibliographique sur les principales méthodes de modification de surface des membranes et sur les changements de propriétés physico-chimiques (hydrophilicité, morphologie, composition de surface, charge de surface) et de filtration (flux de perméat, rétention et sensibilité au colmatage) qui en découlent.

Le *chapitre 3* passe en revue les différents matériels utilisés dans ce travail et décrit les conditions expérimentales de modification des membranes, de caractérisation des surfaces et d'étude des performances de filtration.

Le *chapitre 4* se présente sous forme d'un recueil de deux articles présentant les principaux résultats issus de ce travail de thèse.

I Généralités sur les procédés de filtration et interfaces membranaires

Ce chapitre présente une étude bibliographique dont la première partie porte sur les différents types de membranes (classés en fonction de leur nature chimique et de leur structure), la mise en œuvre de la filtration (géométries des modules et des membranes, modes de fonctionnement), les paramètres de fonctionnement et les phénomènes de transfert de matière (transfert aux interfaces, transport dans la membrane, polarisation de concentration et colmatage). Dans une deuxième partie, sont détaillés l'origine de la charge de surface d'une membrane, le modèle de la double couche électrique et le phénomène de courant d'écoulement.

1 Membranes et procédés

Une membrane peut être définie comme une barrière permselective qui, sous l'influence d'une force de transfert, permet ou entrave le passage de certaines espèces entre les deux milieux qu'elle sépare. Elle va donc permettre de purifier, concentrer ou fractionner une solution.

Lorsque la force de transfert mise en œuvre pour réaliser la séparation est une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane et que le milieu à traiter est une phase liquide, les procédés concernés sont appelés procédés baromembranaires.

| | Gamme des pressions usuelles | Taille de pore | Mécanisme de séparation |
|----------------------|-------------------------------------|-----------------------|--|
| Microfiltration (MF) | 0,1 – 3 bar | 0,1 – 5 μm | Effets de taille |
| Ultrafiltration (UF) | 0,5 – 10 bar | 2 – 100 nm | Effets de taille + effets de charge |
| Nanofiltration (NF) | 4 – 25 bar | 0,5 – 2 nm | Effets de taille + effets de charge + effets diélectriques |
| Osmose Inverse (OI) | > 25 bar | Membrane dense | Dissolution + Diffusion |

Tableau 1 - Quelques caractéristiques des procédés de séparation baromembranaire

Le Tableau 1 présente pour chacun, la gamme des pressions usuelles, la taille de pore des membranes ainsi que les mécanismes responsables de la séparation. Il est à noter que ces derniers seront explicités dans le paragraphe 1.5. Quelques exemples de solutés pouvant être retenus par ces membranes sont également donnés sur la Figure 1.

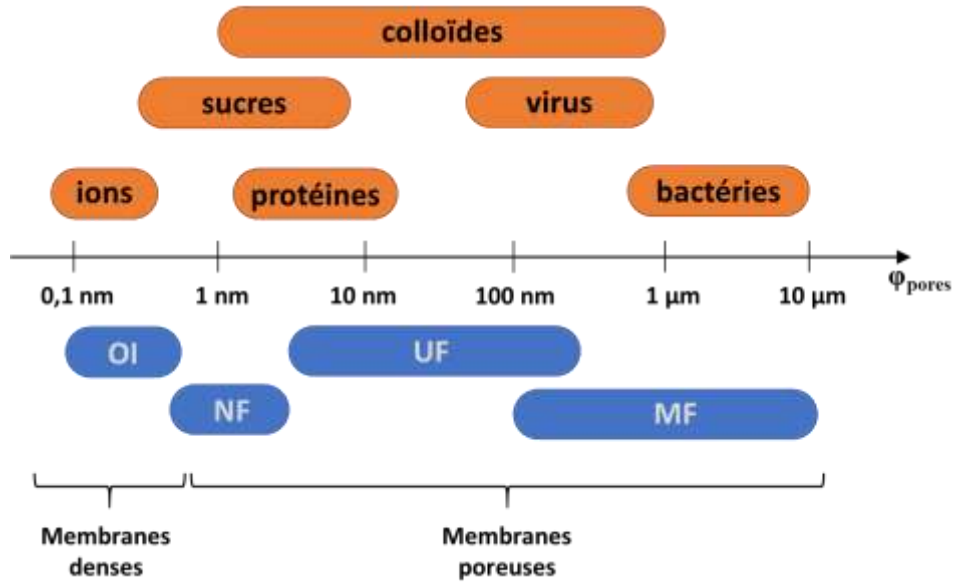


Figure 1 - Exemples de solutés pouvant être retenus en OI, NF, UF et MF

1.1 Nature chimique des membranes

Les matériaux membranaires utilisés pour la fabrication des membranes doivent avoir une résistance mécanique, chimique et thermique en accord avec le fluide à traiter et le procédé mis en œuvre. On distingue deux grandes catégories de membranes en fonction de la nature des matériaux utilisés : les membranes organiques (ou polymères) et les membranes inorganiques.

Les membranes organiques sont constituées de polymères naturels ou de synthèse. Les principaux polymères utilisés en MF, UF, NF et OI sont la cellulose et ses dérivés (acétate de cellulose (AC), nitrate de cellulose...), les polyamides (PA) et polyimides (PI), les polysulfones (polysulfone (PSf), polyéthersulfone (PES)...), les polymères fluorés (polyfluorure de vinylidène (PVDF)), polytétrafluoroéthylène (PTFE)... et les dérivés acryliques (polyacrylonitrile (PAN), acide polyacrylique...). Les membranes organiques représentent plus de 80% du marché des membranes. Les principaux avantages de ces

Chapitre I : Généralités sur les procédés de filtration et interfaces membranaires

membranes sont : leur coût de fabrication compétitif, leur simplicité de mise en œuvre et leur disponibilité dans toutes les tailles de pore (de la MF à l'OI). Le Tableau 2 regroupe les caractéristiques, les avantages et les inconvénients des principaux matériaux membranaires organiques.

| | AC | PA et PI | PSU et PES | PVDF |
|-----------------------------|-------------------------------------|--|------------------------|------------------------|
| Gamme de pH | 3 - 7 | 2 - 11 | 1 - 13 | 1 - 13 |
| Température max (°C) | 30 - 40 | 60 - 80 | 60 - 100 | 130 - 150 |
| Résistance chimique | Très mauvaise | Limitée | Bonne | Très bonne |
| Résistance au chlore | Bonne tolérance | Très mauvaise | Bonne | Très bonne |
| Avantages | Bonne perméabilité | Bon marché, bon compromis perméabilité/rétention | Bonne résistance | Bonne résistance |
| Inconvénients | Faible résistance (pH, température) | Sensibles aux agents chlorés | Sensibles au colmatage | Sensibles au colmatage |

Tableau 2 - Caractéristiques des principaux matériaux membranaires organiques [19–22]

Les membranes inorganiques sont constituées principalement de matériaux céramiques tels que l'alumine, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium etc. D'une manière générale, les avantages reconnus de ces membranes sont leurs plus grandes résistances chimique, thermique et mécanique (Tableau 3) que leurs homologues organiques. Elles sont donc généralement utilisées lorsque les fluides à traiter sont agressifs (milieux très acides ou très basiques, présence d'oxydants, solvants organiques...) et que l'opération de séparation ou de nettoyage nécessite des températures élevées. A la différence des membranes organiques, elles ne sont disponibles que sous-forme de membranes planes ou tubulaires, en MF et UF. Elles sont apparues sur le marché plus tardivement que leurs concurrentes organiques et restent à ce jour beaucoup moins utilisées en raison de leur coût de production plus élevé (facteur d'environ 10).

| | TiO ₂ | ZrO ₂ | Al ₂ O ₃ |
|--------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| Gamme de pH | 0-14 | | |
| Température max (°C) | 350 | 400 | > 900 |
| Résistance chimique | Très bonne (acides, bases, oxydants) | | |
| Résistance aux solvants | Très bonne | | |
| Avantages | Bonne résistance | Bon marché, bon compromis perméabilité/rétention | Bonne perméabilité |

Tableau 3 - Caractéristiques des principaux matériaux membranaires inorganiques [23]

1.2 Structure des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure. On distingue :

- les membranes symétriques dont la structure est homogène sur toute leur épaisseur ;
- les membranes asymétriques (ou anisotropes) dont la structure est hétérogène sur leur épaisseur. La porosité y varie graduellement. Elles sont fabriquées à partir d'un même matériau ;
- les membranes composites dont la structure est également asymétrique mais qui sont composées de plusieurs couches de nature chimique différente.

On distingue une couche très fine (appelée couche active ou peau) dont le rôle est de contrôler la sélectivité et la perméabilité de la membrane (elle peut être dense ou poreuse selon l'application requise), une couche épaisse macroporeuse qui assure la résistance mécanique de l'ensemble et une ou plusieurs couches intermédiaires pour éviter que la couche active n'interpénètre la couche support.

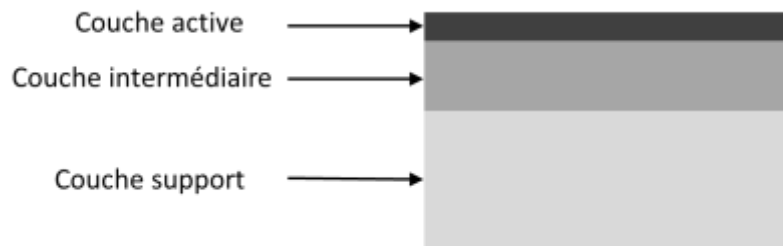


Figure 2 - Représentation schématique d'une membrane asymétrique

Dans le cas des membranes organiques, l'épaisseur de la couche active est de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres et la couche support de 100 à 200 micromètres. Dans le cas des membranes céramiques, l'épaisseur de la couche active est de quelques micromètres et la couche support de 1 à 2 millimètres.

1.3 Mise en œuvre de la filtration

1.3.1 Géométrie des membranes et des modules

Les membranes peuvent se présenter sous différentes géométries. En pratique, elles sont assemblées dans des modules regroupant généralement plusieurs membranes. Quatre principaux types de modules sont disponibles : plan, spiralé, tubulaire et à fibres creuses.

- **Module plan**

Les modules plans sont constitués de membranes planes (sous forme de feuilles ou de plaques) assemblées dans un agencement de type mille-feuilles dans lequel un motif élémentaire est répété un certain nombre de fois. Celui-ci comprend, sur une épaisseur de quelques millimètres, un espaceur côté alimentation, une membrane, un espaceur côté perméat et à nouveau une membrane. La solution à traiter arrive au niveau de l'espaceur de l'alimentation. Sous l'effet de la pression, une partie traverse la membrane (le perméat) et est récupérée dans l'espaceur perméat. Le fluide n'ayant pas traversé la membrane ressort quant à lui au niveau de l'espaceur d'alimentation (Figure 3).

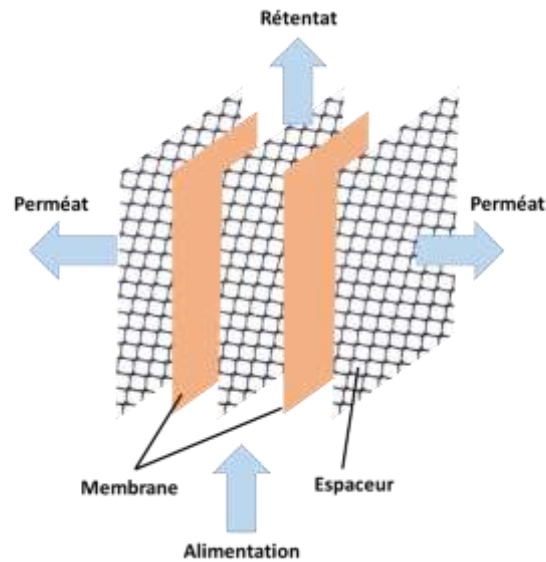


Figure 3 - Module plan

- **Module spiralé**

Les modules spiralés sont constitués d'une membrane plane (sous forme de feuille souple) enroulée en spirale autour d'un tube central collecteur de perméat. Comme le module plan, le module spiralé comprend également un espaceur côté alimentation et un espaceur côté perméat, enroulés en spirale autour du tube central. Un collage permet d'assurer l'étanchéité entre les différents compartiments. L'alimentation se fait d'un côté du module, au niveau de l'espaceur alimentation et le rétentat sort de l'autre côté du module, toujours au niveau de l'espaceur alimentation. Le perméat est collecté dans l'espaceur perméat et, en faisant une spirale, est récupéré dans le tube central. L'intérêt majeur du module spiralé réside dans sa grande compacité et son principal inconvénient dans la difficulté de nettoyage. Il représente actuellement la majorité du parc mondial.

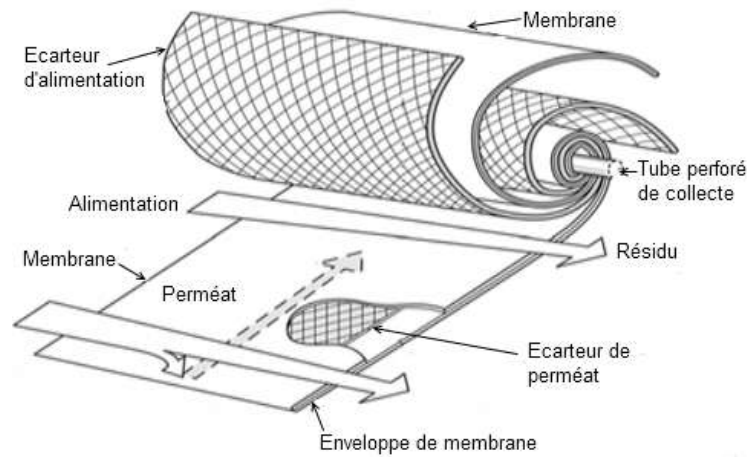


Figure 4 - Module spiralé [24]

- **Module tubulaire**

Le module tubulaire est constitué de plusieurs membranes tubulaires positionnées en parallèle dont la surface interne constitue la couche active. Leur diamètre externe est de l'ordre du centimètre et elle peut être constituée de plusieurs canaux internes est compris entre 4 et 25 mm [6]. La solution à traiter arrive d'un côté du module, à l'intérieur des tubes et ressort de l'autre côté du module. Le perméat quant à lui traverse la couche active, circule au travers du corps poreux du tube et est récupéré à l'extérieur du tube. Ces modules sont généralement utilisés pour traiter des fluides contenant de grosses particules, des huiles ou des graisses [25].

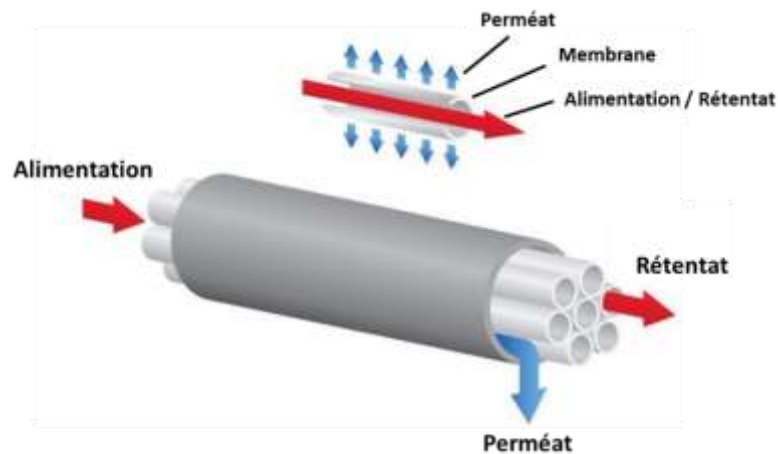


Figure 5 - Module tubulaire [25]

• **Module à fibres creuses**

Ce module est constitué de plusieurs milliers de fibres creuses dont le diamètre externe est compris entre 50 microns et 1 millimètre. La couche active peut être située soit sur la surface interne de la fibre (filtration interne/externe), soit sur la face externe (filtration externe/interne). Le principal avantage du module tubulaire réside dans sa compacité qui atteint couramment $10\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$. En fonctionnement interne/externe, l'alimentation se fait à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur. En fonctionnement externe/interne, la solution d'alimentation située à l'extérieur des fibres est aspirée (suction) à l'intérieur des fibres. Les fibres creuses existent dans toutes les tailles de pores, de la MF à l'OI.

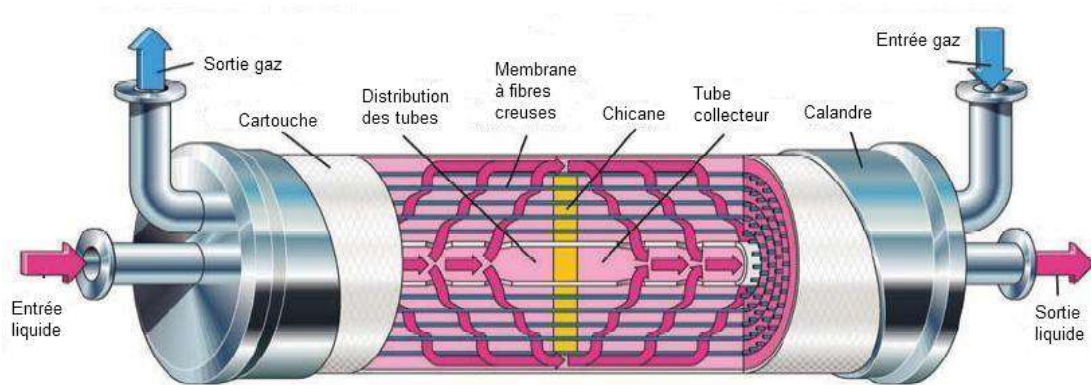


Figure 6 - Contacteur gaz-liquide à fibres creuses Liqui-Cel® [24]

Les avantages et inconvénients des quatre types de module sont rassemblés dans le Tableau 4.

| Critères/Géométries | Plane | Spiralé | Tubulaire | Fibre creuse |
|------------------------------------|-------|---------|-----------|------------------------------------|
| Compacité | ++ | ++ | -- | +++ |
| Coût du module | + | +++ | - | +++ |
| Coût énergétique | ++ | - | -- | +++ |
| Facilité de nettoyage in situ | + | --- | +++ | ++ |
| Résistance mécanique | -- | - | +++ | + |
| Niveau de prétraitement nécessaire | + | - | +++ | - mode interne +++ mode externe |

Tableau 4 - Avantages et inconvénients des différentes géométries de membranes selon les critères d'exploitation (+ : avantages ; - : désavantages) [6]

1.3.2 Modes de filtration

Les procédés membranaires peuvent fonctionner selon deux modes de filtration qui sont représentés schématiquement sur la Figure 7 : la filtration frontale (ang. dead-end) (a) et la filtration tangentielle (ang. cross-flow) (b).

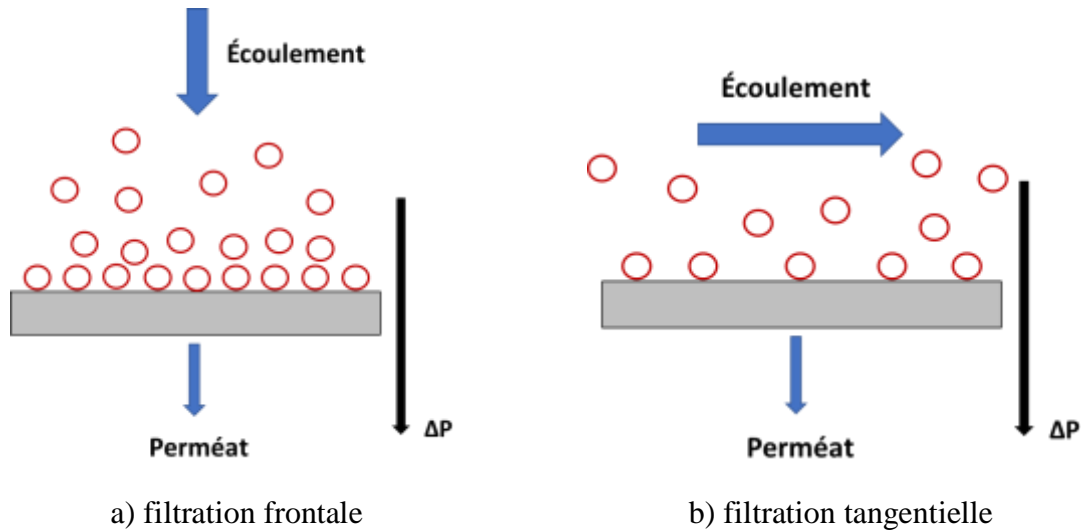


Figure 7 - Modes de filtration membranaire

La filtration frontale consiste à forcer la totalité de la solution d'alimentation à traverser la membrane. Dans ce cas, il n'existe que deux courants : la solution d'alimentation (solution à traiter) et le perméat (ou filtrat). Les solutés ne pouvant traverser la membrane s'accumulent progressivement à la surface de la membrane, ce qui entraîne une chute rapide du flux de perméation. Ce mode est principalement utilisé en MF et UF lorsque les solutions à traiter sont peu colmatantes.

La filtration tangentielle consiste à générer un écoulement parallèle à la surface de la membrane. Dans ce cas, on distingue trois courants : la solution d'alimentation, le perméat et le rétentat (ou concentrat), lequel ne traverse pas la membrane. Selon l'application visée, le courant valorisé sera le perméat ou le rétentat. En mode de filtration cross-flow, la membrane se colmate beaucoup moins rapidement qu'en mode frontale grâce au cisaillement créé par l'écoulement tangentiel du fluide sur la surface de la membrane. Ce mode, utilisé en MF, UF, NF et OI, est le mode de fonctionnement privilégié à l'échelle industrielle. Il est cependant plus coûteux en énergie que le mode frontal.

1.4 Paramètres de fonctionnement

1.4.1 Pression transmembranaire

La pression transmembranaire (PTM) représente la différence de pression de part et d'autre de la membrane, laquelle génère la perméation de la solution à traiter à travers la membrane. Elle est définie comme la différence entre la pression moyenne en amont de la membrane (entre l'alimentation P_{alim} et la sortie rétentat P_{ret}) et celle du compartiment perméat P_{perm} .

$$\Delta P = \frac{P_{alim} + P_{ret}}{2} - P_{perm} \quad (1)$$

Lorsque la variation de pression entre l'entrée et la sortie du module est faible, la pression moyenne en amont peut alors être approximée par la pression en sortie ou à l'entrée du module.

1.4.2 Densité de flux de perméation

La densité de flux de perméation (parfois appelée flux de perméation) est définie comme le débit de perméat par unité de surface membranaire.

Lorsque des solutés sont retenus par la membrane et en l'absence de colmatage, la densité de flux de perméation peut être déterminée par la loi de Darcy :

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2)$$

où J_v est la densité de flux de perméation, L_p la perméabilité hydraulique, ΔP la pression transmembranaire σ le coefficient de réflexion et $\Delta \pi$ la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane, qui diminue l'effet de la pression transmembranaire appliquée.

Dans le cas de la filtration d'un solvant pur tel que l'eau, l'équation (2) devient :

$$J_w = L_p \Delta P = \frac{\Delta P}{\eta R_m} \quad (3)$$

où J_w est la densité de flux de perméation du solvant (on parle aussi de densité de flux à l'eau ou de flux à l'eau), η est la viscosité dynamique du fluide et R_m la résistance hydraulique intrinsèque de la membrane.

1.4.3 Perméabilité hydraulique

En modélisant une membrane poreuse par un ensemble de pores cylindriques identiques et droits, la perméabilité de la membrane peut s'exprimer en fonction du rayon des pores r_p , de leur longueur Δx et de leur nombre par unité de surface membranaire n . La densité de flux de perméation à travers une telle membrane est décrite par la loi d'Hagen-Poiseuille :

$$J_w = \frac{n \pi r_p^4}{8 \eta \Delta x} \Delta P \quad (4)$$

En couplant l'équation précédente à l'équation de Darcy (eq. (3)), on obtient :

$$L_p = \frac{r_p^2 A_k}{8 \eta \Delta x} \quad (5)$$

où A_k désigne la porosité de la membrane ($A_k = n \pi r_p^2$). Il est à noter que si la viscosité dynamique n'est pas intégrée dans la perméabilité hydraulique, la perméabilité intrinsèque de la membrane ainsi définie peut être considérée comme une propriété structurale de la membrane car elle ne dépend pas de la solution filtrée. Elle s'écrit alors :

$$L_p' = \frac{r_p^2 A_k}{8 \Delta x} \quad (6)$$

1.4.4 Taux de rejet

Le taux de rejet d'un composé décrit l'aptitude de la membrane à le retenir. Il est défini comme le pourcentage d'espèces retenues par la membrane et est calculé à partir des concentrations de part et d'autre de la membrane. Il existe deux types de taux de rejet :

- le taux de rejet observé $R_{i,obs}$, déterminé à partir de la concentration du soluté dans la solution d'alimentation $C_{i,a}$ et celle dans le perméat $C_{i,p}$:

$$R_{i,obs} = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,a}} \quad (7)$$

Le taux de rejet observé est une grandeur expérimentale puisque les concentrations nécessaires à son calcul peuvent être mesurées directement. Ce paramètre dépend non seulement du transport dans la membrane mais aussi du transport dans la couche de polarisation de concentration, et donc des conditions hydrodynamiques telles que la vitesse de circulation du fluide dans le module, la géométrie du module, etc.

- le taux de rejet intrinsèque $R_{i,int}$, qui est une donnée inhérente au couple membrane/soluté et qui est déterminé à partir de la concentration du soluté à la paroi de la membrane $C_{i,m}$ (du côté alimentation) et de la concentration dans le perméat $C_{i,p}$.

$$R_{i,int} = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,m}} \quad (8)$$

Le taux de rejet intrinsèque est caractéristique des performances réelles de séparation de la membrane vis-à-vis d'un soluté, indépendamment des conditions hydrodynamiques. Il peut être calculé à partir de la mesure du taux de rejet observé connaissant les conditions hydrodynamiques du système.

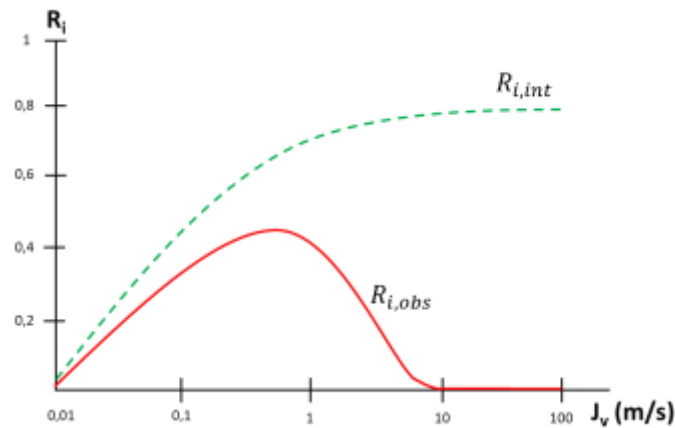


Figure 8 - Evolution du taux de rejet observé et intrinsèque avec le flux volumique de perméat [26]

1.4.5 Facteur de réduction volumique

Le facteur de réduction volumique (FRV) caractérise la diminution du volume d'alimentation sous l'effet de la perméation en filtration discontinue.

$$FRV(t) = \frac{V_0}{(V_0 - V_P(t))} \quad (9)$$

où V_0 est le volume initial de la solution d'alimentation et $(V_0 - V_P(t))$ est le volume du rétentat à l'instant considéré. FRV est donc une grandeur sans dimension.

1.5 Phénomènes de transfert de matière

Le transfert d'un soluté à travers une membrane peut être décrit par la succession des étapes suivantes :

- la répartition des espèces à l'interface membrane/solution d'alimentation selon des lois prenant en compte différents phénomènes d'exclusion ;
- le transport à l'intérieur de la membrane selon différents modes de transport ;
- la répartition des espèces à l'interface membrane/perméat selon les mêmes lois de distribution qu'à la première interface.

La rétention d'un composé par une membrane est donc gouvernée par des phénomènes de transfert aux interfaces membrane/solution et de transport dans la membrane.

1.5.1 Transfert aux interfaces

L'équilibre de partage aux interfaces résulte de la combinaison de différents mécanismes [27] :

- les interactions entre espèces d'un même milieu, qui diffèrent de part et d'autre de l'interface. Les coefficients d'activité de part et d'autre de l'interface rendent compte de l'écart à l'idéalité des milieux ;
- l'effet stérique régi par la taille relative des pores et de l'espèce considérée ;
- l'effet électrique dû au potentiel d'équilibre de Donnan ($\Delta\Psi_D$) aux interfaces ;
- l'effet diélectrique de Born ($\Delta W_{i,Born}$) résultant de la différence de constante diélectrique entre la solution externe et la solution à l'intérieur des pores ;
- l'effet diélectrique dû à la création de forces images ($\Delta W_{i,image}$) qui interviennent entre un ion présent dans le pore et les charges de polarisation induites au niveau de la discontinuité diélectrique entre le pore et le matériau membranaire

L'équation de partage aux interfaces exprime le rapport des concentrations de part et d'autre de l'interface résultant des différents mécanismes d'exclusion :

$$\frac{c_i}{C_i} = \frac{\gamma_{i,sol}}{\gamma_{i,m}} \phi_i \exp\left(\frac{-z_i F \Delta\Psi_D}{RT}\right) \exp(-\Delta W_{i,Born}) \exp(-\Delta W_{i,image}) \quad (10)$$

où c_i est la concentration de l'espèce i à l'intérieur des pores, C_i est la concentration de l'espèce i à l'extérieur de la membrane, $\gamma_{i,m}$ et $\gamma_{i,sol}$ représentent respectivement les coefficients d'activité de l'espèce i dans les pores et dans la solution externe, F est la constante de Faraday, T est la température absolue, z_i est le nombre de charge de l'ion i , R est la constante de gas parfait et $\Delta W_{i,Born}$ l'excès d'énergie de solvation dû à l'effet Born.

Considérons les principaux effets d'exclusion :

- Exclusion stérique

En 1936, Ferry a proposé un modèle d'exclusion stérique [28]. Son modèle a été établi en considérant que (i) les solutés étaient indéformables, de géométrie sphérique, et qu'ils n'avaient aucune interaction avec la membrane et (ii) que le transport dans la membrane

(assimilée à un ensemble de pores cylindriques, identiques et droits) se faisait seulement par convection.

On conçoit aisément qu'à l'intérieur d'un pore, le centre d'un soluté sphérique est, pour des raisons d'encombrement stérique, exclu d'une région annulaire (adjacente à la paroi du pore) d'épaisseur égale à son rayon (Figure 9). En d'autres termes, l'aire accessible au centre du soluté est inférieure à l'aire du pore. Le coefficient de partage stérique ϕ_i désigne le rapport de la section accessible au centre du soluté sur la section réelle du pore [28].

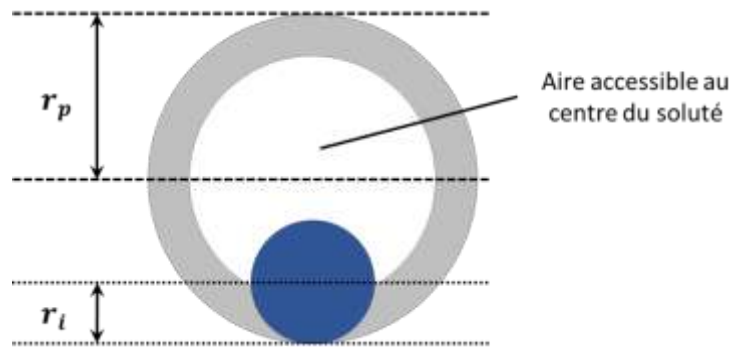


Figure 9 - Représentation de la section d'accès au centre d'un soluté sphérique à l'intérieur d'un pore cylindrique

Pour un pore cylindrique, le coefficient de partage stérique peut s'écrire :

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (11)$$

avec :

$$\lambda_i = \frac{r_{i,S}}{r_p} \quad (12)$$

où r_p est le rayon de pore moyen et $r_{i,S}$ le rayon hydrodynamique du soluté i calculé par la relation de Stokes-Einstein :

$$r_{i,S} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_i} \quad (13)$$

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

- Exclusion électrique

En 1924, Donnan a décrit [29] l'équilibre ionique qui s'établissait de part et d'autre d'une interface semi-perméable (non perméable à un type d'ions) séparant deux électrolytes. À l'équilibre thermodynamique, le potentiel électrochimique de chaque ion diffusant (c'est-à-dire pouvant traverser la membrane) est identique de part et d'autre de l'interface. La différence de potentiel électrique interfaciale résultante est appelée potentiel de Donnan $\Delta\Psi_D$ et son expression est donnée par la relation (14) :

$$\Delta\Psi_D = -\frac{k_B T}{z_i e} \ln\left(\frac{\gamma_{i,m} c_i}{\gamma_{i,sol} C_i}\right) \quad (14)$$

Par définition, le potentiel de Donnan est la différence de potentiel électrique entre le milieu renfermant des ions non diffusants (charges fixes de la membrane) et le milieu externe contenant des ions diffusants.

La relation (14) montre que la charge fixe de la membrane (charges non diffusantes) conduit à un déficit de co-ions $c_{co-ions} < C_{co-ions}$ et à un excès de contre-ions $c_{contre-ions} > C_{contre-ions}$ dans la membrane par rapport à la solution externe. Le potentiel de Donnan à l'interface membrane/solution externe repousse les co-ions, et au contraire attire les contre-ions.

L'intensité des interactions électrostatiques entre les ions et la charge de la membrane dépend à la fois de la charge de la membrane et de la concentration en ions. La Figure 10 représente schématiquement l'influence de la charge d'une membrane sur la rétention d'un sel dû aux interactions électrostatiques entre la charge de la membrane et les ions dans la solution.

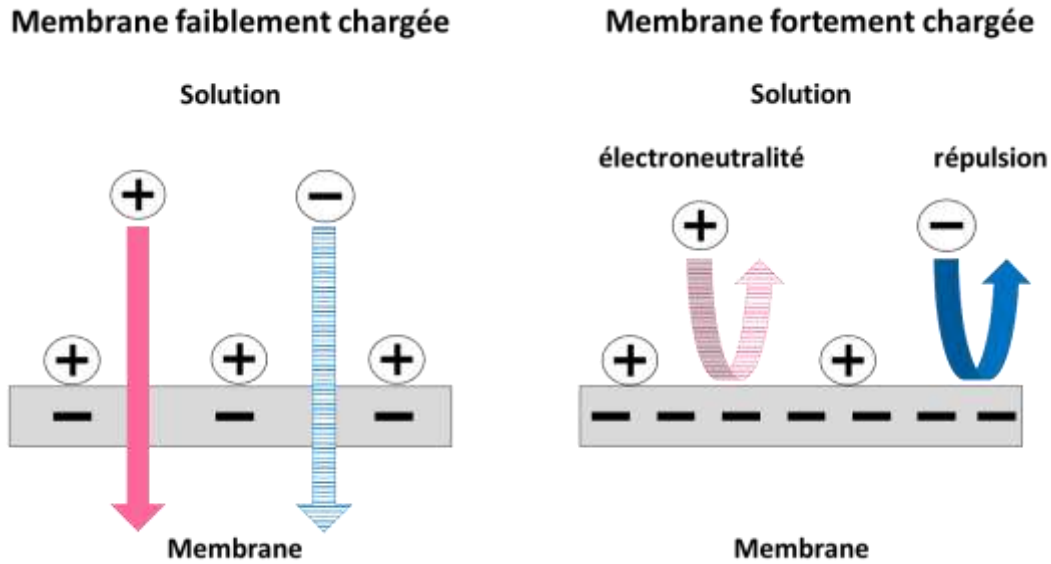


Figure 10 - Schéma illustrant l'importance de la charge d'une membrane

- Exclusion diélectrique de Born

Sous l'effet du confinement de la solution dans des pores de dimension nanométrique, une grande partie des molécules de solvant (voire la totalité) interagit fortement avec les parois des pores, ce qui a pour conséquence de les orienter fortement et ainsi d'engendrer une diminution de la constante diélectrique du solvant dans les nanopores. La différence d'énergie libre (ou excès d'énergie de solvation) de part et d'autre de l'interface qui en résulte, a pour effet de créer une barrière énergétique au niveau de l'interface membrane/solution.

L'énergie de solvation peut être décrite par le modèle proposé par Born en 1920 [30] :

$$W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon_s r_i} \quad (15)$$

où ϵ_s est la constante diélectrique de la solution, ϵ_0 la permittivité du vide et r_i le rayon de l'espèce i .

La barrière d'énergie entre les solutions externe et interne qui apparaît dans l'équilibre de partage aux interfaces peut donc s'écrire :

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi k_B T \epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (16)$$

où ε_p désigne la constante diélectrique dans les pores. Autrement dit, le terme $\Delta W_{i,Born}$ montre le travail nécessaire pour transférer un ion i depuis la solution externe (de constante diélectrique ε_s) jusqu'à l'intérieur des pores (de constante diélectrique ε_p).

L'équation (16) montre que :

- l'exclusion de Born exclut à la fois les cations et les anions. Ceci représente une différence majeure avec l'exclusion de Donnan pour laquelle un seul type d'ion (les cations) est repoussé tandis que l'autre (les contre-ions) est attiré à l'intérieur des pores ;
- l'exclusion est d'autant plus importante que la charge de l'ion est élevée ;
- l'exclusion est d'autant plus importante que l'ion est petit.

- Exclusion diélectrique

Le phénomène d'exclusion diélectrique résultant des forces images a été étudié en détails par Yaroshchuk [31, 32]. Pour expliquer l'origine physique du phénomène, considérons un ion à l'intérieur d'un pore. La solution dans le pore possède une constante diélectrique ε_p différente de la constante de la membrane (notée ε_m). Si l'ion se trouve à une distance suffisamment proche de la surface du pore, le champ électrique émis par l'ion polarise la surface et l'ion interagit avec les charges de polarisation induites au niveau de la discontinuité diélectrique (l'interaction étant répulsive si $\varepsilon_m < \varepsilon_p$). Ce phénomène est fréquemment décrit sous l'appellation de forces images car dans le cas d'un ion isolé au voisinage d'une surface plane, l'interaction produite est équivalente à celle qui serait générée par un ion virtuel situé de l'autre côté de l'interface à une distance identique à celle de l'ion réel (le concept de force image n'est donc qu'un outil permettant dans certains cas de simplifier le calcul de l'interaction entre l'ion et les charges de polarisation induites à la surface).

Yaroshchuk a établi des expressions approchées de l'excès d'énergie de solvation. Dans le cas de pores cylindriques, l'excès d'énergie de solvation s'écrit :

$$\Delta W_{i,image} = \frac{2 r_B}{\pi r_p} \int_0^{\infty} \frac{K_0(y)K_1(v) - \beta K_0(v)K_1(y)}{I_1(v)K_0(y) - \beta I_0(v)K_1(y)} dy + r_B(\kappa_s - \kappa_p) \quad (17)$$

où I_0 , I_1 , K_0 et K_1 sont les fonctions modifiées de Bessel, et y le vecteur d'onde,

$$v = \sqrt{y^2 + (\kappa_p r_p)^2} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{y}{v} \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + \varepsilon_m} \right) \quad (18)$$

avec r_B le rayon de Bjerrum et κ_s et κ_p , l'inverse de la longueur de Debye dans la solution libre et dans les pores, respectivement, définis par :

$$r_B = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_p\kappa_s T} \quad (19)$$

$$\kappa_s = F \sqrt{\frac{2I_s}{\varepsilon_0\varepsilon_b RT}} \quad \text{et} \quad \kappa_p = F \sqrt{\frac{2I_p}{\varepsilon_0\varepsilon_p RT}} \quad (20)$$

où I_s et I_p , ε_s et ε_p , désignent la force ionique et la constante diélectrique dans la solution externe et la solution dans les pores, respectivement.

Les équations (17)-(20) montrent que l'interaction diélectrique (liée aux forces images ou à l'effet de Born) varie avec le carré de la charge d'un ion. Les effets diélectriques auront donc tendance à exclure aussi bien les cations que les anions à l'entrée des pores. Cela constitue une différence majeure avec l'exclusion de Donnan pour laquelle un type d'ion est exclu de la membrane (les co-ions) tandis que l'autre (les contre-ions) est attiré à l'intérieur des pores.

1.5.2 Transport dans la membrane

Les phénomènes de transport dans la membrane s'ajoutent aux phénomènes de transfert intervenant aux interfaces membrane/solution. Dans les pores, les espèces sont exposées à différentes forces (gradients de pression hydrostatique, de concentration et de potentiel électrique) qui vont engendrer des flux.

L'équation étendue de Nernst-Planck [33] décrit le transport d'un soluté comme résultant de la convection liée au flux volumique, de la migration sous l'action d'un champ électrique et de la diffusion sous l'action d'une différence de concentration. Elle est à la base de la plupart des modèles de transport de solutés chargés modernes.

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

où j_i est le flux molaire local de l'ion i , v est la vitesse d'écoulement dans les pores.

Cette équation a été modifiée au moyen de coefficients hydrodynamiques d'entrave $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ qui rendent compte de l'effet de la paroi des pores, respectivement sur le transport diffusif et convectif [32, 33]. Les coefficients hydrodynamiques dépendent du rapport de taille entre le soluté et le pore (λ_i) mais également de la position radiale à l'intérieur du pore. L'effet de la taille des pores sur la diffusion et la convection peut cependant être estimé en ne considérant que les valeurs de $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ au centre des pores [34, 35]. Dans la littérature, différentes équations permettent d'estimer ces coefficients d'entrave et les relations utilisées lors de cette étude sont données dans le Tableau 5.

| $K_{i,c}$ | $K_{i,d}$ | Gamme de validité | Références |
|--|---|---------------------------------|------------|
| $(2 - \phi_i)(1 + 0,054\lambda_i - 0,988\lambda_i^2 + 0,441\lambda_i^3)$ | $1 - 2,30\lambda_i + 1,154\lambda_i^2 + 0,224\lambda_i^3$ | $0,05 \leq \lambda_i \leq 0,95$ | [36, 37] |

Tableau 5 - Expressions des coefficients de friction $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ et leur gamme de validité

1.5.3 Polarisation de concentration

La polarisation de concentration est l'accumulation de soluté aux abords de la surface de la membrane. Sous l'effet de la perméation, la concentration du soluté à la surface ($C_{i,m}$) est supérieure à celle de la solution d'alimentation ($C_{i,a}$). Cette accumulation crée un gradient de concentration et la diffusion (rétrodiffusion) qui en résulte va s'opposer à la convection engendrée par la perméation [40] jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint (Figure 11).

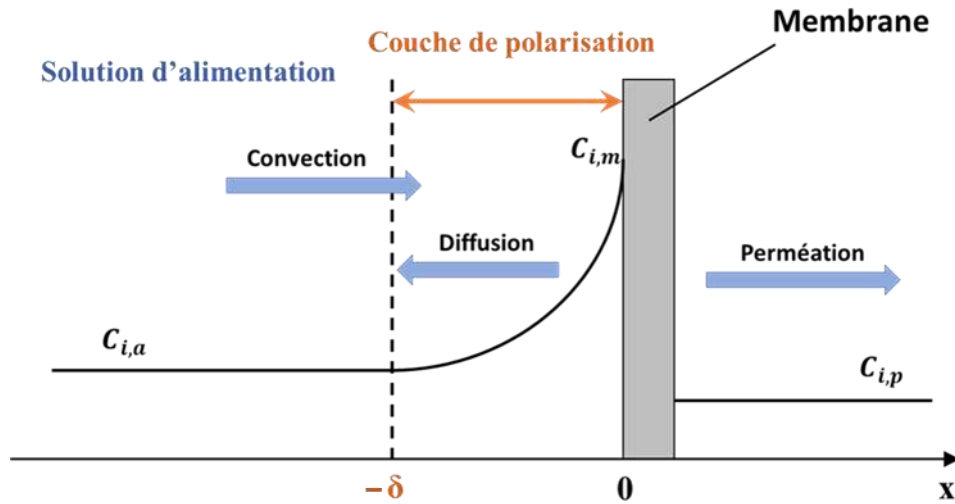


Figure 11 - Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration

La zone au voisinage de la surface d'épaisseur δ dans laquelle la concentration est supérieure à la concentration de la solution d'alimentation est appelée couche de polarisation de concentration [41].

À l'état d'équilibre, le bilan matière monodimensionnel pour une espèce peut s'écrire [42] :

$$J_v C_i(x) - D_i \left(\frac{dC_i(x)}{dx} \right) = J_v C_{i,p} \quad (22)$$

où J_v est la densité de flux de perméation, $C_i(x)$ la concentration axiale locale de l'espèce considérée et D_i son coefficient de diffusion.

En considérant les conditions aux limites, $C_i(x) = C_{i,a}$ pour $x = -\delta$ et $C_i(x) = C_{i,m}$ pour $x = 0$, l'intégration de l'équation (22) amène la relation suivante :

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_{i,m} - C_{i,p}}{C_{i,a} - C_{i,p}} \right) \quad (23)$$

où $C_{i,m}$, $C_{i,p}$ et $C_{i,a}$ représentent les concentrations, respectivement à la surface, dans le perméat et dans la solution d'alimentation. Le coefficient de transfert de matière k est défini par :

$$k = \frac{D_i}{\delta} \quad (24)$$

L'insertion des expressions des taux de rejet intrinsèque et observé (équations (7) et (8)) dans l'équation (23) conduit à l'expression :

$$\ln\left(\frac{1 - R_{i,obs}}{R_{i,obs}}\right) = \ln\left(\frac{1 - R_{i,int}}{R_{i,int}}\right) + \frac{J_v}{k} \quad (25)$$

Les conditions hydrodynamiques appliquées dans le module et la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane affectent l'épaisseur de la couche de polarisation. En effet, plus la vitesse de circulation est élevée, plus l'épaisseur de la couche est faible et plus le taux de rejet observé augmente et tend vers le taux de rejet intrinsèque.

1.5.4 Colmatage

Le colmatage est l'accumulation indésirable de matière sur la surface externe de la membrane ou à l'intérieur des pores (Figure 12) [41–43].

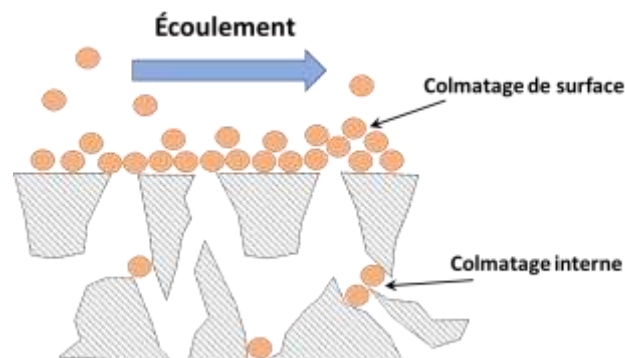


Figure 12 - Représentation schématique du colmatage d'une membrane

On distingue quatre types de colmatage :

- par formation d'un gâteau. Il s'agit d'un empilement de particules sur la surface externe de la membrane (Figure 13a). Ce type de colmatage par dépôt de surface est en général réversible, c'est-à-dire qu'on peut l'éliminer par un moyen mécanique tel qu'un rinçage à l'eau, l'injection de bulles d'air au voisinage du gâteau (aération) etc. ;

- par adsorption. Des interactions physico-chimiques fortes entre le soluté et la membrane vont conduire à la formation d'une ou plusieurs couches moléculaires sur la surface externe et/ou interne de la membrane (Figure 13b). Ce type de colmatage est irréversible, c'est-à-dire que sa suppression nécessite un lavage chimique approprié, dépendant de la nature de l'espèce adsorbée (organique ou minérale) ;
- par blocage des pores. Il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles (Figure 13c). Ce type de colmatage est réversible lorsque la taille des particules bloquantes est nettement supérieure à celle des pores (particules plus faciles à éliminer mécaniquement si elles ont peu pénétré les pores) sinon il est irréversible ;
- par bouchage des pores. Lorsque les particules sont beaucoup plus petites que les pores, elles vont pouvoir pénétrer à l'intérieur des pores, s'adsorber à la surface des pores ou sur les particules déjà adsorbées et les boucher progressivement (Figure 13d). Ce type de colmatage est généralement irréversible.

Le colmatage d'une membrane a pour conséquence de diminuer le flux volumique de perméat (fonctionnement à pression transmembranaire constante) [40, 43, 44] ou d'augmenter la pression de travail (fonctionnement à flux de perméation constant) au cours de la filtration.

En général, le colmatage entraîne également une modification des performances de la membrane en termes de sélectivité. C'est le problème majeur des procédés de séparation par membranes qu'il est nécessaire de contrôler afin d'optimiser leurs performances. La maîtrise du colmatage peut se faire (i) en améliorant l'hydrodynamique dans les modules de filtration : augmentation de la vitesse de circulation tangentielle, ajout de promoteurs de turbulence près de la surface de la membrane, réduction de l'espace pour l'écoulement (à débit de circulation tangentielle constant), (ii) en réalisant séquentiellement des nettoyages physiques (rinçage à l'eau, rétro-lavage) et chimiques (acides, bases, oxydants).

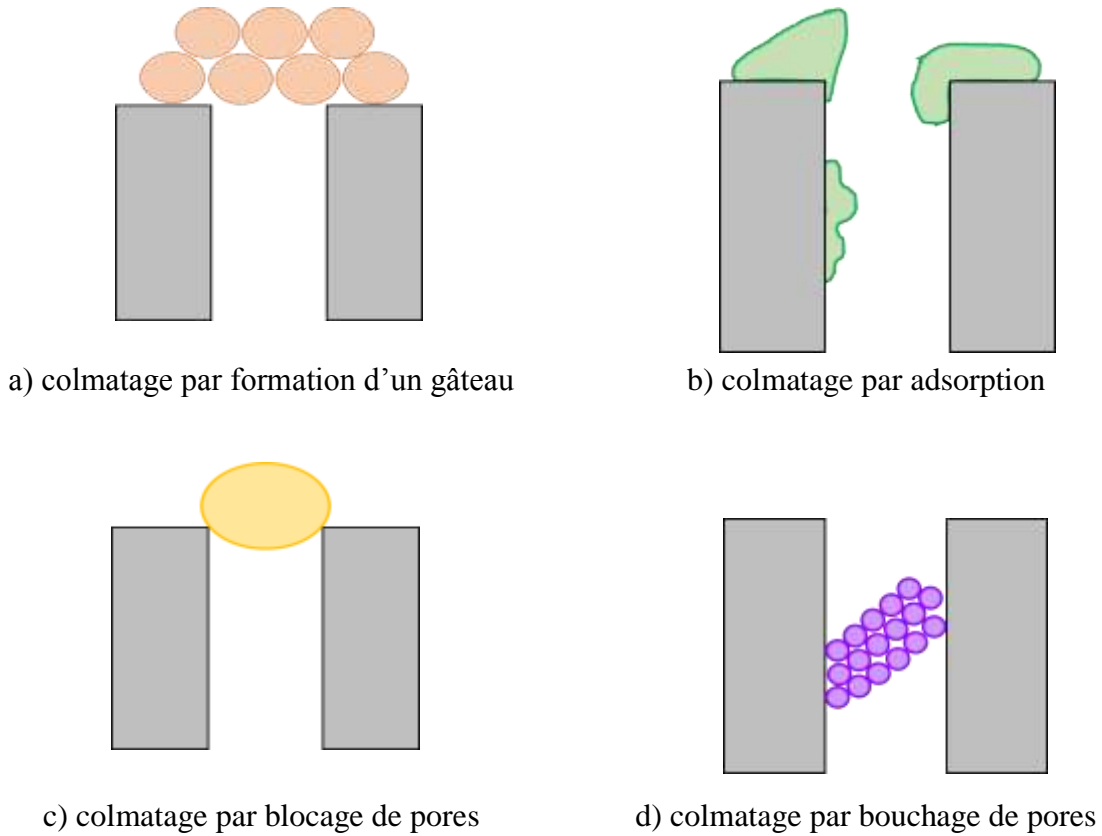


Figure 13 - Représentations schématic des types de colmatage

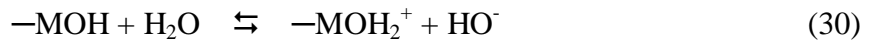
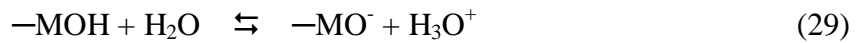
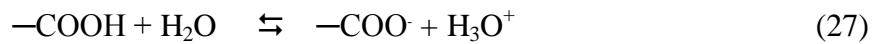
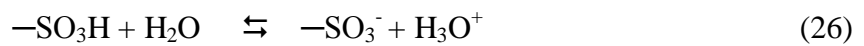
2 Charge de surface des membranes

Lorsque les pores d'une membrane ont des dimensions du même ordre de grandeur que les distances d'action des forces électrostatiques, la sélectivité de la membrane vis-à-vis d'espèces chargées ne dépend plus seulement des effets de tamisage liés aux tailles relatives des pores et des espèces mais également des interactions d'origine électrostatique. On conçoit alors que la détermination de la charge de surface d'une membrane constitue une étape essentielle à la compréhension et/ou à la prédiction de ses performances de filtration. Ce paragraphe présente tout d'abord l'origine de la charge de surface des membranes puis la description de l'interface membrane-solution et enfin la théorie électrocinétique du courant d'écoulement.

2.1 Origine de la charge de surface

La plupart des membranes acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises au contact d'une solution aqueuse. Dans le cas des membranes organiques, l'origine de cette

charge superficielle peut provenir du caractère acide ou basique des groupements fonctionnels de surface (groupes sulfone, carboxyle, amine...) (Eq. (26)-(28)), et dans le cas des membranes céramiques, des propriétés amphotères des fonctions hydroxyles de surface (Eq. (29)-(30)). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyelectrolytes, surfactants ioniques) présentes en solution peut également contribuer à la charge de surface d'une membrane. La charge de surface dépend donc de la nature chimique du matériau membranaire, du pH de la solution d'étude et de sa composition (nature et concentration des ions) [5]. Les équations (26)-(30) correspondent aux équilibres d'ionisation, où M est un cation métallique :



2.2 Modèle de la double couche électrique

La création de charges à la surface du matériau membranaire entraîne une redistribution spatiale des espèces chargées et des molécules d'eau (dipôles électriques) au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques exercées par les sites chargés de surface attirent les ions de charge opposée (appelés contre-ions) et repoussent ceux de même signe de charge (appelés co-ions). Il en résulte que dans un espace très proche de la surface, la disposition des cations, des anions et des molécules d'eau forme une structure assez complexe appelée "double couche électrique" (DCE) (Figure 14). Dans cette zone, le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface y varie progressivement.

Le modèle le plus utilisé pour décrire la structure de la DCE est le modèle de "Gouy-Chapman-Stern-Grahame" [47]. Celui-ci considère que la distribution spatiale des ions et des molécules d'eau au voisinage d'une surface chargée conduit à la formation de deux couches distinctes, la couche compacte (appelée aussi couche de Helmholtz ou couche de Stern [48]) et la couche diffuse. Une représentation schématique de cette structure est donnée sur la Figure 14.

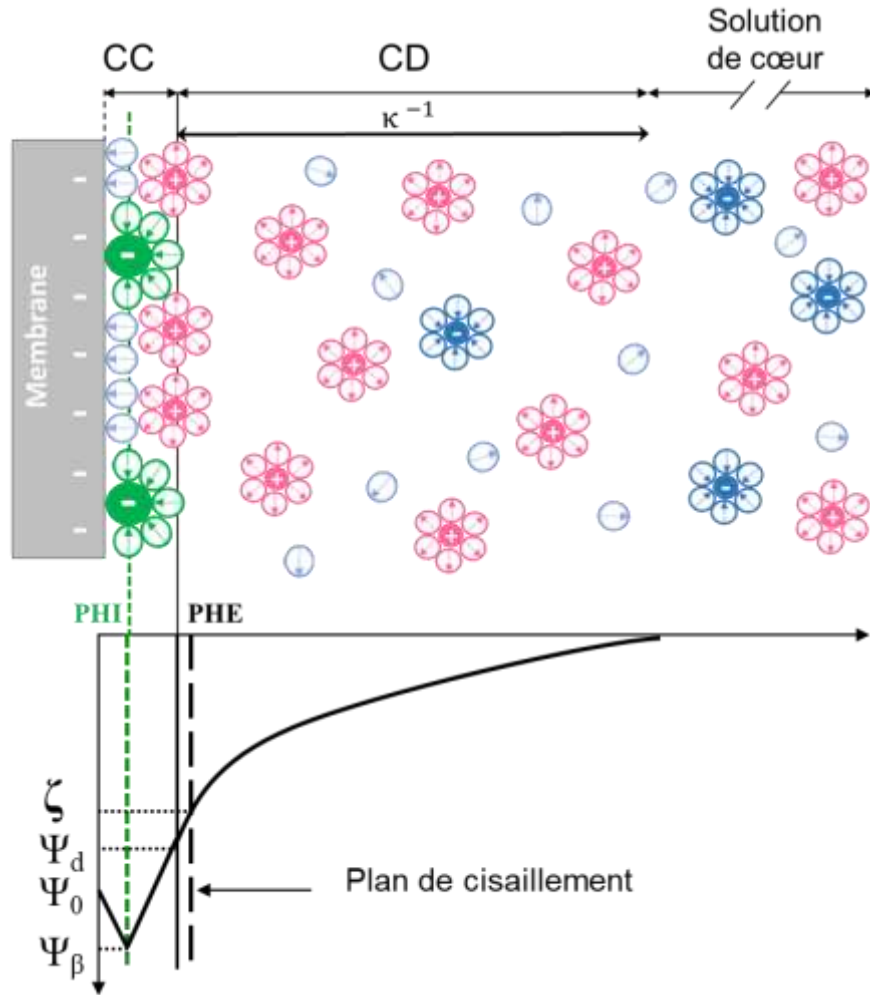


Figure 14 - Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution.

PHI - Plan d'Helmholtz Interne ; PHE - Plan d'Helmholtz Externe ; CC - Couche compacte ;
 CD - Couche diffuse ; Ψ_0 - potentiel de surface ; Ψ_d - potentiel au PHE ;
 Ψ_β - potentiel au PHI ; ζ - potentiel zêta

Les interactions entre les ions et la surface peuvent différer. Si les interactions sont purement électrostatiques, les ions sont solvatés de la même manière que dans la solution loin de la surface (solution d'alimentation). Ils sont dits « indifférents ». En revanche, si des forces autres qu'électrostatiques (forces de Van der Waals par exemple) interviennent entre l'ion et la surface, celui-ci perd une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation et peut ainsi se rapprocher davantage de la surface. Cet ion est qualifié d'ion « adsorbé spécifiquement ». Le plan fictif passant par le centre des ions indifférents est appelé Plan d'Helmholtz Externe (PHE) et celui passant par le centre des ions adsorbés spécifiquement est appelé Plan

d'Helmholtz Interne (PHI). L'épaisseur de la couche compacte est estimée à quelques dixièmes de nanomètre.

La zone se situant au-delà du PHE est appelée couche diffuse. Dans cette zone, le profil de concentration des contre-ions (en excès par rapport à la solution d'alimentation) décroît progressivement et celui des co-ions (déficitaires par rapport à la solution d'alimentation) augmente jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution d'alimentation. L'épaisseur de la couche diffuse varie avec la force ionique de la solution : elle diminue lorsque la force ionique augmente (relation (31)). On parle alors de compression de DCE lorsque la force ionique est augmentée [49]. L'épaisseur de cette couche est généralement considérée comme étant égale à la longueur de Debye (κ^{-1}). Cette grandeur constitue un paramètre utile permettant d'estimer la portée des interactions électrostatiques.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT} I \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (31)$$

où F est la constante de Faraday, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du milieu, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue et I la force ionique de la solution définie comme :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (32)$$

où c_i est la concentration de l'ion i et z_i son nombre de charge.

2.3 Potentiel zêta et point isoélectrique

Lorsque la phase liquide est mise en mouvement par rapport au solide (la membrane), la partie compacte de la double couche électrique reste solidaire de la surface du solide alors que la couche diffuse glisse par rapport au solide. Le plan de glissement entre les deux couches est appelé plan de cisaillement et le potentiel électrostatique au niveau de ce plan est appelé potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (ζ) (Figure 14). La position de ce plan n'est pas connue exactement et peut différer selon que l'on déplace le liquide par rapport au solide

(potentiel d'écoulement, électro-osmose) ou l'inverse (électrophorèse, potentiel de sédimentation) et selon la force motrice utilisée pour déplacer l'une des deux phases [48]. Quoiqu'il en soit, il est généralement admis que le plan de cisaillement est pratiquement confondu avec le PHE qui sépare la couche compacte de la couche diffuse [47, 48]. Le potentiel zêta (ζ) est donc considéré comme une bonne approximation du potentiel électrostatique au niveau du PHE [51].

Le pH de la solution pour lequel le potentiel zêta s'annule est appelé point isoélectrique (p_{ie}). À ce pH, la charge nette située avant le plan de cisaillement (surface du solide + couche compacte) est nulle [49]. À $pH > p_{ie}$, la charge nette est négative et la contre-charge située dans la couche diffuse est positive (excès de cations par rapport aux anions). À l'inverse, à $pH < p_{ie}$, la charge nette est positive et la contre-charge dans la couche diffuse est négative (excès d'anions par rapport aux cations).

2.4 Courant d'écoulement

Le potentiel zêta ne peut être mesuré directement mais peut être déterminé à partir de mesures de grandeurs électrocinétiques dont le principe de mesure repose sur le déplacement relatif de l'une des deux phases, solide chargé ou liquide. Dans le cas des membranes, c'est le liquide qui est mis en mouvement, la membrane restant quant-à-elle immobile. Les méthodes électrocinétiques du potentiel d'écoulement [50–53] et du courant d'écoulement [54–56] sont les méthodes les plus utilisées pour caractériser l'état de charge des membranes. Les deux utilisent une différence de pression hydrostatique comme force de déplacement du liquide.

La mesure du potentiel d'écoulement peut être effectuée à travers les pores de la membrane (méthode transversale) ou tangentiellement à la couche active de la membrane (méthode tangentielle). Dans le second cas, un gradient de pression hydrostatique est alors appliqué à travers un canal d'écoulement formé par deux membranes planes identiques, les couches actives étant mises en regard. La méthode transversale s'avère cependant moins adaptée à la caractérisation de la couche active des membranes composites en raison d'une part, du caractère sélectif de leur couche active [57–59], qui crée inévitablement des gradients de concentration parasites à travers la couche active, et d'autre part, de la structure multicouches de ces membranes qui a pour conséquence de générer un signal électrique ne reflétant pas les propriétés de la couche active seule [60–62].

Une alternative possible est donc d'effectuer les mesures de potentiel d'écoulement le long de la couche active et non plus à travers les pores. Toutefois, plusieurs travaux ont

montré que l'interprétation du potentiel d'écoulement tangentiel était également délicate en raison de la contribution inévitable des couches support à la conductance électrique totale du système, autrement dit, au courant de conduction [53, 54, 63–70].

Suite à ces travaux, une nouvelle approche basée sur des mesures de courant d'écoulement tangentiel fut alors proposée par Yaroshchuk et Luxbacher [56].

Phénomène de courant d'écoulement

Pour introduire le phénomène de courant d'écoulement, considérons un canal formé par deux membranes chargées négativement. Dans ce cas, la DCE à l'interface solide/liquide renferme un excès de charges positives par rapport aux charges négatives. L'application d'une différence de pression à travers le canal déplace les charges présentes dans la partie diffuse de la DCE vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement I_s (Figure 15). Celui-ci correspond globalement à un déplacement de charges positives. La solution d'alimentation dans le canal (une zone électriquement neutre existe dans le canal si celui-ci est suffisamment grand par rapport à l'épaisseur des doubles couches électriques) est elle-même transportée vers le compartiment basse pression. Toutefois, celle-ci étant électriquement neutre, son déplacement ne génère aucun courant électrique.

Le courant d'écoulement peut être mesuré en plaçant des électrodes réversibles (aux anions ou aux cations) dans les compartiments "haute" et "basse" pression près des extrémités du canal et en les connectant à un ampèremètre à faible résistance d'entrée (par rapport à la résistance du canal) de telle sorte que le courant de conduction dans le circuit électrique externe soit égal au courant d'écoulement.

Les expériences de courant d'écoulement consistent à appliquer plusieurs différences de pression ΔP et à mesurer le courant électrique résultant. L'augmentation de la différence de pression augmente le gradient de vitesse pariétale et donc le nombre de contre-ions déplacés vers le compartiment basse pression. La variation de I_s avec ΔP est linéaire et la pente de la droite ainsi obtenue désigne le coefficient de courant d'écoulement ($\frac{I_s}{\Delta P}$).

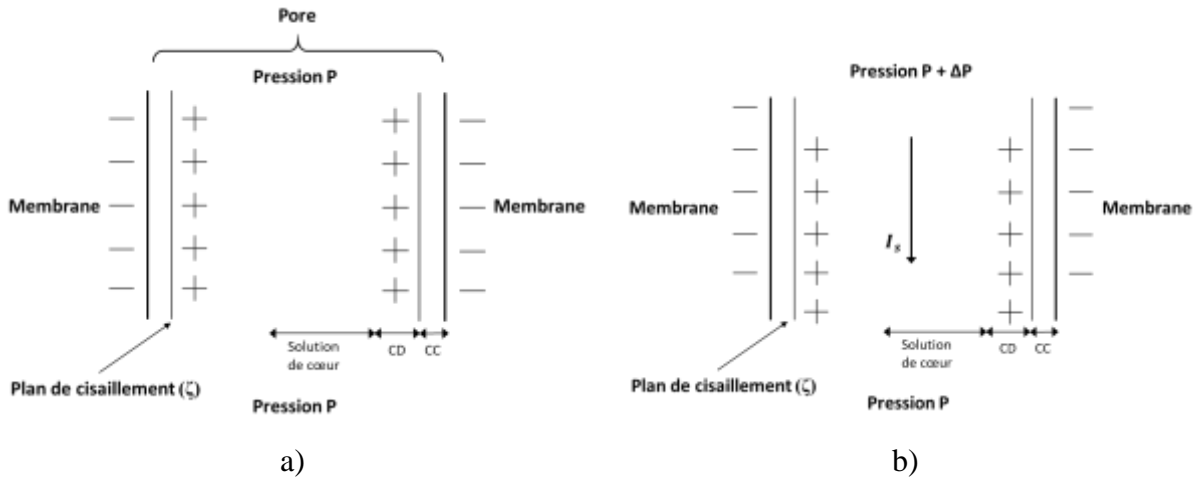


Figure 15 - Origine du courant d'écoulement

2.5 Théorie du courant d'écoulement

Considérons un canal parallélépipédique formé par deux membranes planes identiques chargées, les surfaces à caractériser étant mises l'une en face de l'autre (Figure 16). La charge de surface est supposée être distribuée uniformément. Le canal possède une longueur l , une hauteur h (avec $h \gg \kappa^{-1}$ de telle sorte que le potentiel électrostatique (ψ) est nul à mi-hauteur ($x = 0$)) et une largeur w (avec $w \gg h$ de façon à pouvoir négliger la surface $h \cdot l$ devant la surface $w \cdot l$).

Lorsqu'une solution électrolytique est poussée à travers le canal, un courant d'écoulement est donc généré à travers celui-ci. Son expression est obtenue en intégrant, sur la section du canal, la densité de courant d'écoulement locale, qui est égale au produit de la densité de charge volumique, $\rho(x)$, par la vitesse locale du fluide, $v_z(x)$ (Eq. (33), Tableau 6). La densité de charge volumique $\rho(x)$ est donnée par la relation de Poisson (Eq. (34)) et la vitesse $v_z(x)$ est exprimée, en régime laminaire, par la loi de Poiseuille (Eq. (35)). En substituant x par $(\frac{h}{2} - w)$ et en négligeant w^2 devant $w \cdot h$, les relations (34) et (35) deviennent respectivement les relations (36) et (37). En injectant ces dernières dans l'équation (33), le courant d'écoulement est alors exprimé par la relation (38). En faisant une intégration par parties et en utilisant les conditions suivantes : $\frac{d\psi}{dw} = 0$ pour $w = h/2$, $\psi_{w=0} = \zeta$ et $\psi_{w=h/2} = 0$, le courant d'écoulement est alors donné par la relation (38).

| | |
|--|------|
| $I_s = 2w \int_0^{h/2} v_z(x) \rho(x) dx$ | (33) |
| $\rho(x) = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d^2 \psi}{dx^2}$ | (34) |
| $v_z(x) = \frac{\Delta P}{2\eta l} ((h/2)^2 - x^2)$ | (35) |
| $\rho(w) = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d^2 \psi}{dw^2}$ | (36) |
| $v_z(w) = \frac{w \Delta P}{\eta l} h$ | (37) |
| $I_s = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h w \Delta P}{\eta l} \int_{h/2}^0 \frac{d^2 \psi}{dw^2} w dw$ | (38) |
| $I_s = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h w \Delta P}{\eta l} \zeta$ | (39) |

Tableau 6 - Relations utilisées pour établir l'expression du courant d'écoulement

En toute rigueur, la relation (38) est valable lorsque le courant d'écoulement mesuré résulte seulement du déplacement des ions situés à l'interface membrane-solution dans le canal, c'est-à-dire que seule la surface externe de la membrane et non la surface interne (surface des pores) contribue au courant d'écoulement. Elle est donc applicable pour les membranes denses ou les membranes poreuses possédant des couches support de grande résistance hydraulique (cas de support hydrophobe, par exemple) [65].

Des travaux récents ont montré que le corps poreux des membranes pouvait également contribuer au courant d'écoulement (en plus de la contribution à la conductance électrique de la cellule) [54–56, 69, 70].

Yaroshchuk et Luxbacher [56] ont proposé que le courant d'écoulement mesuré pouvait être exprimé comme la somme de deux courants d'écoulement, celui circulant à travers le canal (I_s^{ch}) et celui circulant à travers les sous-couches poreuses de chaque membrane (I_s^m). En d'autres termes, le système membrane/canal/membrane se comporte comme un circuit électrique en parallèle (Figure 16) et le courant d'écoulement est exprimé par la relation suivante :

$$I_s = I_s^{ch} + I_s^m = - \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h w \Delta P}{\eta l} \zeta_{surf} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r 2 h_m w \varepsilon \Delta P}{\eta l} \zeta_{pores} \right) \quad (40)$$

où ζ_{surf} est le potentiel zêta de la surface externe de la membrane (surface du canal), ζ_{pores} le potentiel zêta de la surface interne de la membrane (c'est-à-dire le potentiel zêta des pores de la membrane), h_m est l'épaisseur de la membrane, ε est la porosité de la membrane (incluant la tortuosité des pores).

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

Selon l'équation (40), le potentiel zêta de la surface externe peut être déduit de la pente du tracé du coefficient de courant d'écoulement ($\frac{I_s}{\Delta P}$) en fonction de la hauteur du canal h .

Il convient de souligner que si la contribution des pores de la membrane n'est pas prise en compte dans l'interprétation des mesures de courant d'écoulement tangentiel (ce qui revient à utiliser la relation (39), le potentiel zêta de la surface externe ζ_{surf} devient alors un potentiel zêta apparent et peut être, soit surestimé (en valeur absolue), soit sous-estimé (voire même de signe opposé au potentiel zêta) selon que les surfaces externe et interne (surface des pores) soient respectivement de même signe ou de signe opposé [58].

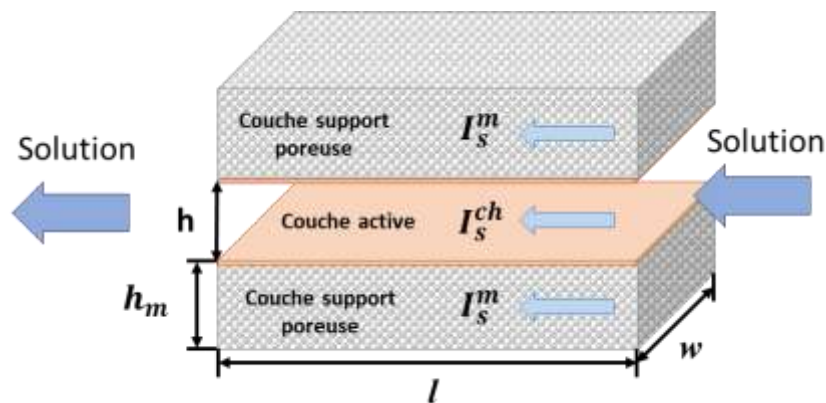


Figure 16 - Représentation schématique des chemins empruntés par le courant d'écoulement à travers un système membrane poreuse/canal/membrane poreuse. I_s^{ch} : courant d'écoulement dans le canal, I_s^m : courant d'écoulement dans les pores de la membrane

Enfin, il convient de noter que si seule la charge de la surface externe de la membrane est modifiée (et non celle de ses pores), la comparaison des potentiels zêta mesurés avant et après modification de surface est possible, même s'ils sont apparents. Cette comparaison rend donc bien compte de l'impact de la modification de surface sur la charge de la surface externe.

II Modification de surface membranaire

A l'heure actuelle, les membranes polymères occupent une position dominante sur le marché (environ 80% de celui-ci) en raison de leur mise en œuvre aisée, de leur disponibilité dans toutes les tailles de pores (de la MF à l'OI) et de leur faible coût de production. Elles sont souvent fabriquées avec des matériaux hydrophobes tels que le PTFE, le PVDF, le PSf, le PES et le polyamide aromatique qui leur confèrent une plus grande stabilité chimique dans l'eau que leurs homologues hydrophiles (cellulose et ses dérivés, par exemple). Toutefois, elles présentent une plus faible perméabilité à l'eau et sont davantage sujettes au colmatage par des substances organiques (protéines, matière organique naturelle) et des microorganismes (bactéries, virus...). Le développement de membranes polymères moins hydrophobes est donc souhaitable.

D'autre part, même si les membranes commerciales actuelles présentent une bonne sélectivité, il n'en demeure pas moins que leurs propriétés physico-chimiques ne sont pas optimisées pour une application donnée. En d'autres termes, la séparation pourrait être améliorée en ajustant les propriétés de la membrane en fonction de l'application envisagée. Deux options sont alors possibles : incorporer des additifs (polymères hydrophiles tels que le poly(éthylène glycol) (PEG) [73] ou le polyvinylpyrrolidone (PVP) [74], nanoparticules d'oxydes métalliques tels que TiO_2 [75] ou ZrO_2 [76], des nanotubes de carbone [77], des aquaporines [78], des MOFs [79]...) dans la matrice polymère en les introduisant dans la solution de monomères ou de polymères lors de la synthèse ou modifier les propriétés de surface de membranes existantes. Quelle que soit la méthode mise en œuvre, la modification des membranes destinées à des séparations en phase aqueuse a pour objectif (i) d'accroître leur stabilité chimique, (ii) d'augmenter leur perméabilité tout en conservant leur sélectivité, (iii) de diminuer leur propension au colmatage en augmentant leur hydrophilie ou en diminuant leur rugosité de surface, et (iv) de modifier leur densité de charge de surface afin d'augmenter la rétention d'espèces chargées ou leur sélectivité ionique.

Dans ce chapitre sont présentés les changements de propriétés physico-chimiques (hydrophilie, morphologie, composition de surface, charge de surface...) et de filtration (flux de perméat, rétention et décolmatage) de membranes utilisées dans les procédés baromembranaires après un traitement de surface par irradiation (traitement plasma et

traitement UV), par greffage (chimique, polymérisation par plasma et polymérisation par UV) et par dépôt physique (dip-coating, spin-coating, dépôt par filtration de polymères).

1 Modification de surface par irradiation

La modification de surface par irradiation consiste à exposer la surface de la membrane à un rayonnement corpusculaire (électrons, ions...) ou électromagnétique (UV), la membrane étant placée dans une atmosphère d'irradiation exempte de monomère ou de polymère.

1.1 Traitement plasma

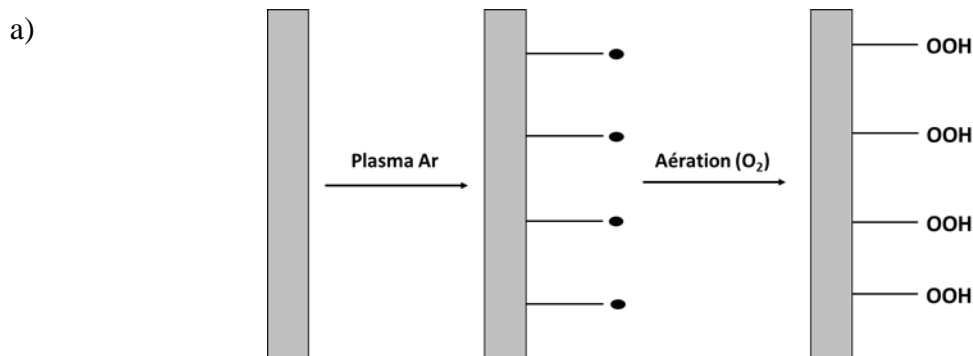
Le plasma est un gaz ionisé, globalement électriquement neutre, composé d'espèces neutres (atomes, molécules et radicaux) et chargées (électrons et ions) ainsi que de photons [80]. Un plasma est généré par une décharge électrique dans un gaz. Celle-ci va extraire les électrons d'atomes ou de molécules de gaz d'alimentation, lesquels vont être accélérés et gagner de l'énergie. En entrant en collision avec d'autres atomes ou molécules, ils vont arracher à leur tour des électrons. Ce processus peut se produire plusieurs fois, l'électron initial perdant de l'énergie et se recombinant. Les atomes ou les molécules de gaz ionisés acquièrent également de la vitesse et de l'énergie. Les collisions et les échanges d'énergie conduisent donc à la création d'ions et d'électrons, à l'augmentation du degré d'ionisation et à la fragmentation des molécules introduites dans le gaz.

Le traitement plasma fait référence aux procédés plasma utilisant des gaz non polymérisables. Dans ce cas, la modification du matériau membranaire se fait par érosion de la surface [7, 79–83]. Les électrons et les ions du plasma qui bombardent la membrane ont une énergie suffisante (plusieurs eV) pour rompre toute liaison chimique dans le matériau polymère et provoquer le détachement de petits fragments de polymère. La rupture des liaisons chimiques conduit également à la formation de radicaux.

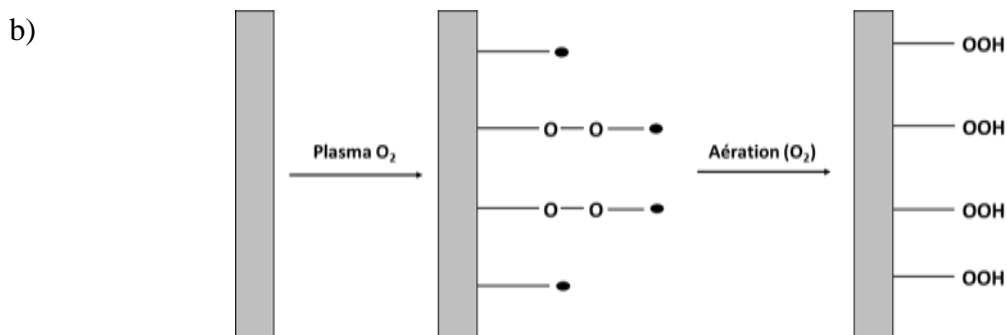
Lorsque des gaz inertes tels que l'hélium ou l'argon sont utilisés, les radicaux formés en surface peuvent réagir à nouveau avec des fragments de polymère pulvérisés ou avec le dioxygène une fois que la membrane est exposée à l'air (Figure 17a).

Dans le cas de gaz réactifs (H_2O , O_2 , CO_2 , NH_3 ...), les radicaux créés en surface peuvent également réagir avec des molécules de gaz (Figure 17b) ou avec des fragments de

gaz créés dans le plasma [84, 85]. Un choix approprié de la source plasma et des paramètres de fonctionnement permet l'introduction de différents groupes fonctionnels à la surface de la membrane.



Les ions argon arrachent des électrons de la surface de la membrane, ce qui provoque la formation de radicaux libres. Les ions argon ne se lient pas à la surface



Les radicaux générés en surface par le plasma peuvent réagir avec des molécules de O_2 . Les radicaux restant se lient à l'oxygène après contact avec l'air

Figure 17 - Représentation schématique du traitement par plasma d'Ar (a) et d' O_2 (b) [88]

Ce paragraphe présente l'impact de certains plasmas (gaz inertes et gaz réactifs) sur les propriétés physico-chimiques des membranes telles que la mouillabilité de surface, la morphologie et la composition chimique ainsi que sur leurs performances de filtration et de nettoyage.

1.1.1 Plasmas de gaz inertes

Les plasmas d'argon et d'hélium ne permettent pas d'introduire de nouveaux groupes fonctionnels sur la surface d'une membrane mais peuvent néanmoins induire une

fonctionnalisation de la surface ainsi qu'une réticulation des couches externes du polymère [89]. Les gaz inertes sont également souvent associés à des gaz réactifs ou à des précurseurs monomères pour aider à la production de décharges homogènes (rôle de gaz porteur). Cette partie présente l'utilisation de gaz inertes seuls pour modifier une membrane.

Des plasmas de gaz inertes ont été utilisés pour augmenter l'hydrophilie de surface de membranes en modifiant la texture ou en retirant des groupes fonctionnels spécifiques (hydrophobes) de la surface. L'une des 1^{ères} études sur le traitement plasma a comparé l'impact d'un plasma Ar et d'un plasma O₂ sur des membranes d'OI en PA (ligne 7 dans le Tableau 7) [89]. Ces travaux ont mis en lumière que le plasma Ar est moins efficace que le plasma O₂ pour générer des surfaces hydrophiles. Par exemple, l'angle de contact (WCA) de la membrane traitée 6 min par un plasma Ar et un plasma O₂ diminuait respectivement de 10% et 43% [89]. L'hydrophilisation induite par le plasma Ar a été attribuée à l'introduction de quelques groupes fonctionnels polaires lors de l'exposition de la membrane au dioxygène de l'air après le traitement plasma. Les performances de filtration en termes de flux de perméat furent en accord avec les mesures d'hydrophilie : la perméabilité à l'eau de la membrane traitée par un plasma O₂ (3 min à 99 W) augmentait par un facteur 2,5 par rapport à la membrane vierge alors qu'elle n'augmentait que de 4% pour la membrane traitée par un plasma Ar dans les mêmes conditions de décharge (3 min à 99 W).

Deux études récentes ont étudié l'impact de la puissance délivrée au gaz pour générer un plasma Ar ou un plasma He ainsi que la durée du traitement dans le cas d'une membrane d'OI en PA [7, 88]. Comme les autres plasmas de gaz inertes, les plasmas Ar et He ont également montré leur capacité à augmenter l'hydrophilie de surface de membranes d'OI en PA. Après un traitement de 5 min à 10 W, l'angle de contact chutait de 60% (WCA = 60° pour la membrane PA1 non traitée) et de 78% (WCA = 47° pour la membrane PA2 non traitée) selon la membrane modifiée (PA1 ou PA2). En conséquence, le flux à l'eau de la membrane traitée par un plasma Ar et un plasma He augmentait respectivement de 22% et 66% par rapport à la membrane non traitée PA1 et PA2 [7, 88]. Toutefois, le flux à l'eau se mit à chuter fortement en augmentant la puissance et la durée du traitement. Dans le cas du plasma Ar, il chuta de 76% par rapport à la membrane vierge PA1 lorsque la puissance fut augmentée à 80 W et la durée du traitement à 30 min [90]. La chute du flux fut attribuée à la redéposition de petits fragments pulvérisés conduisant à une surface moins rugueuse avec une plus faible porosité de surface [7]. Au contraire, dans le cas du plasma He, le flux à l'eau de la membrane augmenta de 25% en augmentant la puissance de 10 à 80 W, suggérant que l'effet d'érosion l'emportait sur le mécanisme de redéposition pour des durées de décharge plus

courtes. L'érosion moins importante avec le plasma He qu'avec le plasma Ar est dû au fait que l'élément He est beaucoup plus léger que l'élément Ar [91].

L'impact de la puissance fournie au gaz sur la sélectivité des membranes a été abordé en étudiant la rétention saline d'une solution de NaCl à 2000 ppm. La rétention des membranes de PA (PA1 et PA2) traitées 5 min par un plasma Ar ou He généré à 10 W restait supérieure à 96% [7, 88]. Toutefois, pour une puissance supérieure (80 W), la rétention de NaCl chuta à 5% pour la membrane modifiée par un plasma Ar tandis qu'elle était maintenue à 98% pour la membrane modifiée par un plasma He [7, 88]. Les résultats de flux de perméat et de taux de rejet suggèrent que le traitement par un plasma He est plus doux que celui par un plasma Ar puisque aucune chute significative de perméabilité et de sélectivité n'a été observée en augmentant la puissance de 10 W à 80 W. Au contraire, l'augmentation de la puissance du plasma Ar provoque à la fois une chute du flux de perméat et du taux de rejet.

1.1.2 Plasmas de quelques gaz réactifs

Les plasmas de gaz réactifs sont principalement utilisés pour augmenter l'hydrophilie ou la mouillabilité des matériaux membranaires en introduisant des groupes fonctionnels polaires sur la surface des membranes [92]. En plus des changements chimiques, les plasmas oxydants (H_2O , O_2 , CO_2) peuvent également modifier la structure des membranes, en augmentant par exemple la taille des pores des membranes microporeuses. En plus des changements chimiques, les plasmas réducteurs (NH_3) peuvent également rendre le matériau membranaire moins sensible au colmatage organique.

- **Plasmas de vapeur d'eau**

L'examen de la littérature montre que des plasmas de vapeur d'eau ont été utilisés pour augmenter l'hydrophilie de membranes d'UF en PSf [93], PES et polyéthylène (PE) [94], de membranes de MF en polycarbonate (PC) et polytéréphtalate d'éthylène (PET) [92] et de membranes d'OI en PA [7] (lignes 1 à 4 dans Tableau 7).

Le changement d'hydrophilie dû au traitement par plasma a été abordé à partir de mesures d'angles de contact à l'eau. Pour les membranes d'UF en PSf et PES, il a été observé que leur hydrophilie était fortement augmentée après traitement puisque les gouttes d'eau disparaissaient en moins de 2s après les avoir déposées sur leur surface [91, 92] alors qu'elles disparaissaient en 25s dans le cas de membranes en PE [94]. Cette différence de comportement a été attribuée au caractère beaucoup plus hydrophile du polymère initial : les

PSf (WCA = 90°) et PES (WCA = 70°) contiennent initialement des groupes sulfonyle polaires alors que le PE ne renferme aucun groupe polaire (WCA = 123°).

Pour les membranes de MF, l'angle de contact diminuait respectivement de 97° à 38° pour la membrane en PC et de 54° à 27° pour la membrane en PET [92]. Il est à noter que la mouillabilité de ces membranes (ligne 3 dans le Tableau 7) s'est avérée inférieure à celle des membranes d'UF en PES et PE (ligne 2 dans le Tableau 7) après traitement plasma réalisé dans les mêmes conditions, alors que le PC et le PET contiennent des groupes fonctionnels carbonate et carbonyle. Ces travaux mettent en évidence que les propriétés physico-chimiques obtenues ne dépendent pas seulement des paramètres du traitement plasma mais aussi de la structure initiale des surfaces traitées [95].

Les analyses XPS ont montré que l'augmentation de l'hydrophilie due au traitement plasma était liée à un enrichissement de la surface en oxygène. Une augmentation en oxygène d'environ 8 à 10% pour les membranes en PSf et PES, et de 24% pour la membrane en PE (laquelle ne contient initialement aucun composé oxygéné dans sa structure) a été relevée [91, 92].

Pour les membranes de MF, le rapport O/C augmentait respectivement de 103% et 72% pour les membranes en PC et PET [92].

L'impact d'un traitement plasma sur la topographie de surface de membranes a été rapporté pour la première fois dans le cas d'une membrane d'OI en PA (ligne 4 dans Tableau 7). Il a été montré que la rugosité de surface de membranes traitées à 10 W et 80 W diminuait respectivement d'environ 8% et 43% [7]. La forte diminution obtenue à 80 W résultait probablement d'un effet de lissage induit à puissances élevées [7].

L'impact d'un traitement par plasma de vapeur d'eau sur les performances de filtration a également été rapporté en termes de flux de perméat et de sélectivité. Par exemple, l'influence de la puissance (10 et 80 W) et de la durée de traitement (1 à 5 min) sur les performances de membranes d'OI en PA a été étudiée (ligne 4 dans Tableau 7) [7]. Pour les membranes traitées à 10 W, les changements de flux à l'eau et de taux de rejet de NaCl ne furent pas significatifs pour des durées de traitement de 1, 2 et 5 min [7]. En revanche, pour les membranes traitées à 80 W pendant 5 min, le flux à l'eau et le taux de rejet du sel chutaient respectivement de plus de 50% et de 14% lorsque le temps de traitement fut de 5 min [7]. La chute du taux de rejet en dessous de 90% rend cette membrane inopérante pour des applications de dessalement. Des images MEB ont confirmé que la détérioration des performances de la membrane traitée à 80 W était due à une dégradation structurale de la membrane [7].

Dans le cas des membranes d'UF et de MF traitées à 25 W pendant 2 min, l'augmentation de la perméabilité à l'eau a été attribuée à l'accroissement de l'hydrophilie de surface. Le flux à l'eau augmentait de 28% pour les membranes d'UF en PES et PE [94] alors qu'il augmentait beaucoup plus fortement (de plus de 100%) pour les membranes de MF en PC et PET [92]. Malheureusement, aucune de ces études n'a porté sur leur comportement vis-à-vis de la sélectivité et du colmatage.

- **Plasmas O₂**

Après un traitement par plasma O₂, la membrane polymère devrait être fonctionnalisée avec des groupes fonctionnels polaires riches en oxygène tels que les groupes hydroxyle, carbonyle ou carboxyle. Des membranes d'UF en polypropylène (PP) synthétisées en laboratoire ont été traitées par plasma O₂ (30 W, générateur RF) pour produire des surfaces riches en oxygène (ligne 5 dans le Tableau 7) [81]. Le changement des propriétés membranaires a été étudié en fonction de la durée du traitement [81]. Les résultats obtenus par XPS ont révélé que le rapport atomique O/C augmentait de 2,8% à 23,3% après un traitement de 9 min. L'angle de contact de la membrane modifiée chuta brusquement d'environ 30% (passant de 128° à moins de 90°) pour un traitement de 30 s et progressivement jusqu'à 72° pour un traitement de 9 min [81]. L'augmentation de l'hydrophilie a été attribuée à la formation de groupes fonctionnels riches en oxygène sur la membrane. Des résultats similaires ont également été rapportés pour une membrane commerciale en PP (Osmonics) (point 6 dans le Tableau 7) et une membrane d'OI en PA synthétisée en laboratoire (point 7 dans le Tableau 7).

Le rapport atomique O/C fut augmenté de 0,014 à 0,49 et de 0,15 à 0,68 respectivement pour la membrane commerciale en PP traitée 5 min et la membrane artisanale en PA traitée 6 min [80, 87]. L'angle de contact des membranes en PP et en PA diminua de 85% (WCA de la membrane vierge = 135°) et de 43% (WCA de la membrane vierge = 77°) après 5 et 6 min de traitement, respectivement [80, 87]. Pour la membrane en PA, l'angle de contact chuta notamment de 9° après 2 min de traitement, ce qui indique que la surface de la membrane devenait plus hydrophile avec l'augmentation de la durée du traitement.

Le changement de morphologie des membranes traitées a été examiné par microscopie électronique à balayage (MEB). La taille de pore des membranes d'UF en PP (ligne 5 dans le Tableau 7) s'est avérée augmenter avec la durée du traitement jusqu'à 4 min puis diminuer jusqu'à 9 min [81]. Les images MEB ont montré que le traitement par plasma était capable d'éroder la surface des membranes et d'augmenter la taille des pores mais que la surface ou

les pores pouvaient être restaurés lorsque la durée du traitement augmentait. D'après Yu et al. [81] (ligne 5 dans le Tableau 7), l'augmentation de la durée du traitement permettrait de redéposer en surface les petits fragments pulvérisés, ce qui ré-augmenterait la rugosité de surface et rediminuerait la taille des pores. Au contraire, le phénomène d'érosion fut le principal mécanisme de la ligne 6 dans le Tableau 7. Les images MEB des membranes de MF en PP ont montré que la taille de pore augmentait avec la durée du traitement [82]. Dans ce cas, le changement de morphologie est probablement lié à la structure de la membrane de départ. On aurait pu s'attendre à ce que le dépôt de fragments pulvérisés sur la surface des membranes de MF en PP conduise à un changement de morphologie moins important que celui pour les membranes d'UF en PP (ligne 5 dans le Tableau 7) étant donné leur différence de taille de pore (0,22 μm contre 0,10 μm).

De plus, il a été rapporté que la variation des performances de filtration des membranes traitées était en accord avec leurs changements morphologiques. Le flux à l'eau augmentait de 30% après un traitement plasma de 1 min mais seulement de 15% après un traitement de 4 min (ligne 5 dans le Tableau 7) [81]. Ces résultats sont cohérents avec les changements de morphologie des membranes d'UF en PP et des mécanismes de déposition. L'augmentation de la durée du traitement de 1 à 4 min entraînait une augmentation moins importante du flux due à la redéposition de fragments pulvérisés sur la surface de la membrane et au remplissage des pores. Dans le cas des membranes de MF en PP (ligne 6 dans le Tableau 7), il a été rapporté que le flux à l'eau augmentait constamment avec la durée du traitement. Les flux à l'eau augmentaient de 18% et 99% après respectivement, 3 min et 5 min de traitement [82]. Ces résultats sont également en accord avec les changements morphologiques des membranes. L'augmentation du flux résultait de l'élargissement des pores lorsque la durée du traitement était augmentée, ce qui met en évidence l'impact des mécanismes du traitement plasma sur les propriétés des matériaux et les performances des membranes.

Kim et al. [96] ont également montré que le traitement par plasma O_2 d'une membrane de polysulfone augmentait son hydrophilie (diminution du WCA) grâce à la création en surface de groupes fonctionnels hydroxyles, carbonyles et carboxyles. D'après les auteurs, ces groupes seraient responsables de la plus grande perméabilité à l'eau de la membrane traitée (augmentation de 27%). Lors de la filtration d'une solution aqueuse de gélatine (mélange complexe de protéines) à pH 3, il a été observé que le flux de perméat normalisé J/J_w (où J_w est le flux à l'eau) chutait moins au cours du temps pour la membrane modifiée que pour la membrane vierge, ce qui signifie que le traitement par plasma O_2 réduit le colmatage. Les

auteurs ont attribué ce comportement à une augmentation de l'hydrophilie (la membrane traitée plus hydrophile repousse davantage les molécules de gélatine hydrophobes) et à l'acquisition d'une charge positive à pH 3 (répulsion électrostatique entre la membrane positive et les molécules de gélatine chargées positivement).

- **Plasmas CO₂**

Des plasmas de CO₂ ont également été utilisés pour augmenter l'hydrophilie de membranes d'UF en PSf (100 kDa) et PES (lignes 8 et 9 dans le Tableau 7) [81, 82]. L'impact de la puissance délivrée pour générer le plasma et de la durée du traitement sur les propriétés et les performances des membranes a été mis en lumière. Dans le cas de la membrane en PES traitée par un plasma CO₂ pendant 30 s, une goutte d'eau déposée sur la surface disparaissait en 75 et 25 s pour un traitement effectué respectivement à 20 W et 35 W (WCA de la PES vierge = 66°) [84]. Pour la membrane en PSf, l'impact de la durée du traitement fut étudié à une seule valeur de puissance (10 W). L'angle de contact de la membrane traitée pendant 30 s chuta de 94° à 15° alors qu'il chuta à 0° pour une durée de traitement de 180 s [83]. Le nombre de groupes fonctionnels polaires riches en oxygène introduits en surface augmentait avec la puissance et la durée du traitement, contribuant ainsi à l'accroissement de l'hydrophilie. Toutefois, cette augmentation restait modérée. Pour la membrane en PES, la teneur en oxygène augmentait d'environ 10% après traitement, quelles que soient les conditions de traitement (20-35 W pendant 0,5 à 15 min) [84]. De même, pour la membrane en PSf, la teneur en oxygène augmentait d'environ 30% après traitement quelles que soient les conditions de traitement (5 W pendant 10 s et 10 W pendant 300 s) [83].

Pour la membrane en PES traitée à 20 W, des groupes carbonyle (5,4%) et des groupes acides carboxylique ou ester (9,4%) furent détectés pour des durées de traitement supérieures à 2 min [84]. Pour la membrane en PES traitée à 5 W, la quantité de groupes carbonyle augmentait de 2,8 à 8,3% lorsque la durée du traitement était augmentée de 10 à 180 s, et les groupes acide carboxylique ou ester ne furent détectés que pour une durée de traitement de 180 s [83]. Des durées de traitement plus longues ont donc conduit à un enrichissement en groupes fonctionnels polaires riches en oxygène et par conséquent à une hydrophilie accrue.

Seules les performances de filtration de la membrane PSf modifiée furent étudiées (ligne 8 dans le Tableau 7). Le flux à l'eau de la membrane traitée à 10 W pendant 60 s était deux fois plus élevé que celui de la membrane vierge (175 L.h⁻¹.m⁻²) [83]. L'impact de la durée du traitement sur le taux de protéines adsorbées et le taux de récupération du flux après lavage à l'eau fut étudié. Le taux de protéines adsorbées fut de 158 µg.cm⁻² pour la membrane

vierge. Il chuta à 48 et 36 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (chute de plus de 70% par rapport à la membrane vierge) lorsque la durée du traitement augmenta de 30 s à 60 s [83]. De même, bien que le taux de récupération du flux après lavage à l'eau était relativement élevé pour la membrane vierge (74%), il était augmenté à 81% et 98% après un traitement de 30 s et 60 s, respectivement [83]. Ce résultat indique donc que le colmatage par des protéines devient quasiment totalement réversible après un traitement par plasma CO_2 . Les images MEB n'ayant révélé aucune dégradation de la surface ni fissure pour la membrane modifiée, les auteurs ont donc conclu que l'augmentation du flux à l'eau de la membrane traitée résultait d'une plus grande hydrophilie, laquelle augmentait avec la durée du traitement.

Le traitement par plasma de CO_2 induit également une augmentation de l'hydrophilie de surface due à l'introduction de groupements carbonyle, carboxyle et ester. Par exemple, dans le cas d'une membrane en PES (50 kDa), il a été constaté que l'angle de contact à l'eau mesuré immédiatement après le traitement chutait de manière significative avec le temps d'exposition au plasma [7]. Par exemple, l'angle de contact chutait de 87° à $46,3^\circ$ pour un traitement de 1 min et de 87° à $22,3^\circ$ pour un traitement de 12 min. Toutefois, celui-ci réaugmentait au cours du temps si la durée du traitement était inférieure à 12 min. Par exemple, pour un traitement de 1 min, l'angle de contact mesuré immédiatement après le traitement était de $46,3^\circ$ mais réaugmentait à $78,2^\circ$, 30 jours après le traitement. En revanche, pour un traitement de 12 min, il était de 29° , 30 jours après le traitement). Sur le plan des performances de filtration, le traitement par plasma de CO_2 s'est avéré être avantageux. A l'état stationnaire, le flux de perméat mesuré lors de la filtration d'une solution aqueuse de BSA (0,15% w/v) est plus important d'environ 30% pour la membrane traitée (12 min) que pour la membrane vierge. Ces différences de flux de perméat sont en accord avec les épaisseurs des dépôts de BSA formés sur la surface externe qui sont plus faibles pour la membrane traitée par plasma (épaisseur de dépôt de $7,32\ \mu\text{m}$ pour la membrane vierge contre $3,27\ \mu\text{m}$ pour la membrane traitée, à la pression transmembranaire de 2,76 bar). Ce résultat est expliqué par la diminution des forces attractives hydrophobes entre les molécules de BSA et la surface de la membrane rendue plus hydrophile.

- **Plasmas NH_3**

Des traitements par plasma d'ammoniac ont également été réalisés afin d'introduire des groupes amine, imine, amide et nitrile en surface de membranes, rendant ainsi le matériau membranaire plus hydrophile et moins sensible au colmatage organique [83, 95, 96]. Les interactions hydrophobes entre les matériaux polymères et les solutés organiques et

microorganismes peuvent effectivement être supprimées ou réduites par hydrophilisation de leur surface. Comme les autres gaz réactifs, l'ammoniac peut être utilisé seul ou en présence d'un gaz support tel que l'argon afin de produire une décharge homogène [99]. Les résultats présentés ci-dessous sont résumés par les lignes 10 à 14 dans le Tableau 7.

Des plasmas d'ammoniac pur ont été utilisés pour modifier des membranes d'UF en PP [83, 98] ou PAN [101] (lignes 10 à 12 dans le Tableau 7). L'angle de contact de la membrane en PP chutait de 128° à 71° après un traitement de 4 min à 30 W à 0,1 mbar [85] et celui de la membrane en PAN, de 89° à 13° après un traitement plasma pulsé de 8 min et un cycle de travail de 70% (450 V et 20 kHz) [101].

Des plasmas NH_3/Ar et NH_3/O_2 ont été utilisés pour hydrophiliser des membranes d'UF respectivement en PSf et PES. L'angle de contact chuta de 47% (WCA = 87° pour la membrane vierge) pour la membrane en PSf (ligne 13 dans le Tableau 7) [99] et de 100% (WCA = 66° pour la membrane vierge) pour la membrane en PES (ligne 14 dans le Tableau 7) [97]. L'hydrophilisation complète de cette dernière a été attribuée à l'introduction importante de groupes fonctionnels polaires favorisée par la présence de dioxygène dans le plasma [82, 92, 95]. L'utilisation d'un plasma NH_3/O_2 s'avère donc plus efficace qu'un plasma d'ammoniac pur pour augmenter l'hydrophilie.

Dans les études citées précédemment, les analyses XPS ont révélé que les plasmas à base d'ammoniac modifiaient la structure chimique des membranes en enrichissant la surface avec des groupes fonctionnels azotés. Dans le cas de la membrane en PSf traitée à 60 W, le rapport atomique N/C augmentait de 0 à 0,113 (incluant 9,2% de liaisons C-N) et de 0 à 0,223 (incluant 22,7% de liaisons C-N) respectivement lors de l'utilisation d'un plasma NH_3 et NH_3/Ar (rapport 7/3) (ligne 13 dans le Tableau 7) [99]. Cette étude a mis clairement en évidence que la présence d'Ar dans le plasma favorisait la stabilité de la décharge et conduisait à un enrichissement plus important de la membrane PSf en élément azote.

Sur le plan des performances de filtration, l'impact des plasmas NH_3 et NH_3/O_2 est résumé sur les lignes 10 et 14 dans le Tableau 7. Dans le cas de la membrane en PP traitée par un plasma NH_3 (1 min à 30 W), le flux à l'eau a doublé par rapport à la membrane vierge (350 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). De même, le flux de perméat mesuré après 24 h de filtration d'une solution de BSA était 1,39 fois plus élevé pour la membrane traitée que pour la membrane vierge (ligne 10 dans le Tableau 7) [85]. De plus, un taux de récupération du flux de 100% fut obtenu pour la membrane modifiée en PP après lavage à l'eau alors qu'il fut seulement de 58,2% pour la membrane non traitée [85]. Dans le cas de la membrane en PES traitée par un plasma NH_3/O_2 (25 W) (ligne 14 dans le Tableau 7), le flux à l'eau restait deux fois plus élevé que celui de la

Chapitre II : Modification de surface membranaire

membrane vierge sur toute la durée de filtration (3 h) [97]. De plus, une adsorption de protéines nettement plus faible (réduction de 76% par rapport à la membrane vierge) et un taux de récupération du flux après lavage à l'eau (90%) plus élevé furent observés pour la membrane en PES traitée avec un plasma NH_3/O_2 (rapport des débits gazeux de 3:5) par rapport à la membrane vierge pour laquelle la quantité de protéines adsorbées était de $329 \pm 94 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et qui présentait un taux de récupération du flux après lavage de 63% seulement [97]. Le flux à l'eau et le comportement anti-colmatant des membranes traitées par un plasma NH_3 ou un plasma NH_3/O_2 montrent que l'introduction de groupements azotés augmente les propriétés de perméation et de résistance au colmatage protéique des membranes traitées [97].

| Ligne | Membrane | Traitement Plasma | Conditions de Plasma | WCA (°) | Flux ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) | Réf. |
|-------|--|----------------------|---|--|--|------|
| 1 | PSf (UF), US Filter Inc. | H_2O | 25 W RF puissance ; 0,5 mbar ; 2 min | 86 (vierge) à 0 | - | [93] |
| 2 | PES et PE (UF), Millipore Corporation | H_2O | 25 W RF puissance ; 0,5 mbar ; 2 - 4 min | PES : 63 (vierge) à 0 PE : 123 à 0 | Pour PES : augmenté de 28,3% (vierge 194,63) Pour PE : augmenté de 28,4% (vierge 16,89) | [94] |
| 3 | PC et PET (MF), Sterlitech Corporation | H_2O | 25 W RF puissance ; 0,7 mbar ; 2 min | PC : diminué de 91 (vierge) à 38 ; PET : diminué de 54 (vierge) à 27 | Pour PC : augmenté de 25 (vierge) à 62 Pour PET : augmenté de 20 (vierge) à 46 | [92] |
| 4 | PA (OI), BW30 TFC Dow Filmtec Corporation | H_2O | 10 et 80 W RF puissance ; 0,2 mbar ; 1, 2, et 5 min | Diminué de 47 (vierge) à ~27 (10 W, 5 min) et à 19 (80 W, 5 min) | Diminué de >50% par rapport à la vierge | [7] |
| 5 | PP (UF), Synthèse en laboratoire | O_2 | 30 W RF puissance ; 0,1 mbar ; 0 - 10 min | Diminué de 128 (vierge) à 72 après 9 min | Augmenté de 30% (1 min) et 15% (4 min) | [81] |
| 6 | PP (MF), Osmonics | O_2 | 25 W RF puissance ; 0,1 mbar ; 1 - 5 min | Diminué de 135 à 20 en 5 min | Augmenté de >50% en 5 min par rapport à la vierge (243) | [82] |
| 7 | PA (OI), Synthèse en laboratoire | O_2 ou Ar | 100 W ; 20 kHz de fréquence ; 0,13 mbar ; 0 - 6 min | Diminué de 77 (vierge) à 70 en 2 min, et à 6 min de plasma O_2 ; à 69 en 6 min plasma Ar | Augmenté plus que 2,5 fois par rapport à la vierge (20) en 3 min plasma O_2 ; alors que seulement 4% de plus en 3 min plasma Ar par rapport à la vierge | [89] |
| 8 | PSf (UF), US Filter, Inc. | CO_2 | 5, 10 et 20 W RF puissance ; 0,2 mbar ; 10 - 300 s | Diminué de 94 (vierge) à 47 (10 s), à 15 (30 s), et à 0 (60 s et 180 s) à 10 W | Augmenté 2,3 fois par rapport à la vierge (175) modifiée à 10 W | [83] |
| 9 | PES (UF), Millipore Corporation | CO_2 | 20 et 35 W RF puissance ; 0,2 mbar ; 0,5 - 15 min | Diminué de 66 (vierge) à 0, la goutte d'eau disparaît en 25 s (35 W, 30 s) et en 75 s (20 W, 30 s) | - | [84] |
| 10 | PP (UF), Synthèse en | NH_3 | 30 W RF puissance ; 0,1 | Diminué de 128 (vierge) à 54 | Deux fois plus élevé par rapport à la vierge | [85] |

Chapitre II : Modification de surface membranaire

| | laboratoire | | mbar ; 0 – 8 min | en 8 min | (350) pour un échantillon traité en 1 min, 20% plus élevé pour celles traitées en 8 min | |
|----|--------------------------------------|--|---|---|---|-------|
| 11 | PP (UF), Synthèse en laboratoire | NH ₃ | 30 W RF puissance ; 0,1 mbar ; 4 min | Diminué de 128 (vierge) à 71 sous 10 Pa ; à 90 sous 104 Pa | - | [100] |
| 12 | PAN (UF), Synthèse en laboratoire | NH ₃ | 450 V pulsé DC source de courant ; 20 kHz ; 0,12 mbar ; 9,6 cm ³ /min ; 3 cycles de services (D _i) 30%, 50% et 70% ; 0 – 8 min | Diminué de 89 (vierge) à 22 (8 min, 30% D _i), à 13 (8 min, 70% D _i) | 32% plus élevé que PAN après 1 h de filtration d'huile-eau | [101] |
| 13 | PSf (UF), Amoco, CO, US | NH ₃ , NH ₃ /Ar | 60 W puissance micro-ondes ; fréquence 125 Hz cycle de service ; 1 mbar ; débit de 10 cm ³ /min d'Ar ; 0 – 10 min | Diminué de 87 (vierge) à 46 | - | [99] |
| 14 | PES (UF), Millipore Inc. | NH ₃ , NH ₃ /O ₂ | 15 – 120 (25) W RF puissance ; 0,07 – 0,53 mbar ; 2 - 25 (3) min | Diminué de 66 (vierge) à 0 (25 W, 3 min, 3 : 5 NH ₃ /O ₂) | 70% (25 W, 3 min, 3 : 5 NH ₃ /O ₂) plus élevé que PES après 30 min de filtration de PW | [97] |

Tableau 7 - Propriétés des matériaux et performances des membranes lors des traitements par plasma à basse pression

1.2 Irradiation UV

L'irradiation par UV provoque la scission des chaînes de polymère constituant la membrane et génère ainsi des radicaux libres. Par exemple, comme il est montré sur la Figure 18, la scission du PSf conduit à la formation d'un radical sulfonyle et d'un radical aryle aux extrémités de la chaîne [8].

Nyström et al. [100, 101] ont étudié les propriétés de membranes d'UF en PSf modifiées par irradiation UV. Une augmentation du flux à l'eau a été observée après quelques minutes d'irradiation UV pour la membrane immergée en milieu aqueux : il a doublé après une irradiation de 10 min et a été multiplié par six après une irradiation de 20 min. Ce résultat s'explique par la scission des chaînes polymère qui a entraîné un relâchement de la matrice polymère (moins dense) ainsi que la formation de radicaux, lesquels ont conduit à la formation de fonctions acide carboxylique et acide sulfonique via des réactions avec l'oxygène dissous. L'irradiation par UV a également augmenté l'hydrophilie de la surface de la membrane. L'angle de contact a chuté de 70° à environ 20° après 10 min d'irradiation. A pH

6, le potentiel zêta est devenu plus négatif, confirmant la formation de fonctions acides carboxylique et sulfonique.

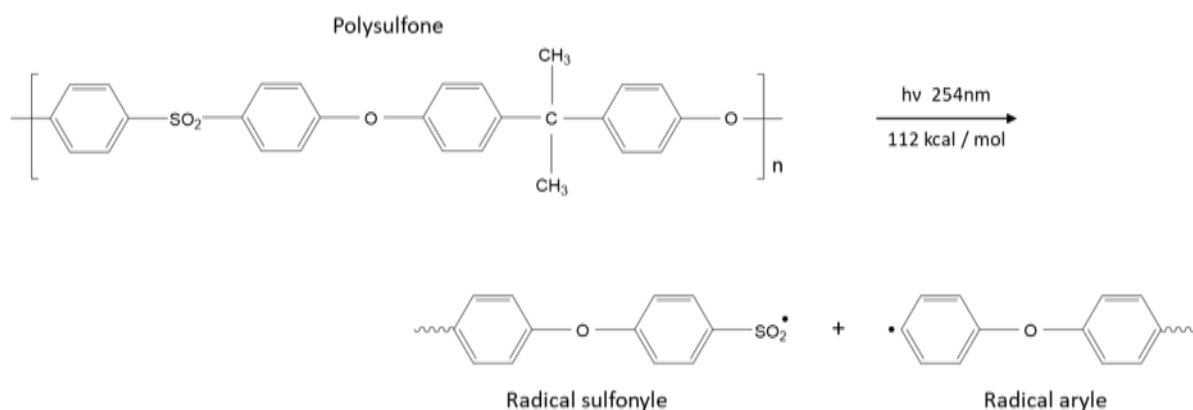


Figure 18 - Rupture du PSf sous l'irradiation UV de 254 nm [8]

Comme le traitement par plasma, l'irradiation par UV est aujourd'hui de moins en moins utilisée seule. Elle est souvent appliquée pour activer des liaisons chimiques à la surface de la membrane lors du greffage de monomères ou de polymères.

2 Modification de surface par greffage

La modification de surface de membranes par greffage chimique constitue une alternative intéressante pour changer leurs propriétés physico-chimiques et améliorer leurs performances de filtration. Elle implique la liaison covalente entre les chaînes greffées et la surface de membrane. Contrairement au revêtement par dépôt physique, qui sera décrit plus tard, l'établissement de liaisons covalentes fournit une stabilité chimique du dépôt à long terme [104]. Deux approches sont possibles pour réaliser le greffage. L'approche dite "greffer vers" implique la liaison covalente d'espèces macromoléculaires présentes en solution à la surface de la membrane. Cette approche comprend le greffage chimique en solution et le greffage UV. Dans la seconde approche, dite "greffage depuis la surface", les chaînes de polymère croissent directement depuis la surface de la membrane [105]. La polymérisation par plasma utilisée dans ce travail, est basée sur cette approche.

2.1 Greffage par plasma

La polymérisation par plasma permet de recouvrir la surface de membranes par des films polymères de dimensions nanométriques [104, 105]. Ils peuvent être produits à partir d'un seul monomère ou d'un mélange de monomères. Cette partie s'intéresse à l'impact d'un dépôt de polymères renfermant des groupes chargés positivement (groupes ammonium) ou négativement (groupes carboxylate) sur les propriétés de membranes polymères.

2.1.1 Polymérisation par plasma de groupes fonctionnels aminé

La surface de membranes de MF en PP [108], d'UF en PSf [81, 82] et d'OI en PA [15] a été enrichie en fonctions amine par polymérisation plasma. L'objectif de ces études était soit de produire des membranes composites pour le dessalement [109], d'améliorer leur perméabilité et leur résistance au colmatage [108], soit d'ajuster la charge de surface de membranes composites [15, 108].

La colonne 1 du Tableau 9 rapporte une étude qui visait à élaborer des films polymères permettant la rétention du chlorure de sodium (concentration de 2000 ppm). Les films de poly(allylamine) furent déposés sur des membranes de MF et d'UF par polymérisation plasma d'allylamine [84]. La membrane commerciale de MF en PP et la membrane d'UF en PSf synthétisée en laboratoire furent utilisées comme substrats. La performance des membranes modifiées fut étudiée en fonction des conditions de traitement par plasma [109]. Comme on peut le voir dans le Tableau 8, en fixant la puissance du plasma à 10 W, le débit du monomère à 0,8 cm³/min et la durée du traitement à 60 min, le flux à l'eau de la membrane en PP modifiée chutait de 99,4% par rapport à la membrane vierge et la rétention du sel augmentait de 0 à 92% [109]. Des résultats similaires furent obtenus pour les membranes d'UF en PSf. Dans les mêmes conditions de traitement, le flux chuta de 96,7% et la rétention augmenta de 0 à 95%. La microscopie électronique à balayage révéla que les pores de la membrane en PP disparaissaient progressivement avec l'augmentation de la durée du traitement et qu'une couche dense finissait par recouvrir totalement la surface. Ces observations sont en accord avec la diminution du flux à l'eau et l'augmentation de la rétention du sel [109]. Après polymérisation par plasma, les membranes en PP et en PSf présentaient des performances de filtration similaires aux membranes de NF et d'OI.

Chapitre II : Modification de surface membranaire

| Membranes en PSf | | Membranes en PP | | Conditions constantes | Conditions variables |
|---|---------------------------------|---|---------------------------------|--------------------------------------|--|
| Flux à l'eau à 30 bar (L.h ⁻¹ .m ⁻²) | Rétention de NaCl (200 ppm) (%) | Flux à l'eau à 30 bar (L.h ⁻¹ .m ⁻²) | Rétention de NaCl (200 ppm) (%) | | |
| 15,2 0,5 | 0 95 | 15,5 0,1 | 0 92 | 10 W / 0,8 cm ³ /min | Vierge Après 60 min |
| ~1,5 ~1,55 | 85 88 | ~0,7 0,2 | ~88 ~88 | 0,8 cm ³ /min / 30 min | 10 W 50 W |
| 0,5 ~2,75 | 95 30 | 0,1 5,5 | 92 20 | 10 W / 60 min | 0,8 cm ³ /min 1,8 cm ³ /min |

Tableau 8 - Performances de filtration des membranes en PP et en PSf enrichies en amine dans différentes conditions de polymérisation plasma (les données numériques sont extraites de [109])

Les performances des membranes ont également été étudiées en fonction de la puissance du plasma et du débit de monomères dans le but de réduire la durée de polymérisation.

En fixant le débit à 0,8 cm³/min et en réduisant la durée de polymérisation de 60 à 30 min, le flux à l'eau de la membrane en PP modifiée à 50 W pendant 30 min était deux fois plus élevé que celui de la membrane modifiée à 10 W pendant 60 min. La rétention du sel était proche de 88% (à 50 W), ce qui est 4% de moins que la membrane modifiée à 10 W pendant 60 min [109]. Ces résultats suggèrent que l'augmentation de la puissance du plasma peut effectivement réduire la durée du traitement. Les résultats montrent que l'augmentation de la puissance du plasma à 50 W tout en réduisant le temps de traitement à 30 min peut conduire à des membranes denses avec des performances similaires à celles modifiées à 10 W pendant 60 min. Dans le cas des membranes en PSf, le flux à l'eau et la rétention du sel augmentaient légèrement (3 à 4%) en augmentant la puissance de 10 à 50 W pour un traitement de 30 min [109]. Cela indique que l'augmentation de la puissance du plasma permet de réduire la durée du traitement et donc d'augmenter l'efficacité de la polymérisation par plasma (comparaison des performances des membranes en PSf traitées à 10 W pendant 60 min et à 50 W pendant 30 min) [109].

Concernant l'impact du débit de monomère, lorsque celui-ci est augmenté de 0,8 à 1,8 cm³/min (à puissance de 10 W et à durée de traitement de 60 min), le flux à l'eau de la membrane en PP modifiée augmentait de 0,1 à 5,5 L.h⁻¹.m⁻² et la rétention du sel diminuait de 92% à 20% [109]. Ces résultats montrent que la membrane en PP modifiée ne convient plus

pour des applications en NF si le débit de monomère est augmenté. Des tendances similaires ont été relevées pour les membranes en PSf. Le flux à l'eau augmentait par un facteur supérieur à 5 (par rapport à $0,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et la rétention du sel chutait de 65% (à partir de 95%) par rapport à un traitement réalisé avec un débit de monomère inférieur ($0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$) [109]. Les pertes de performances consécutives à l'utilisation d'un débit de monomère plus élevé ($1,8 \text{ cm}^3/\text{min}$) ont été attribuées à la pression élevée du réacteur (5,33 Pa) qui conduit à la formation de couches peu homogènes [106, 109]. En effet, plus le débit de monomère et la pression du réacteur sont élevés, plus l'énergie transférée aux molécules de monomère est faible en raison d'un temps de résidence plus court dans le réacteur [109]. En conséquence, des films polymère avec un faible degré de réticulation ont été formés dans ces conditions [106, 107].

Comme lors de l'utilisation d'un plasma de gaz réducteur (NH_3), le dépôt de films riches en fonctions amine s'est également avéré être très efficace pour augmenter l'hydrophilie de matériaux. La corrélation entre les propriétés de la membrane de MF en PP et ses performances de filtration a été étudiée en fonction de la puissance, de la durée et de la pression du réacteur (colonne 2 dans le Tableau 9) [108]. Le WCA et le flux à l'eau des membranes en PP modifiées avec des fonctions amine ont respectivement diminué de 65% et augmenté de 40% par rapport à la membrane vierge (108° et $0,8 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) lors du traitement par plasma à 5 W et 5,33 Pa pendant 10 min [108]. Après traitement plasma, le rayon des pores de la membrane en PP passe de 240 nm (membrane vierge) à 160 nm. Toutefois, son flux a augmenté de 38,5% par rapport à la membrane vierge ($48 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) [108]. Ces résultats montrent que l'augmentation de l'hydrophilie l'emporte sur la diminution de la taille des pores lors du dépôt de couches minces. Ces résultats sont similaires à ceux décrits dans la section de plasmas NH_3 concernant le traitement par un gaz réducteur ammoniac (NH_3) : les membranes sont devenues plus hydrophiles après greffage de groupes amine, imine, amide et nitrile [83, 95, 96]. Les propriétés anti-colmatantes des membranes en PP modifiées par des fonctions amine sont également présentées dans le Tableau 9.

Une solution d'albumine de sérum bovin (BSA) a été utilisée comme solution colmatante, la protéine ayant un point isoélectrique de 4,5. Lorsque la filtration était effectuée en dessous de son *pI* ($\text{pH} = 2$), la membrane en PP modifiée retenait 35,6% de BSA par rapport à 19,7% de la vierge. La rétention de BSA augmentait de 39,4% à 89,8% à $\text{pH} 7$ [108]. L'augmentation de la rétention est causée par une diminution du rayon des pores de la membrane modifiée. En plus, le résultat a montré que les membranes en PP greffées par amine ont un faible potentiel de colmatage aux protéines dans des conditions basiques. Les

mêmes phénomènes ont également été observés pour les membranes en PSf d'UF exposant une polymérisation par plasma de n-butylamine [110, 111] et d'allylamine [112] par décharge micro-onde.

L'étude présentée à la colonne 3 du Tableau 9 s'est intéressée à l'impact de la durée du traitement (5, 9 et 15 min) sur la charge de surface d'une membrane d'OI en PA lors de la polymérisation par plasma du 1-vinylimidazole (VIM) [110]. La charge de surface des membranes d'OI traitées et non traitées a été déterminée à partir de mesures de potentiel d'écoulement [106, 112]. Le traitement fait passer le ζ de ~ 3 (membrane vierge) à $\sim 6,5$, quelle que soit la durée du traitement. Ces résultats témoignent du caractère basique de la surface modifiée. Sur la base du travail présenté à la colonne 3 du Tableau 9, ce sont les propriétés des monomères, plutôt que la durée du traitement, qui jouent un rôle prépondérant dans la charge de surface des membranes modifiées [110]. La polymérisation de monomères VIM initiée par rayonnement gamma a conduit à des résultats similaires pour des membranes d'OI en PA, les rendant fortement positives (+30 mV) alors qu'elles étaient chargées négativement (-20 mV) avant traitement [115] à pH = 6, entraînant un déplacement du point isoélectrique de 3 à 7.

2.1.2 Polymérisation par plasma de groupes fonctionnels carboxyle

Des monomères contenant des groupes fonctionnels carboxylate ont été utilisés pour modifier la surface de membranes via une polymérisation par plasma initiée par un courant alternatif, des radiofréquences ou des micro-ondes [106, 108, 114–116]. L'acide acrylique (AA) a par exemple été utilisé pour améliorer l'hydrophilie de membranes de MF en PP [108] et d'UF en PSf [116]. La polymérisation par plasma d'anhydride maléique (MA) a récemment été appliquée pour ajuster la charge de surface de membranes d'OI en PA [110].

Concernant l'AA, l'impact de la durée du traitement (10, 20 et 30 min) sur les propriétés des films polymère obtenus ainsi que sur le flux de perméat a été étudié (colonne 4 du Tableau 9). Pour une puissance de 5 W et une pression dans le réacteur de 5,33 Pa, le WCA chuta de 36% pour un traitement de 10 min. et de 67,6% pour un traitement de 20 min. par rapport à la membrane vierge de MF en PP (WCA = 108°) [108]. Il a été montré que le dépôt de groupes polaires sur la membrane est responsable de l'augmentation de l'hydrophilie. Le spectre FTIR-ATR a montré l'apparition d'une bande à 1704 cm^{-1} correspondant au groupe carbonyle, pour la membrane traitée à 5 W pendant 10 min [108]. Les images MEB ont également montré que la taille des pores de la membrane diminuait d'environ 50% lorsque

Chapitre II : Modification de surface membranaire

le traitement était de 30 min. Les mesures de flux de perméat furent en accord avec les changements d'hydrophilie. Le flux à l'eau de la membrane en PP modifiée (5 W et 5,332 Pa, 10 min) était plus élevé (augmentation de 50%) que celui de la membrane vierge [108]. Les résultats de cette étude montrent que le dépôt de films denses (donc de plus faible porosité) peut néanmoins augmenter le flux à l'eau.

Concernant l'anhydride maléique, l'influence de la durée du traitement (5, 9 et 15 min) sur la charge de surface d'une membrane d'OI en PA a été étudiée [110]. La charge de surface a été appréhendée à partir de mesures de potentiel d'écoulement. Les résultats montrent que la charge négative augmente (en valeur absolue) avec la durée du traitement. A titre d'exemples, à pH 8, le potentiel zêta de la membrane est passé de -20 mV (membrane vierge) à environ -50 mV pour des durées de traitement de 5 et 9 min, et à -80 mV pour un traitement de 15 min. L'augmentation (en valeur absolue) de la charge négative de la membrane résulte d'une augmentation du nombre de groupes carboxyle avec la durée de traitement [110].

| Colonne | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--|---|---|---|
| Membrane et Application | PP (MF), (Hoechst-Celanese Co.) et PSf (UF), Synthèse en laboratoire | PP (MF), (Hoechst-Celanese Co.) | PA (OI), (Dow Filmtec Corp.) | PP (MF), (Hoechst-Celanese Co.) |
| Traitement de polymérisation plasma | Allylamine | Allylamine | 1-vinylimidazole avec Ar | Acide acrylique |
| Conditions de plasma | 10-50 W RF puissance ; débit de monomère 0,6 – 1,8 cm ³ /min (standard cm ³ /min) ; 1 – 60 min | 10-50 W RF puissance ; 0,053, 0,093 et 0,133 mbar ; 10 – 30 min | 1 W / L CA puissance ; 0,07 mbar ; 1,60 mL/min ; 5, 9, et 15 min | 10-50 W RF puissance ; 0,053, 0,093 et 0,133 mbar ; 10 – 30 min |
| WCA (°) | - | Diminué de 108° (vierge) à 38° (5 W, 5,332 Pa, 30 min) | - | Diminué de 108° (vierge) à 35° (5 W, 5,332 Pa, et 30 min) |
| Flux (L.h⁻¹.m⁻²) | PP : diminué de 91% PSf : diminué de 96% (10 W, 0,8 cm ³ /min 50 min), par rapport à la vierge | Augmenté de 40% (5 W, 5,332 Pa, 10 min) par rapport à la vierge | Statistiquement stable par rapport à la vierge (44,2) | Augmenté de ~50% (5 W, 5,332 Pa, et 10 min) par rapport à la vierge |
| Rétention de sel (%) | PP : augmenté de 90% PSf : augmenté de 86% a partir de 0% | 89,8% de rétention de BSA à pH 7 (5 W, 5,332 Pa, 10 min) | Augmenté de 96% pour la vierge à 97% pour la modifiée | 96,2% de rétention de BSA à pH 7 (5 W, 5,332 Pa, et 10 min) |
| Charge de surface – pie (pH) | - | Charge négativement à pH 7 | Chargée positivement à pH de 3 à 7 et pie changé à pH de 3,5 à ~7 | Charge négativement à pH 7 |
| Réf. | [109] | [108] | [15, 108] | [108] |

Tableau 9 - Propriétés des matériaux et performances des membranes lors des polymérisations par plasma à basse pression

2.2 Greffage par UV

Le greffage par ultraviolet (UV) est une autre méthode largement utilisée pour modifier la surface des membranes. Elle repose sur la capacité des UV à rompre les liaisons chimiques et à former des radicaux libres, lesquels sont très réactifs. En fait, la même ionisation que celle se produisant dans un plasma est réalisée, mais en utilisant non pas l'énergie d'une décharge électrique mais l'énergie des photons UV (400 - 10 nm).

La membrane peut être facilement fonctionnalisée sous l'influence d'un rayonnement UV, en l'absence d'amorceur si son matériau est de nature photosensible (par exemple, présence de groupes sulfonyle dans la chaîne du polymère [16]) ou en présence d'un amorceur dans le cas contraire. La benzophénone [117, 118] constitue par exemple l'un de ces amorceurs.

Cette méthode de modification ne nécessite pas de conditions difficiles telles que le vide, etc. De plus, il est possible de contrôler la surface modifiée. De plus, le choix des monomères utilisables est assez large. Les principaux inconvénients de cette méthode sont sa capacité à dégrader le polymère de la membrane et l'obtention d'un faible taux de polymérisation/greffage.

Pour améliorer les performances de filtration d'une membrane en PES, Pieracci et al. [121] ont modifié la membrane par UV en l'absence de monomère et en présence d'un monomère, le N-Vinylpyrrolidone (NVP). Les expériences ont montré que la modification par UV sans monomère n'affecte ni les performances de filtration ni la résistance au colmatage mais seulement l'hydrophilie avec une augmentation de WCA de 25%. Au contraire, le greffage de monomère NVP par UV réduit le colmatage de la membrane induit par une solution protéique de BSA (1% en poids dans 10 mmol.L⁻¹ de solution saline tamponnée par du phosphate) de 50% et augmente sa rétention de 4%. Son flux augmente également de 29% par rapport à la membrane vierge (17 L.h⁻¹.m⁻²).

L'effet de la durée du greffage (60, 120 et 180 min.) sous UV et de la concentration du monomère a été étudié par Homayoonfal et al. [122]. Ils ont modifié des membranes en PSf en utilisant de l'acide acrylique (AA) (3, 4,5 et 6% en poids) comme monomère, du 4-hydroxybenzophénone comme photo-amorceur et du PEG (1500, 3000 et 4000 Da) comme additif porogène. Il a été observé que le flux à l'eau diminuait avec l'augmentation de la durée d'irradiation et de la concentration du monomère. Pour les membranes synthétisées en présence de PEG 1500 Da, le flux à l'eau était de 73 L.h⁻¹.m⁻². Après greffage d'acide polyacrylique (PAA), le flux à l'eau chuta à 60, 52 et 45 L.h⁻¹.m⁻² pour des concentrations

d'AA respectivement de 3, 4,5 et 6 % et un temps d'irradiation de 60 min. Pour un temps d'irradiation de 120 min., le flux à l'eau est d'environ $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une concentration d'AA de 3 et 4,5% et de $20 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une concentration de 6%. Pour un temps d'irradiation de 180 minutes, la concentration du monomère n'a plus d'influence et le flux à l'eau se situe entre 10 et $20 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. De plus, la membrane fabriquée avec du PEG 4000 après irradiation pendant 180 minutes et greffage de PAA de 6 % représente le flux à $14,74 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ par rapport à $114,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour la vierge. Les résultats montrent donc qu'une augmentation de l'intensité de greffage (concentration de monomère et durée d'irradiation UV) s'accompagne d'une diminution du flux à l'eau. Lors du greffage sous UV, deux types de changement se produisent à la surface de la membrane, lesquels peuvent être responsables des changements de flux. Ces deux types de changement sont la diminution de la taille des pores résultant du greffage de l'AA et l'augmentation de l'hydrophilie de surface, ces changements ayant des effets opposés. Dans cette étude, l'acide polyacrylique (PAA) fut principalement greffé sur la surface des pores et non sur la surface de la membrane comme l'ont révélé les images AFM. Par conséquent, la diminution du rayon de pore a plus d'effet sur la perméabilité que l'augmentation de l'hydrophilie.

Les expériences de rétention de sels ont montré que le taux de rejet augmentait avec la concentration de monomère et la durée d'irradiation. A titre d'exemples, dans le cas de MgSO_4 , la rétention augmenta de 13,8% à 52%, 56,7% et 70% en augmentant la concentration d'AA, respectivement de 0% à 3%, 4,5% et 6% pour une durée d'irradiation de 180 min. et en présence de PEG 1500 Da. Les membranes fabriquées en présence de PEG de taille plus importante (3000 et 4500 Da) dans les mêmes conditions de polymérisation montrent également une augmentation de la rétention des sels. Toutefois, celle-ci reste modérée. Dans le cas de MgSO_4 , la rétention augmente de 70% à 77,9% lorsque le PEG 4000 Da est substitué au PEG 1500.

2.3 Greffage chimique

Le greffage chimique est aussi largement utilisé pour créer des liaisons chimiques entre le polymère d'une membrane et un monomère ou le plus souvent un polymère par formation des radicaux libres. Le plus souvent, pour initier le greffage chimiquement et activer des groupes fonctionnels, soit on effectue un prétraitement de la membrane, soit on introduit un agent (amorceur) chimique supplémentaire.

Lin et al. [14] ont greffé du PEI sur une membrane d'UF en PES pré-bromée (TM-PES). Les résultats ont montré que l'hydrophilie augmentait avec le degré de bromation. L'angle de contact diminuait de 90° à 49° lorsque le degré de bromation augmentait de 0% (membrane vierge) à 73%. Après greffage de PEI, la charge de la membrane devenait positive dû à la formation d'ammoniums quaternaires. En revanche, la perméabilité de la membrane greffée était nettement plus faible. Pour une membrane modifiée avec un degré de bromation de 73%, elle était de $72 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ par rapport à $163 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ pour la membrane vierge. En matière de rétention, celle-ci augmentait de 79% (membrane vierge) à 96,3% pour la ferritine et de 30,9% (membrane vierge) à 91,4% pour la BSA. La récupération du flux à l'eau peut atteindre 90% après un colmatage par BSA suivi d'un lavage à l'eau.

Liu et al. [123] ont greffé, à l'aide de persulfate de potassium, du poly(alcool vinylique) (PVA) sur la surface d'une membrane commerciale en PA dans le but d'améliorer ses capacités anti-colmatantes. Il a été constaté que l'angle de contact diminuait de $59,5^\circ \pm 2^\circ$ pour la membrane vierge à $41,6^\circ \pm 2^\circ$ pour la membrane modifiée. La membrane modifiée montrait une surface moins rugueuse : la rugosité moyenne a diminué de 96,3 nm pour la membrane vierge à 78,8 nm pour la membrane modifiée. Cela est dû au greffage de molécules de PVA dans les parties creuses de la surface initiale. En matière de résistance au colmatage, la membrane vierge subissait une chute de flux de 53,6% alors qu'elle n'était que de 32,8% pour la membrane modifiée, lors de la filtration d'une solution de BSA.

Cheng et al. [124] ont modifié une membrane d'OI en PA en utilisant le greffage par polymérisation de N-iso-propyl-acrylamide (NIPAm) puis d'acide acrylique (AA) par voie redox. Les mesures du potentiel zêta et du WCA ont montré que la surface de la membrane est devenue plus hydrophile et chargée négativement après la polymérisation par greffage de NIPAm suivie d'AA. L'hydrophilie de la surface et la charge négative de la membrane modifiée peuvent être modulées en variant le temps de greffage. Le greffage de NIPAm a entraîné la diminution de rétention du sel, mais une perméabilité à l'eau augmentée avec un temps de réaction de greffage plus court. Par contre, le greffage par polymérisation suivante de l'AA a mené à une diminution de la perméabilité à l'eau et à une rétention augmentée. Le flux à l'eau et la rétention de la membrane pourraient être améliorés grâce au greffage par polymérisation contrôlée de NIPAm suivie d'AA. Le greffage par polymérisation surface de NIPAm suivie d'AA a été démontré pour améliorer la résistance colmatage de la membrane par BSA grâce à l'hydrophilie de surface améliorée et de la charge négative augmentée à pH neutre. La transition de phase des chaînes greffées du polymère NIPAm lors du lavage à l'eau

chaude (45,0 °C) facilite l'élimination des contaminants situés à la surface de la membrane et augmente ainsi l'efficacité de nettoyage.

3 Modification de surface par dépôts physiques

Dans cette partie, nous considérons les revêtements chimiques déposés à la surface membranaire mais sans établissement de liaison covalente avec cette dernière. Ces revêtements sont généralement constitués de polymères chargés (polyélectrolytes) qui s'adsorbent à la surface des membranes grâce à des interactions de faible intensité telles que les forces de Van der Waals ou les interactions électrostatiques. L'intensité des interactions dépend de la nature de la surface et du polymère déposé.

Depuis son développement par Decher et al. [125] en 1992, de nombreuses études sont dédiées à la modification de surfaces membranaires par dépôts de polyélectrolytes. Les principaux polyélectrolytes utilisés dans la littérature sont la polyéthylèneimine (PEI) [11, 124, 125], le poly(styrène sulfonate de sodium) (PSS) [13, 124], le poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH) [11, 125] le poly(chlorure de diallyl diméthyle ammonium) (PDADMAC) [11], le poly(sulfate de vinyle) [128], le poly(acide acrylique) [128], le chitosane [129], la polyvinylamine, poly(L-lysine) [130]. Les différents polyanions et polycations peuvent présenter des vitesses de dépôt sur le substrat différentes selon leur masse moléculaire, leur densité de charge, leur degré de gonflement et leur vitesse de diffusion [131]. Les polyélectrolytes peuvent être déposés sur la membrane en monocouche [11, 13] ou en multicouche, c'est-à-dire en alternant les couches de polycations et polyanions, maintenues entre elles par interactions électrostatiques [124, 127] (Figure 19). La stabilité de l'assemblage augmente à mesure que d'autres couches sont ajoutées [132].

Les modifications de surface par des polyélectrolytes offrent une bonne adhésion en raison de leur grand nombre de groupes chargés et sont relativement insensibles aux petites imperfections de surface [133]. Un rinçage est nécessaire entre chaque dépôt de couche pour éliminer les molécules faiblement attachées et assurer la stabilité de l'assemblage. Le solvant résiduel peut également être éliminé par évaporation à la température appropriée pour créer une couche de revêtement solide.

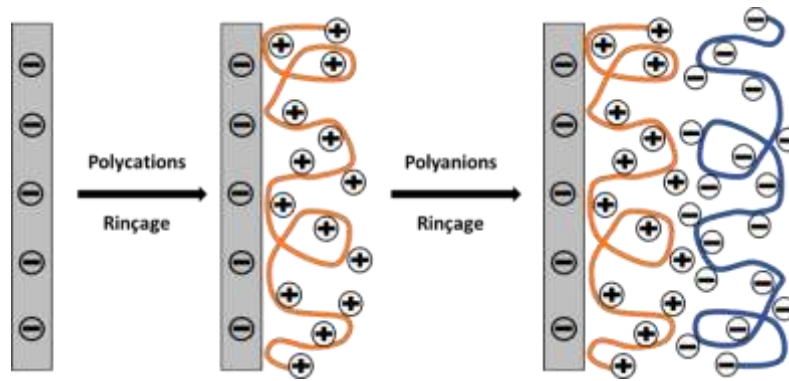


Figure 19 - Représentation schématique du dépôt des multicouches des polyélectrolytes

Différentes techniques peuvent être utilisées pour déposer les polymères à la surface des membranes et les principales sont présentées dans la suite de ce chapitre.

3.1 Techniques de déposition

3.1.1 Enduction par immersion (Dip-coating)

La méthode la plus utilisée pour revêtir les surfaces membranaires de polymère est l'immersion dans une solution de polyélectrolyte [134]. Par immersion, le film de polymère est généré des deux côtés de la membrane lors du retrait de la membrane comme cela est décrit sur la Figure 20. L'épaisseur du film est générée par l'écoulement de la solution qui vient tapisser la membrane lorsque celle-ci est retirée de la solution. Avec cette méthode, il est possible d'obtenir des couches de quelques dizaines de nanomètres [135]. Cependant, l'épaisseur de la couche déposée dépend principalement du polymère utilisé (et de sa concentration), de la durée de l'immersion, de la vitesse d'extraction de la membrane, mais également de la température de la solution.

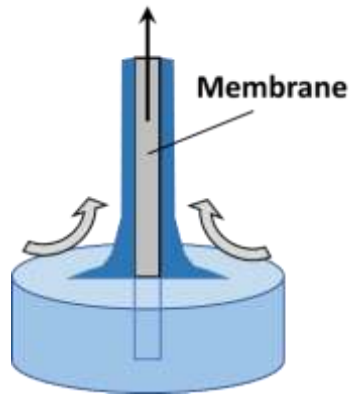


Figure 20 - Représentation schématique de la modification par immersion

Cette méthode est facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas de dispositif particulier ni de conditions spécifiques. Cependant, il est relativement lent et l'épaisseur du dépôt est difficile à contrôler.

3.1.2 Enduction par centrifugation (Spin-coating)

L'enduction centrifuge est une autre technique permettant de déposer un film polymère à la surface d'une membrane. Cette méthode consiste à fixer la membrane sur un support en rotation et à introduire le modificateur au centre de la membrane via une buse. La rotation rapide de l'échantillon produit des couches minces sur toute la surface de la membrane. En raison de la force centrifuge agissant sur la couche liquide, les polymères s'adsorbent sur le substrat plus rapidement qu'avec la méthode d'immersion (de l'ordre de quelques secondes). Contrairement à l'enduction par immersion, pour laquelle les chaînes de polymères se positionnent librement après adsorption, le cisaillement généré lors de l'enduction centrifuge contribue à l'alignement des chaînes de polymère dans les couches et permet d'obtenir un meilleur étalement et donc des couches plus fines, plus uniformes et mieux organisées [131]. Cette technique permet donc de mieux contrôler l'épaisseur des couches de polymère ainsi que la rugosité de surface en ajustant la vitesse de rotation (et l'accélération pour l'atteindre) ainsi que du temps de rotation. Comme pour l'enduction par immersion, le polymère et sa concentration jouent un rôle primordial sur l'épaisseur du dépôt. Il est à noter que la concentration molaire est augmentée significativement lors de la déposition due à l'élimination rapide de l'eau durant la rotation. Ceci peut conduire à des dépôts plus épais

malgré les films fins généralement engendrés par la force centrifuge et le cisaillement [12], comme cela est décrit sur la Figure 21.

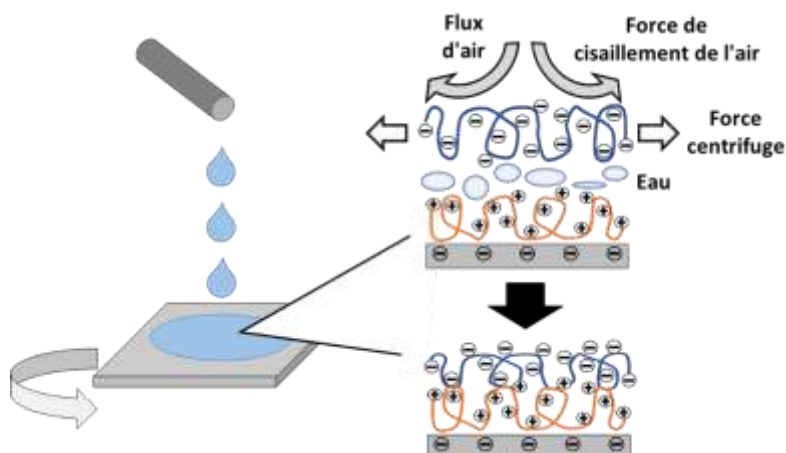


Figure 21 - Représentation schématique de l'enduction centrifuge et mécanismes impliqués

3.1.3 Enduction dynamique par filtration de polymères

Une autre méthode pour déposer par adsorption une ou plusieurs couches de polyélectrolytes à la surface de membrane est la méthode d'assemblage dynamique par filtration sous pression. Cette méthode consiste à filtrer une solution contenant le polyélectrolyte à déposer qui va progressivement s'accumuler à la surface membranaire sous l'effet couplé de la perméation du solvant et de la rétention du polymère. L'adhésion du polymère sera également induite par attraction électrostatique. Tout comme la filtration classique, l'enduction dynamique peut être réalisée en filtration frontale ou tangentielle en fonction de l'objectif visé (Figure 22). L'enduction dynamique par filtration frontale permet une accumulation rapide sur la surface du polymère conduisant à la formation d'un gel. Ce fonctionnement entraîne la formation de couches épaisses qui augmentent rapidement la résistance membranaire et donc diminuent drastiquement le flux de perméation. A l'inverse, la filtration tangentielle permet de limiter l'accumulation sous l'effet du cisaillement et conduit donc à des couches plus fines et moins homogènes ce qui limite l'impact négatif sur la perméation.

Cette technique de modification permet également, lorsque la taille des pores est suffisamment importante par rapport à celle du polyélectrolyte, de déposer le polyélectrolyte à

l'intérieur des pores sous l'effet de la perméation. Cela permet notamment de réduire la taille effective des pores tout en ajustant la charge de la surface des pores.

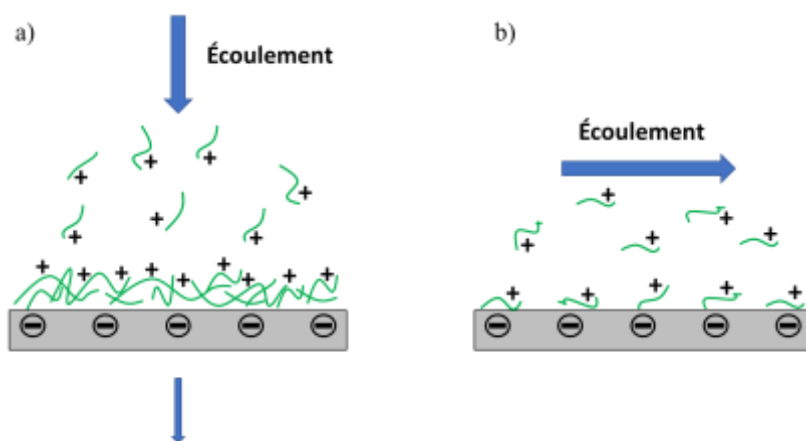


Figure 22 - Représentation schématique de l'enduction dynamique par : (a) filtration frontale et (b) filtration transversale

3.2 Effet du dépôt physique sur les propriétés physico-chimiques et les performances de filtration

3.2.1 Effet sur l'hydrophobicité

De nombreux auteurs ont étudié l'impact de dépôts physiques sur l'hydrophobicité de membranes polymères. A titre d'exemple, Kochan et al. ont étudié l'évolution de l'angle de contact de gouttes d'eau déposées sur des membranes d'ultrafiltration en PES, PSf, PVDF et AC modifiées par immersion en monocouche dans des solutions de PEI, PDADMAC ou PAH [11]. Cette étude a montré que l'hydrophobicité diminuait suite au dépôt de polyélectrolytes, quels que soient les matériaux membranaires. Cette diminution est particulièrement notable pour la membrane en AC pour laquelle l'angle de contact chute d'environ 50 % après déposition quel que soit le polyélectrolyte déposé. Ces mêmes auteurs ont également étudié un dépôt par immersion en monocouche de PEI sur une membrane d'UF en PES par deux types d'angle de contact : l'angle avançant et l'angle reculant [126]. Après le dépôt de la monocouche, l'angle avançant a diminué de 15° et l'angle reculant a augmenté de 20°, confirmant ainsi l'augmentation du caractère hydrophile de la surface membranaire.

D'autres auteurs ont également étudié l'évolution de l'angle de contact après la modification d'une membrane en PSf par enduction centrifuge d'un grand nombre de

bicouches (60 et 120) de PAH et PAA [136]. Dans cette étude, Fadhillah et al. ont utilisé un goniomètre pour mesurer l'angle de contact d'une goutte d'eau par la méthode de la goutte sessile. L'angle mesuré après modification était de 35,48° et 34,53°, respectivement pour 60 et 120 bicouches, alors qu'il était de 79,8° pour la membrane vierge. Le dépôt de bicouches de PAH/PAA augmente donc notablement le caractère hydrophile de la surface membranaire mais l'influence du nombre de bicouches n'a pu être démontré du fait des valeurs très proches d'angle contact obtenues avec 60 et 120 bicouches.

Ishigami et al. ont, quant à eux, utilisé l'angle de contact d'une bulle d'air pour estimer l'hydrophilie de membranes commerciales d'osmose inverse modifiées par enduction dynamique de bicouches de polyélectrolytes PSS/PAH [137]. Ces derniers ont observé une augmentation de l'angle de contact de bulle d'air avec l'augmentation du nombre de bicouches, avec notamment des valeurs de 80, 85 et 100° respectivement pour la membrane vierge et modifiée par 2 et 10 bicouches. Cette augmentation d'angle de bulle d'air avec le nombre de bicouches montre que la surface modifiée est rendue de plus en plus hydrophile par le nombre de couches. Cette augmentation d'hydrophilie peut être attribuée au caractère hydrophile des polyélectrolytes utilisés mais également à une modification de la densité de charge (potentiel zêta) des surfaces modifiées, qui est plus spécifiquement étudiée dans le paragraphe suivant.

3.2.2 Effet sur la charge de surface (potentiel zêta)

Malaisamy et al. ont montré en modifiant une membrane d'osmose inverse en polyamide par mise en contact avec des solutions de PDADMAC et PSS que le potentiel zêta était notablement affecté par la couche de polyélectrolyte superficielle [138]. Ils ont notamment mis en lumière que la charge de surface (potentiel zêta) pouvait être alternativement positive ou négative selon le polymère de la couche superficielle. La membrane vierge étant chargée négativement ($\zeta = -25$ mV), des valeurs de potentiel zêta de +20 mV et -20 mV ont été obtenues lors de cette étude, avec respectivement une couche de PDADMAC et de PSS. Contrairement à ce que l'on aurait pu croire, cette étude semble montrer que le nombre de couches déposées présente un effet significatif sur le potentiel zêta avec des valeurs allant jusqu'à -70 et +70 mV (selon le polyélectrolyte utilisé pour la couche superficielle) avec une quinzaine de couches. Le même comportement a été observé lorsque des couches alternativement de PSS et PAH ont été déposées sur une membrane d'osmose inverse commerciale par enduction dynamique [137]. Dans cette étude, le nombre de couches

ne semble cependant pas montrer d'influence significative sur les valeurs de potentiel zêta, que ce soit lorsque la couche superficielle est constituée de PSS ou de PAH. Finalement, Ouyang et al. [139] semble confirmer que le polyélectrolyte utilisé pour former la couche superficielle (PSS/PAH et PSS/PDAMAC) joue un rôle sur la charge de surface. Ces derniers ont en effet montré que le potentiel zêta obtenu avec une couche superficielle en PDADMAC était très légèrement supérieur à celui obtenu avec le PAH mais sans pouvoir en apporter la preuve formelle car les écarts entre les deux polyélectrolytes étaient de l'ordre de 10 mV. Ces différences de charge de surface entraînent nécessairement des différences du point de vue des performances de filtration ce qui est plus spécifiquement étudié dans le paragraphe suivant.

3.2.3 Effet sur les performances de filtration (flux et rétention)

La perméabilité hydraulique est un paramètre primordial de performances d'une membrane puisqu'il régit les flux de perméation qui pourront être obtenus pour une pression donnée. Cependant, il est évident que la présence de couches de polyélectrolytes à la surface de la membrane entraîne une chute de perméabilité due à la résistance additionnelle engendrée par les polyélectrolytes et a donc un impact négatif sur les flux obtenus. Cependant, cet impact négatif peut être partiellement compensé par l'augmentation de l'hydrophilie de surface.

Kochan et al. ont notamment prouvé avec différentes membranes en PES, PSf, PVDF et AC que la chute de perméabilité était généralement plus importante suite à un dépôt de PEI, notamment pour les membranes PES, PVDF et AC pour lesquelles des chutes de respectivement 51, 40 et 41% ont été observées [11]. Les auteurs expliquent cette résistance hydraulique importante engendrée par les dépôts de PEI par le fait que les chaînes du PEI adsorbé occupent partiellement la porosité de la membrane. Cependant, il est également possible que l'épaisseur du dépôt de PEI soit plus importante que celle engendrée par les autres polyélectrolytes. En effet, la taille des polyélectrolytes utilisés était supérieure à celle des pores des membranes étudiées lors de cette étude et il est fort probable que la diminution de perméabilité soit principalement imputable à la formation d'une couche supplémentaire à la surface de la membrane. En ce qui concerne la membrane en PSf, le dépôt PDADMAC s'est avéré engendrer une chute légèrement plus importante (40%) que celle engendrée par le dépôt de PEI (30%) mais sans que les auteurs ne proposent d'explication.

Dans le cadre de dépôts multicouches, l'augmentation du nombre de couches entraîne une résistance plus élevée au transfert de solvant et donc une chute de flux de perméation.

Dans le même temps, les performances de séparation (rétention d'espèces et sélectivité de leur séparation) sont fortement impactées par la présence de différentes couches de polyélectrolytes à la surface. Par conséquent, la détermination du nombre optimal de couches est nécessaire afin d'obtenir le meilleur compromis possible entre flux et rétention.

Kochan et al. [126] ont par exemple étudié l'effet du dépôt d'une monocouche de PEI et de multicouches PEI/PSS et PEI/PSS/PEI déposées sur la membrane d'UF en PES sur la perméabilité à l'eau. La déposition d'une couche de PEI a réduit la perméabilité par un facteur 2,75 (de 63%) par rapport à la membrane vierge. Dans le cas de 2 couches (PEI/PSS), la perméabilité a été diminuée de 11 fois (de 91%) par rapport à la membrane vierge et dans le cas de trois couches (PEI/PSS/PEI), la perméabilité a chuté de 22 fois (de 96%). Chaque couche déposée rajoute donc une résistance supplémentaire au transfert et entraîne donc une chute de perméabilité.

Ishigami et al. [137] ont déposé du PSS/PAH sur une membrane d'OI commerciale. La concentration de 500 mg/L de solution de NaCl a été utilisée comme alimentation pour estimer la chute du taux de rétention après 120 min d'expérience de filtration. Suite au dépôt d'un nombre croissant de couches, ces auteurs ont montré une nette diminution du flux de perméation (de $4,6 \text{ L m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la membrane vierge à $3,1$ et $2,4 \text{ L m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ pour respectivement 6 et 12 couches) ainsi qu'une augmentation du taux de rétention en NaCl (de 98,4 % pour la membrane vierge à 99 et 99,2 % pour respectivement 6 et 12 couches). Cette augmentation de rétention insuffisante couplée à la diminution de flux de perméation semble montrer que ce type de modification de surface n'est pas adapté aux membranes d'osmose inverse qui possèdent déjà des taux de rétention très élevés et des flux très faibles.

Fadhillah et al. [136] ont déposé un très grand nombre de couches (60 et 120 bicouches) de PAH et de PAA par enduction centrifuge sur une membrane d'UF en PSf. Pour vérifier la stabilité de la membrane, une expérience de filtration tangentielle de NaCl (2000 ppm) a été réalisée pendant 40 h à 40 bar à pH = 6. Ces auteurs ont montré une très légère diminution du flux de perméation (quasiment négligeable) ainsi qu'une légère augmentation du taux de rétention au cours de la filtration, quel que ce soit le nombre de bicouches. Il semble donc que le fait de déposer un très grand nombre de couches participe à la stabilité de la modification. Il est impossible de conclure sur l'intérêt de la modification car les données de la membrane vierge (flux et taux de rétention de NaCl) n'ont malheureusement pas été communiquées dans cet article. Cependant, il a été confirmé que le flux de perméation est divisé par 2 lorsque le nombre de couche est doublé (soit 28 et $15 \text{ L h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ respectivement pour 60 et 120 bicouches). Cette chute de flux lorsque le nombre de bicouches est doublé est

Chapitre II : Modification de surface membranaire

principalement engendrée par l'augmentation de l'épaisseur globale du dépôt de polyélectrolytes qui est également doublée (de 40 à 80 nm). A l'inverse, l'impact du nombre de bicouches sur le taux de rétention de NaCl semble limité avec une augmentation de 58% à 65% lorsque le nombre de bicouches passe de 60 à 120.

La rétention d'ions par les membranes étant principalement gouvernée par les interactions électrostatiques, certains auteurs se sont intéressés à l'impact de dépôts de polyélectrolyte sur la rétention d'ions de différentes valences. Stanton et al. ont, par exemple, démontré que l'impact de dépôts de polyélectrolytes sur la rétention différait fortement selon les polyélectrolytes et les ions considérés [140]. Ces auteurs ont réalisé différents dépôts de 4 bicouches de PSS/PAH et une couche superficielle en PSS, PAH ou PAA sur un support microporeux en alumine et ont étudié les taux de rétention de sels contenant des ions monovalents et divalents (NaCl, Na₂SO₄ et CaCl₂) à 50 et 1000 ppm. Une partie des résultats obtenus par ces auteurs sont présentés dans le Tableau 10.

| Concentration | Polymère superficiel | R _{NaCl} | R _{Na₂SO₄} | R _{CaCl₂} |
|---------------|----------------------|-------------------|---|-------------------------------|
| 50 ppm | PSS (-) | 51 | 48 | 94 |
| | PAH (+) | 81 | 42 | 97 |
| | PAA (-) | 45 | 70 | 87 |
| 1000 ppm | PSS (-) | 28 | 53 | 91 |
| | PAH (+) | 43 | 35 | 96 |
| | PAA (-) | 24 | 92 | 86 |

Tableau 10 - Taux de rétention en sel pour différents polyélectrolytes déposés en couche superficielle [140]

Bien que cette étude ne présente pas les performances de la membrane vierge (support microporeux), un certain nombre d'informations peuvent être déduites de ces résultats. On peut remarquer à partir des valeurs du tableau que le taux de rétention des sels augmente quand le signe de la charge du polyélectrolyte superficiel est le même que le signe de l'ion divalent, ce qui peut être attribué à une répulsion électrostatique plus importante. Cela confirme que les interactions électrostatiques (équilibre de Donnan) jouent un rôle majeur dans les performances de rétention des membranes modifiées. Il faut également mentionner que les taux de rétention très importants obtenus avec le CaCl₂ quel que soit le polyélectrolyte

superficiel sont probablement dus à un effet stérique, ce qui se confirme par les valeurs très élevées obtenues à concentration importante (charge écrantée). Ceci confirme que l'exclusion stérique joue également un rôle important lors de dépôts physiques de polyélectrolytes. Il peut également être conclu que le signe du polyélectrolyte n'est pas le seul facteur régissant la rétention puisque les valeurs de taux de rétention en Na_2SO_4 diffèrent très fortement lorsque la couche superficielle est en PSS ou PAA, bien que ces deux polymères soient chargés négativement. Il semble donc que la densité de charge du polyélectrolyte soit également un facteur primordial. Bien qu'il soit attendu que la charge du polyélectrolyte en surface ait une influence mineure sur la rétention de NaCl (du fait de la densité de charge similaire de Na^+ et Cl^-) et notamment à concentration élevée, une valeur nettement supérieure a été obtenue avec la couche superficielle en PAH. Cette augmentation de rétention avec une couche superficielle en PAH s'accompagne également d'une nette diminution du flux de perméation, ce qui semble suggérer que la couche de PAH est sensiblement plus dense donc entraînant une exclusion stérique plus importante.

Ces différences d'interactions entre les différents polyélectrolytes et ions engendrent nécessairement des différences de sélectivité qui peuvent s'avérer primordiales pour certaines applications. Pour approfondir la compréhension des mécanismes de rétention d'ions, Malaisamy et al. ont notamment montré, en déposant un nombre croissant de bicouches de PSS et PAH sur une membrane d'UF en PES (50 kDa), que la sélectivité entre Cl^- et SO_4^{2-} pouvait être nettement augmentée par déposition de polyélectrolyte [141]. Ces auteurs ont obtenu des valeurs de sélectivité de séparation $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ qui variaient de 1,2 pour la membrane vierge à 5, 15, 17 et 23 respectivement pour 1, 2, 3 et 4 bicouches PSS/PAH (avec une couche superficielle en PSS). De la même façon, Ouyang et al. ont obtenu des valeurs de sélectivité de séparation de Na^+ et Mg^{2+} jusqu'à 22,5 avec des dépôts de PSS/PAH sur un support en alumine (diamètre de pores de $0,02 \mu\text{m}$) [139]. Ces auteurs ont également mis en exergue que ces valeurs de sélectivité étaient nettement supérieures à celle obtenue avec une membrane commerciale classique de nanofiltration (NF 270 de Dow/FilmTec) pour laquelle une valeur de 3,6 a été estimée. Les dépôts de multicouches permettent donc de pouvoir séparer efficacement les ions monovalents et divalents lorsque la couche superficielle est composée d'un polyélectrolyte de même charge que les ions à séparer, c'est à dire négatif pour séparer les anions et positif pour séparer des cations.

Comme mentionné précédemment, la modification des propriétés structurales des membranes suite au dépôt de polyélectrolytes joue un rôle sur la rétention. Reddy et al. ont montré, en étudiant des membranes d'ultrafiltration en PES de différents seuils de coupure (9,

35 et 85 kDa) modifiées par une couche de PSS, que le dépôt de polyélectrolyte pouvait fortement augmenter l'exclusion stérique [13]. Pour cela, ces derniers ont filtré un PEG 6000 kDa avec les différentes membranes vierges et modifiées par enduction dynamique frontale. Ils ont ainsi obtenu des taux de rétention en PEG qui augmentaient nettement suite au dépôt d'une couche de PSS. Par exemple, des taux de rétention de 85, 42 et 35 % ont été obtenus avec les membranes vierges de 9, 35 et 85 kDa. Après déposition, les taux de rétention obtenus avec les mêmes membranes étaient respectivement de 96, 88 et 64 %. Le PEG étant un composé neutre, cette augmentation de rétention ne peut être attribuée qu'à une augmentation de l'exclusion stérique, c'est-à-dire à une diminution du rayon de pore moyen de la membrane engendrée par la couche de PSS déposée en surface.

3.2.4 Effet sur le colmatage

Bien que le dépôt électrostatique de polyélectrolytes en surface de membranes permette d'en ajuster les taux de rétention, l'intérêt de cette méthode réside également dans la possibilité de limiter le colmatage. Pour que cette méthode soit pertinente, il est primordial que la chute de flux engendrée par le colmatage et la modification reste inférieure à celle entraînée par le dépôt obtenu avec la membrane vierge. Pour cela, il est nécessaire que les interactions entre colmatant et surface membranaire soit principalement répulsives, limitant ainsi l'accumulation en surface et donc la chute de flux de perméation, ce qui peut être obtenu en choisissant judicieusement le(s) polyélectrolyte(s) déposé(s) [142].

De nombreux auteurs ont étudié l'impact de dépôts physiques de polyélectrolytes sur les propriétés anti-colmatantes de membranes organiques. Kochan et al. ont par exemple essayé de discuter les propriétés anti-colmatantes de membranes en PES, PSf, PVDF et AC aux propriétés physicochimiques lors de dépôts de PEI, PDADMAC et PAH. Pour cela, ces derniers ont filtré des boues surnageantes (après avoir préalablement retiré les solides en suspension et les colloïdes et rendu les bactéries inactives par ajout de NaN_3 500 mg L^{-1}) et étudié l'évolution de la perméabilité rapporté à la perméabilité de la membrane vierge au cours de la filtration [11]. Bien que les perméabilités initiales des membranes modifiées aient été nettement inférieures à celles des membranes vierges, les chutes de perméabilité au cours de la filtration des boues se sont avérées bien moindre lorsque les membranes étaient recouvertes de polyélectrolyte. Par exemple, la perméabilité de la membrane vierge en PES a chuté de 75% en 500 s de filtration quand la perméabilité de la membrane modifiée par la PEI n'a diminué que de 28% (ce qui correspond à une diminution de 65 % par rapport à la

membrane vierge). Dans les mêmes conditions, les chutes de perméabilité des membranes en PES modifiées par PDADMAC et PAH ont été de 40 et 28 %, ce qui correspond à des chutes de 50 et 51% par rapport à la membrane vierge non colmatée. Pour les membranes en PES, PSf et AC modifiées, cette atténuation du colmatage par les boues a permis aux auteurs d'obtenir des perméabilités après colmatage (stabilisation du flux) supérieures de 10 à 30 % à celles obtenues sans modification, quel que soit le polyélectrolyte déposé. En ce qui concerne la membrane en PVDF, seul le dépôt de PDADMAC a permis une légère augmentation de perméabilité après colmatage de 10% (comparé à la membrane vierge), les deux autres polyélectrolytes ne permettant pas d'amélioration de perméabilité après colmatage.

De façon similaire, Javed et al. ont étudié le colmatage d'une membrane en polyamide et l'impact de plusieurs couches de PEI et PAH déposées par enduction centrifuge sur la chute de flux engendrée par la filtration tangentielle de sérum d'albumine bovin (BSA) 100 mg/L [127]. Ces auteurs ont fait varier le nombre de bicouches (5, 27 et 50) et observé l'influence de ces modifications sur le flux avant et après colmatage par la BSA. Ils ont notamment montré que la perméabilité à l'eau de la membrane chutait progressivement avec le nombre de couches comme cela est généralement décrit dans la littérature (§3.2.3), bien que certains auteurs aient, quant à eux, mis en lumière de légères augmentations avec un faible nombre de couches [143]. Ces auteurs ont par exemple obtenu des diminutions de 20, 24 et 33 % (13,4 à 11,2 L.m⁻².h⁻¹) par rapport à la membrane vierge (16,6 L.m⁻².h⁻¹) après déposition de 5, 27 et 50 couches. Les flux obtenus après colmatage par le BSA se sont avérés nettement inférieurs et des valeurs de 7,62, 10,91, 10,74 et 9,31 L.m⁻².h⁻¹ ont été rapportées (correspondant à des chutes de 54, 18, 15 et 17 %) pour respectivement la membrane vierge et les dépôts de 5, 27 et 50 couches. Il apparaît donc évident au vu de ces résultats que les flux obtenus après colmatage sont sensiblement supérieurs lorsque la membrane est modifiée et d'autant plus que le nombre de couches est faible.

Il faut également mentionner que, même si les performances anti-colmatantes ne sont pas nécessairement exceptionnelles, les membranes présentant des dépôts en surface peuvent également permettre un nettoyage plus aisé que les membranes non modifiées [144].

4 Conclusions

La majorité des membranes utilisées pour la filtration sont des membranes polymères en raison de leurs performances à la fois techniques et économiques. Toutefois, certains

inconvénients des membranes polymères commerciales peuvent nécessiter leur modification ultérieure pour améliorer leur stabilité chimique, leurs performances de filtration (perméabilité, sélectivité) ou leur résistance au colmatage pour une application donnée. Les méthodes de modification de surface présentent un grand intérêt car elles permettent de modifier seulement les propriétés de surface de la membrane, tout en conservant l'intégrité de la structure interne.

Ce chapitre a passé en revue les changements de propriétés physico-chimiques et de filtration obtenus à partir des principales méthodes de modification de surface utilisées, et dont les avantages et inconvénients sont résumés dans le Tableau 11.

Les méthodes de modification de surface par irradiation (traitement plasma, irradiation UV) génèrent des espèces très réactives (radicaux libres, peroxydes...) en surface qui, par réaction avec un gaz non polymérisable (traitement plasma) ou recombinaison (irradiation UV), vont entraîner la modification de certaines propriétés de surface (hydrophilie, rugosité, densité de charge...) et/ou la réticulation des chaînes polymères en surface (conduisant à l'amélioration des résistances chimique et mécanique). Ces méthodes sont certes d'un grand intérêt. Toutefois, leur utilisation nécessite d'optimiser les conditions de traitement (puissance délivrée pour générer le plasma, durée du traitement...) afin de limiter les modifications de la structure interne de la membrane.

Les méthodes de modification de surface par greffage (polymérisation plasma, greffage UV, greffage chimique en solution) consistent à lier chimiquement des composés à la surface de la membrane via des liaisons covalentes. Elles présentent l'avantage de créer des dépôts très stables dans le temps. Deux approches sont possibles pour réaliser le greffage, à savoir « le greffage vers » la surface et le « greffage depuis » la surface [145]. La première approche implique l'établissement de liaisons covalentes entre des réactifs macromoléculaires tels que des chaînes de polymères et la surface de la membrane présentant des sites réactifs. La seconde consiste à induire des réactions chimiques de polymérisation en chaîne conduisant à la synthèse d'un polymère ou d'un co-polymère par additions successives de monomères. Dans ce chapitre, nous nous sommes limités au greffage chimique en solution, qui fait partie de l'approche « greffage vers », et à la polymérisation par plasma (méthode utilisée dans ce travail), qui appartient à l'approche « greffage depuis ». Le principal inconvénient de l'approche « greffage vers » réside dans le faible taux de greffage dû à l'encombrement stérique résultant de l'utilisation de composés macromoléculaires. Cet inconvénient peut être évité en utilisant une méthode basée sur l'approche « greffage depuis » telle que la polymérisation par plasma.

Chapitre II : Modification de surface membranaire

Les méthodes de modification de surface par dépôt physique ont été très utilisées en raison notamment de leur facilité de mise en œuvre. Le principal inconvénient des dépôts physiques se situe dans l'absence de liaisons chimiques entre le matériau déposé et la surface de la membrane. Ainsi, celui-ci peut « se détacher » progressivement de la surface au cours de la filtration, entraînant une perte progressive des propriétés souhaitées ainsi qu'une possible contamination de l'effluent traité.

Quelle que soit la méthode utilisée pour déposer en surface des composés volumineux tels que des polymères, le dépôt obtenu influencera plus ou moins le transfert de matière. Ainsi si l'objectif du dépôt est d'augmenter la rétention d'ions, il faut veiller à ce que ce gain ne soit pas contrebalancé par une perte de perméabilité.

Chapitre II : Modification de surface membranaire

| Méthode de modification | Avantages | Inconvénients |
|------------------------------------|---|---|
| Traitement plasma | <ul style="list-style-type: none"> - modification rapide ; - pas de solvant ; - applicable à de nombreuses membranes ; - création des liaisons chimiques [80] | <ul style="list-style-type: none"> - nécessite un réacteur à plasma [88] ; - caractère non spécifique : difficulté de réaliser une surface monofonctionnelle [80] ; - traitement agressif pouvant endommager la membrane |
| Irradiation UV | <ul style="list-style-type: none"> - modification simple et rapide [8] | <ul style="list-style-type: none"> - nécessité de la présence d'un donneur d'hydrogène ; - traitement agressif pouvant endommager la membrane [8] |
| Greffage par plasma | <ul style="list-style-type: none"> - création de liaisons chimiques ; - pas de modification chimique (par le plasma) du polymère greffé [146] ; - en général augmentation de la rétention | <ul style="list-style-type: none"> - nécessite un réacteur à plasma [109] ; - traitement agressif pouvant endommager la membrane |
| Greffage par UV | <ul style="list-style-type: none"> - modification simple et rapide [147] ; - méthode sélective : moins de réactions secondaires [148] ; - création de liaisons chimiques ; - applicable à de nombreux monomères | <ul style="list-style-type: none"> - traitement agressif pouvant endommager la membrane [121] ; - diminution de la rétention |
| Greffage chimique | <ul style="list-style-type: none"> - modification permanente de la surface de la membrane [104] ; - création de liaisons chimiques [14] ; - augmentation de la rétention | <ul style="list-style-type: none"> - diminution possible de la perméabilité à l'eau ; - nécessite un prétraitement de la surface [124] ; - utilisation de réactifs plus ou moins toxiques |
| Dépôt physique de polyélectrolytes | <ul style="list-style-type: none"> - modification simple et rapide [131] ; - augmentation de la rétention | <ul style="list-style-type: none"> - absence de liaisons chimiques [145] ; - diminution possible de la perméabilité à l'eau [149] |

Tableau 11 - Principaux avantages et inconvénients des méthodes de modification de surface des membranes

III Matériel et méthodes

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans ce travail. La première partie est consacrée à la présentation des membranes utilisées, la deuxième, à la description des méthodes de modification de surface mises en œuvre (principe de fonctionnement, mode opératoire et polymères déposés), la troisième, à la présentation des matériels de filtration (solutions filtrées, pilote et conditions de filtration) et d'analyse chimique (méthodes de dosage des solutés) et la quatrième, à la description des méthodes de caractérisation des surfaces (potentiel zêta, angle de contact, spectroscopie IR et AFM).

1 Membranes

Lors de cette étude, les dépôts ont été réalisés sur deux membranes organiques commerciales d'UF : une membrane composite Desal GK (Figure 23a) (« thin film composite (TFC) ») et une membrane Pleïade en polyethersulfone (Figure 23b), commercialisées, respectivement par GE Water & Process Technologies (Trevose, Etats Unis) et Orelis Environnement SAS (France). La première est constituée de trois couches distinctes, à savoir une couche support en polyester non tissé, une couche intermédiaire en polysulfone et une fine couche active en polyamide. En ce qui concerne la seconde, la nature de son support n'est pas fournie par le fabricant. Les caractéristiques de ces deux membranes sont regroupées dans le Tableau 12.

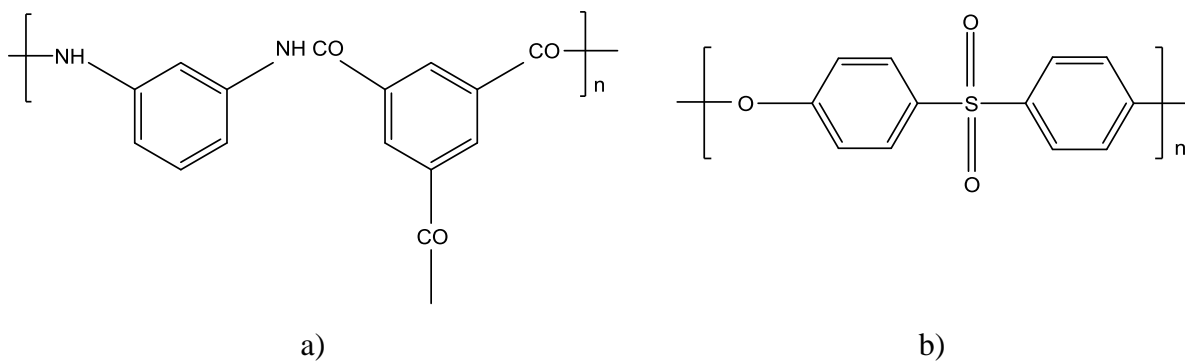


Figure 23 - Formules développées du polyamide (a) et du polyethersulfone (b)

Chapitre III : Matériel et méthodes

| Membranes | Données fournies par le constructeur | | Grandeurs déterminées expérimentalement lors de ce travail [150] | | | |
|-----------|--------------------------------------|---------------------|--|--------------------------|---|-----|
| | MWCO (kDa) | Pression max. (bar) | L_p ($10^{-14} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$) | Rayon de pore moyen (nm) | Epaisseur totale dans l'eau (μm) | pie |
| Pleïade | 3 | 5 | 8,4 | 2,5 | 192 ± 10 | 3,4 |
| Desal GK | 3 | 27 | 0,6 | 1,5 | 135 ± 10 | 4,5 |

Tableau 12 - Caractéristiques des membranes utilisées

Bien que les seuils de coupure des membranes fournis par les fabricants soient identiques, on remarque que les rayons de pore moyen des membranes (déterminés à partir de mesures de taux de rejet du saccharose, à l'aide d'un modèle hydrodynamique [149, 150]) diffèrent notablement. En considérant ces valeurs de perméabilité et de taille de pore, la perméabilité à l'eau beaucoup plus grande pour la membrane Pleïade que pour la membrane Desal GK traduit une plus grande porosité et/ou une plus petite épaisseur de sa couche active.

2 Modification de surface

2.1 Techniques mises en œuvre

Ce paragraphe présente le principe et le mode opératoire des deux méthodes mises en œuvre - pulvérisation électrostatique et polymérisation plasma - pour modifier les membranes commerciales.

2.1.1 Pulvérisation électrostatique

- Principe

La pulvérisation électrostatique (ou électrospray) est une technique qui consiste à pulvériser une solution conductrice sous forme de gouttelettes micrométriques multichargées et monodisperses grâce à l'application d'un fort champ électrique entre l'extrémité d'un capillaire métallique dans lequel la solution est injectée et un support métallique. Les gouttelettes chargées s'auto-dispersent dans l'espace en raison de leur répulsion électrostatique et se répartissent uniformément sur le substrat.

- Mode opératoire

Le dispositif utilisé dans ce travail pour réaliser les dépôts est représenté schématiquement sur la figure 2.1. La solution de polymère introduite dans une burette est entraînée par une pompe péristaltique (Masterflex C/L) vers une aiguille métallique (acier inoxydable, diamètre interne 0,5 mm) reliée à la borne positive d'un générateur de tension (XP Power Q101-5). Le morceau de membrane à traiter est fixé sur un substrat en aluminium (100 cm²), lequel est relié à la borne négative du générateur. La distance entre l'aiguille et la membrane est de 7 cm.

La tension appliquée fut comprise entre 7 et 12 kV. En effet, en dessous de 7 kV, la pulvérisation ne s'effectuait plus et au-delà de 12 kV, une décharge électrique (sous forme d'arc électrique) se produisait pour des solutions moyennement concentrées (concentration en motifs monomères > 0,15 mol.L⁻¹) entraînant la perforation de la membrane. Le débit de la solution de polymère fut fixé à 1 mL/min. Les dépôts furent réalisés à température ambiante. Afin de déterminer les conditions optimales de dépôt, le volume pulvérisé fut varié entre 2,5 et 50 µL/cm² et la concentration de la solution en motifs monomères entre 0,015 et 1,5 mol.L⁻¹. Il est à noter que pour une concentration supérieure à 1,5 mol.L⁻¹, la solution de polymère devient très visqueuse, ce qui rend la pulvérisation impossible.

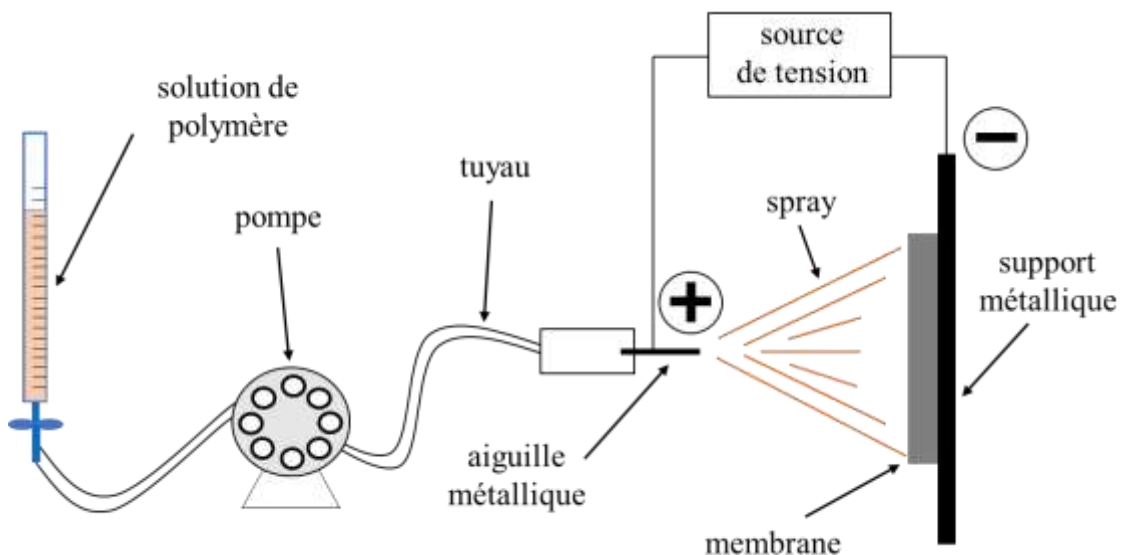


Figure 24 - Représentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation électrostatique

2.1.2 Polymérisation plasma

- Principe

La polymérisation plasma est une technique de dépôt chimique de polymère à la surface d'un substrat à partir d'une phase gazeuse contenant un monomère polymérisable. Les molécules de monomère sont activées et fragmentées au sein du plasma sous l'action d'un champ électromagnétique. La recombinaison des fragments activés (radicaux libres) s'opère de façon aléatoire dans la phase gazeuse, à la surface du substrat, lui-même activé lors de l'initiation du process (création de radicaux libres en surface) puis à la surface du film polymère en cours de croissance. En effet, les films en cours de formation subissent un phénomène d'ablation résultant de leur bombardement par les espèces énergétiques (ions, molécules) créées dans le plasma. Les processus de dépôt sont complexes. Ils mettent notamment en œuvre des réactions de polymérisation radicalaire et de polymérisation par voie ionique.

- Modes de traitement plasma :

- le mode continu où les radiofréquences sont appliquées de manière continue et qui conduit à la formation de films polymères très réticulés ;
- le mode pulsé où les radiofréquences sont appliquées sous forme d'impulsions pendant un temps t_{on} puis arrêtées pendant un temps t_{off} . Pendant le temps t_{on} , il y a formation d'espèces actives et pendant le temps t_{off} , celles-ci se recombinent entre elles et le film peut alors se former. Ces deux paramètres définissent le cycle de travail du réacteur (noté DC pour Duty Cycle) qui est le rapport $t_{on} / (t_{on} + t_{off})$.

Lors de ce travail, nous avons utilisé le mode pulsé. Le dépôt de polymère a été effectué au moyen d'un réacteur plasma radiofréquences développé à l'Institut IS2M de l'Université de Haute-Alsace. Le monomère, ici l'allylamine (Figure 28), est introduit dans un tube en verre fermé et dégazé en réalisant trois cycles gel-pompage-dégel. L'entrée de la chambre du réacteur est connectée au tube de distribution de gaz d'allylamine tandis que la sortie du réacteur est reliée à une pompe rotative à deux étages. Les substrats sont placés sur un support en verre dans une configuration de réacteur telle que les substrats soient situés dans la zone de décharge plasma. 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. Ce dernier a été fixé à 10%. La polymérisation plasma de l'allylamine

a été réalisée à une pression constante de 0,2 mbar et avec un flux molaire de $0,9 \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Puis, le compartiment alimentant le réacteur en allylamine est fermé deux minutes après l'arrêt du générateur (pour limiter la teneur en radicaux à l'intérieur du film polymère) et le système ensuite ouvert afin de pouvoir ramener la pression atmosphérique à l'intérieur du réacteur. Des temps de dépôt de 5 et 10 minutes ont été considérés dans ce travail.

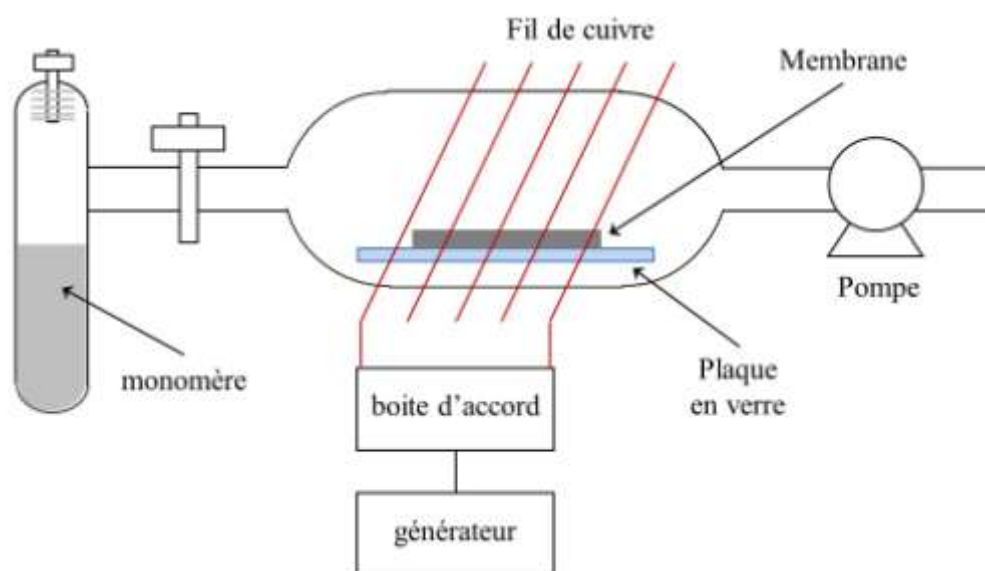


Figure 25 - Représentation schématique du dispositif utilisé pour le greffage par plasma

2.2 Polymères déposés

Pour la modification des membranes par pulvérisation électrostatique, deux polyélectrolytes ont été sélectionnés : la polyéthylèneimine, chargé positivement au pH naturel, et le poly(styrène sulfonate) de sodium, chargé négativement au pH naturel. Pour le traitement par plasma, le poly(allylamine), dont la charge est positive au pH naturel, a été choisi.

2.2.1 Polyéthylèneimine

La polyéthylèneimine (PEI) existe sous forme linéaire et sous forme ramifiée (ou branchée). C'est la seconde forme qui a été utilisée dans ce travail (Figure 26). Celle-ci contient des groupements amine primaire, secondaire et tertiaire, correspondant à trois motifs de répétition différents, de masse molaire respective $44,07$; $43,07$ et $42,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La PEI

utilisée provient de chez Sigma-Aldrich. Elle possède une masse molaire de 25 000 g.mol⁻¹ et un pKa proche de 7 (donnée fournisseur).

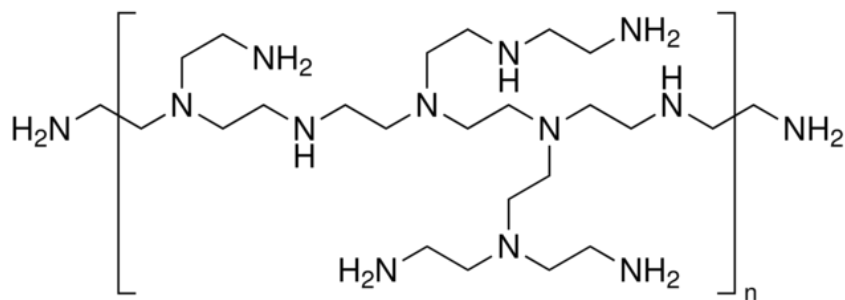


Figure 26 - Formule développée de la polyéthylèneimine ramifiée

2.2.2 Poly(styrène sulfonate) de sodium

Le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) est un polymère substitué du polystyrène dans lequel un groupe sulfonate SO_3^- est fixé sur chaque atome de carbone n°4 du groupe phényle des unités styrène (Figure 27).

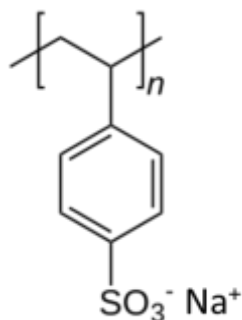


Figure 27 - Formule développée du poly(styrène sulfonate) de sodium

Il se présente sous l'aspect d'un solide ou d'une poudre blanche, très soluble dans l'eau. Le PSS utilisé provient de chez Acros (Chine). Il possède une masse molaire de 70 000 g.mol⁻¹ et a un pK_a proche de 1 (donnée fournisseur).

2.2.3 Poly(allylamine)

Le poly(allylamine), dont la formule est présentée sur la Figure 28, est un polymère fonctionnel possédant des groupements amine primaire. Il est chargé positivement à pH < ~ 8.

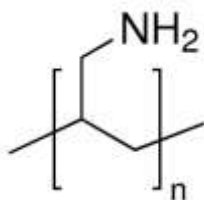


Figure 28 - Formule développée du poly(allylamine)

Dans ce travail, le polymère a été préparé par voie plasma à partir d'allylamine (98 %, Merck, Allemagne). La masse molaire de celui-ci est de $57,09 \text{ g.mol}^{-1}$.

3 Filtration

Ce paragraphe présente tout d'abord les solutions filtrées, puis le pilote de filtration et les conditions expérimentales de filtration et enfin les méthodes analytiques utilisées pour le dosage des ions.

3.1 Solutions filtrées

3.1.1 Solutions ioniques

- Solution à un seul sel

Les essais de filtration ont été menés avec des solutions de NaCl, MgCl₂ et Na₂SO₄ à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$. Les sels sont de qualité « analytique » et proviennent de chez Fisher Scientific.

- Solutions multi-ioniques

Des solutions multi-ioniques ont été préparées à partir des sels suivants : NaCl + MgCl₂, NaCl + Na₂SO₄ et MgCl₂ + Na₂SO₄ (qualité « analytique », Fisher Scientific). Chaque sel est à une concentration de $0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1.2 Solutions de soluté neutre

Des solutions de saccharose (qualité « analytique », Fisher Scientific) à une concentration de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ont été utilisées pour déterminer le rayon de pore moyen des membranes.

3.2 Pilote de filtration

Le pilote de filtration tangentielle utilisé dans ce travail est représenté schématiquement sur la Figure 29. Il est constitué de :

- un module plan de filtration Sepa CF II (GE OSMONICS) avec une surface utile de membrane de 137 cm² espace côté rétentat de 1,88 mm et côté perméat de 0,3 mm ;
- un réservoir à double parois d'une capacité de 10 L (Ramonville Productique) ;
- une pompe volumétrique (Wanner D/G03 Series) ;
- un cryostat à circulation (Julabo) pour thermoréguler la température ;
- une vanne de contre-pression ;
- une vanne trois voies ;
- un capteur de pression placé à la sortie du module de filtration pour mesurer la pression transmembranaire ;
- un débitmètre à ailette (Kobold)
- une vanne de purge pour évacuer la solution d'alimentation.

Lors d'un test de filtration, une membrane rectangulaire est positionnée dans le module grâce à quatre ergots. Deux espaceurs sont placés de part et d'autre de la membrane pour améliorer les conditions d'écoulement du côté rétentat et permettre une collecte uniforme du côté perméat. Le module est ensuite placé entre les deux plaques d'un support « presse » actionnées par une pompe hydraulique. Le support « presse » permet d'assurer l'étanchéité du module. Celui-ci est alimenté par une pompe haute pression qui permet de générer une vitesse tangentielle allant jusqu'à 2 m/s. Une vanne à pointeau, positionnée à la sortie du module, permet d'ajuster la pression transmembranaire. Une vanne trois voies située en sortie perméat permet de prélever des échantillons pour effectuer des analyses et/ou de calculer le débit de perméation par pesée.

Les prises d'échantillon ont été effectuées en tenant compte du volume mort du circuit perméat. Ce dernier a été estimé à 20 mL par suivi de conductivité du perméat lors de la filtration d'une solution saline. Le temps d'attente correspondant au renouvellement de la solution du compartiment perméat est déterminé de façon à filtrer trois fois le volume mort du circuit perméat.

Des pressions transmembranaires de 5 à 25 bars et de 1 à 5 bars ont été appliquées respectivement, pour la membrane Desal GK et la membrane Pleïade. Le rétentat et le

perméat ont été recyclés dans le réservoir d'alimentation afin de travailler à concentration d'alimentation constante. Tous les essais ont été effectués à une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

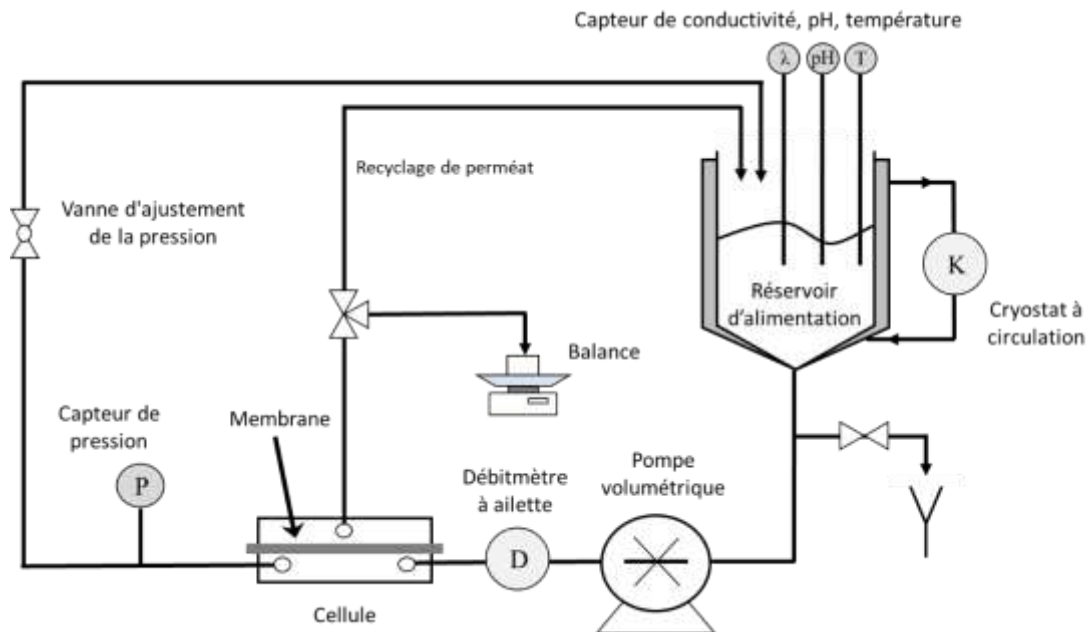


Figure 29 - Schéma du pilote de filtration tangentielle

3.3 Mode opératoire

3.3.1 Conditionnement des membranes

Avant utilisation, les membranes vierges sont soumises à une séquence de nettoyage complète. La membrane est tout d'abord lavée à pH 2,5 pendant 30 minutes puis à pH 10,5 pendant le même temps. Après chaque lavage (acide ou basique), un rinçage à l'eau déminéralisée est effectué jusqu'à obtenir la conductivité de cette eau. Le flux à l'eau pure (J_w) est ensuite mesuré pour une pression transmembranaire de 15 bars pour la membrane Desal GK et 3 bars pour la membrane Pleïade jusqu'à ce que le flux de perméat soit constant. La perméabilité hydraulique de la membrane est ensuite déterminée à partir de l'évolution du flux à l'eau avec la pression appliquée (5-25 et 1-5 bars respectivement pour les membranes GK et Pleïade (équation (5))).

Il est à noter qu'une mesure de perméabilité hydraulique est systématiquement effectuée avant filtration d'une nouvelle solution, à la fois pour les membranes vierges et modifiées, afin de s'assurer que la membrane n'évolue pas au cours du temps. Le suivi de la

perméabilité à l'eau pure pour les membranes GK vierge et modifiée est représenté sur la Figure 30. Une tolérance de $\pm 15\%$ a été fixée pour la valeur de la perméabilité à l'eau. Dans le cas d'une variation plus importante, la membrane (vierge ou modifiée) est alors abandonnée. Ce suivi de la perméabilité à l'eau entre les différents essais s'avère indispensable, notamment dans le cas des membranes modifiées.

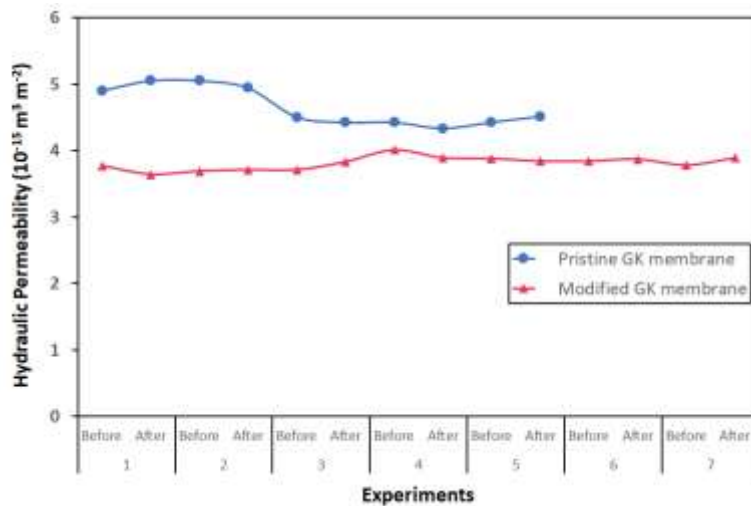


Figure 30 - Evolution de la perméabilité hydraulique de la membrane GK vierge et modifiée au cours des expériences de filtration (avant et après chaque expérience)

3.3.2 Filtration des solutions

- Membranes vierges

Une fois les membranes vierges conditionnées, une solution de saccharose est tout d'abord filtrée à différentes pressions (c'est-à-dire à différents flux volumiques de perméat) afin de déterminer, à l'aide d'un modèle hydrodynamique, le rayon de pore moyen des membranes [151]. Cette étape est suivie de la filtration des solutions ioniques : solution de sels simples puis solutions multi-ioniques. Comme mentionné précédemment, une mesure de perméabilité à l'eau est effectuée avant chaque nouvel essai (filtration d'une autre solution).

- Membranes modifiées

Lorsque la campagne d'essais menée avec une membrane vierge est terminée, celle-ci est alors modifiée (par pulvérisation électrostatique ou par polymérisation plasma) et les essais de filtration peuvent alors commencer avec cette membrane. Ils débutent avec l'eau

déminéralisée (détermination de la perméabilité à l'eau) puis la solution de saccharose (détermination du rayon de pore) et enfin les solutions ioniques.

Pour les membranes vierges et modifiées, chaque expérience de filtration d'une solution consiste à déterminer le taux de rejet des solutés (saccharose ou ions) à différentes pressions transmembranaires (ou à différents flux volumiques de perméat). Des volumes de perméat ont été prélevés sur des durées de 1 à 5 minutes (selon la pression) pour la membrane Desal GK et de 1 à 3 minutes pour la membrane Pleïade, et ceci pour chaque pression transmembranaire appliquée. Le flux volumique de perméat (J_v) est calculé à partir de la relation suivante :

$$J_v = \frac{m}{\Delta t \rho S_m} \quad (41)$$

où m est la masse de perméat, Δt le temps de prélèvement du perméat, S_m la surface de la membrane, ρ la masse volumique de la solution, considérée égale à celle de l'eau pure. Des échantillons de rétentat sont également prélevés afin de vérifier que la composition de la solution d'alimentation reste constante.

3.4 Dosage des solutés

Les méthodes utilisées pour accéder aux concentrations des solutés dans le perméat ou le rétentat sont la conductimétrie, la chromatographie ionique et la réfractométrie.

3.4.1 Conductimétrie

La concentration des solutions mono-sel a été déterminée par conductimétrie, via l'analyseur multi-paramètres Consort C3010, à l'aide de courbes d'étalonnage. Celles-ci sont présentées sur la figure 31. Toutes les mesures ont bien évidemment été effectuées à la même température. On constate que les courbes concentration molaire – conductivité électrolytique sont confondues pour les sels $MgCl_2$ et Na_2SO_4 . Ce résultat s'explique par des valeurs de conductivité molaire électrolytique très proches pour ces deux sels (différence de 0,5%).

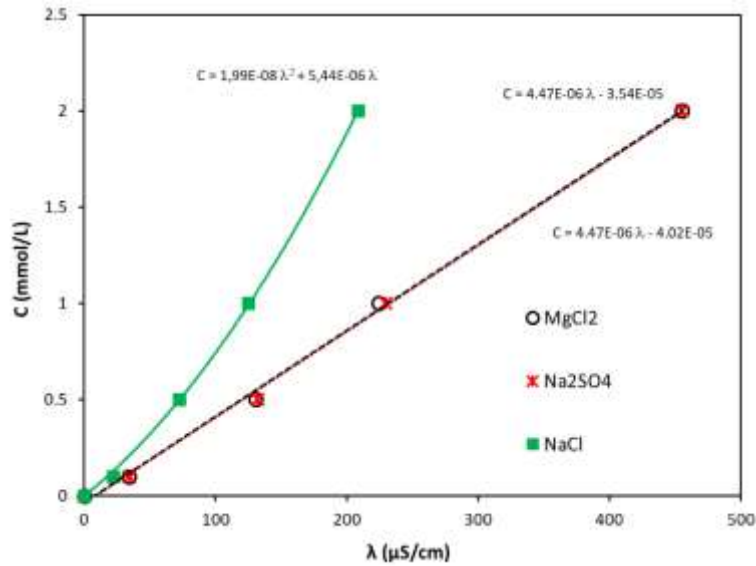


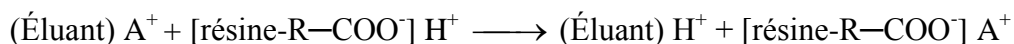
Figure 31 - Courbes d'étalonnage concentration molaire (c) – conductivité électrolytique (λ) pour NaCl, MgCl₂ et Na₂SO₄

3.4.2 Chromatographie ionique

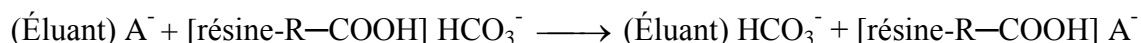
La concentration en ions des solutions multi-ioniques a été déterminée par chromatographie ionique.

La chromatographie ionique est une chromatographie d'adsorption en phase liquide. La séparation des constituants du mélange a lieu entre deux phases non miscibles : une phase stationnaire ioniquement chargée (résine) qui tend à retenir les constituants et une phase mobile qui tend à les entraîner. L'échantillon à analyser est entraîné par la phase mobile à travers la colonne contenant la résine. Celle-ci est chargée soit négativement pour séparer des cations soit positivement pour séparer des anions. L'interaction plus ou moins forte des ions avec les sites ioniques de la phase stationnaire permet de les séparer.

Les analyses ont été effectuées avec la chromatographie ionique 883 Basic IC Plus (Metrohm, Courtaboeuf). Pour séparer les cations Na⁺ et Mg²⁺, une colonne cationique (Metrosep C 6-150/4.0) composée d'acide maléique de polybutadiène sur base de gel de silice/gel de silice sphérique (particules de diamètre 5 μm) et une phase mobile constituée d'une solution aqueuse d'acide nitrique (1,7 mmol.L⁻¹) et d'acide dipicolinique (1,7 mmol.L⁻¹) ont été utilisées. Dans ces conditions, les cations A⁺ (Na⁺ ou Ca²⁺) présents dans l'éluant, donnent lieu à l'équilibre suivant :



Pour séparer les anions Cl^- et SO_4^{2-} , une colonne anionique (Metrosep A Supp 4 250/4.0) composée d'alcool polyvinylique avec des groupes ammonium quaternaire (particules de diamètre 9 μm) et une phase mobile constituée d'une solution aqueuse d'hydrogencarbonate ($1,7 \text{ mmol.L}^{-1}$) et de carbonate de sodium ($1,8 \text{ mmol.L}^{-1}$) ont été utilisées. Dans ces conditions, les anions A^- (Cl^- et SO_4^{2-}) présents dans l'éluant donnent lieu aux équilibres suivants :



L'analyse chromatographique permet d'obtenir un chromatogramme représentant le signal du détecteur en fonction du temps d'élution (Figure 32).

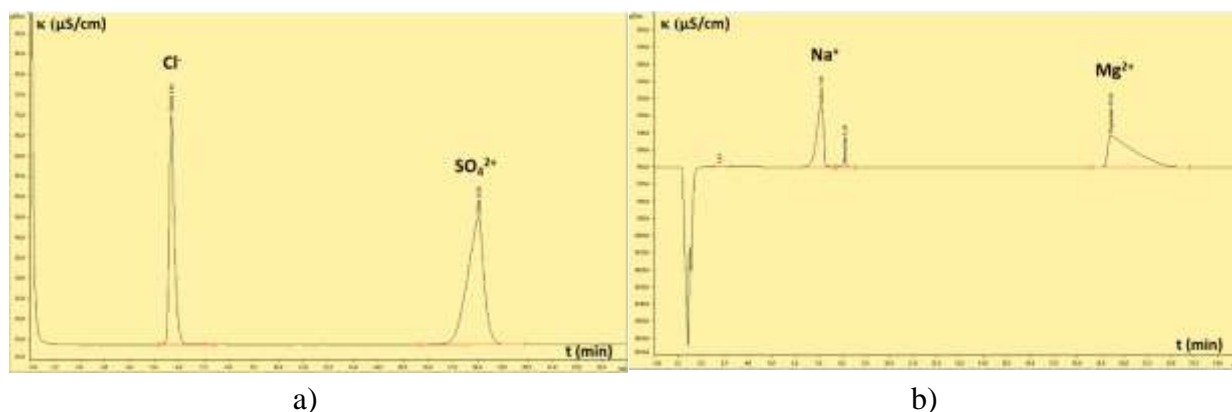


Figure 32 - Exemple de chromatogramme pour les anions (Cl^- , SO_4^{2-}) (a) et les cations (Na^+ et Mg^{2+}) (b)

Le chromatogramme est formé d'autant de pics qu'il y a de cations (ou d'anions) séparés par la colonne. Chaque constituant du mélange présente un temps de rétention caractéristique (temps écoulé entre le moment de l'injection et celui déterminé au maximum du pic qui lui correspond sur le chromatogramme). L'aire du pic d'élution permet alors de calculer la concentration du cation (ou de l'anion), l'étalonnage de l'appareil ayant été effectué au préalable avec des solutions de concentration connue en cations (en anions) à doser.

3.4.3 Réfractométrie

La concentration en saccharose dans le rétentat et le perméat a été déterminée par réfractométrie.

La réfractométrie est le domaine concernant la mesure de l'indice de réfraction. L'indice de réfraction d'une substance est mesuré à l'aide d'un réfractomètre. Le passage d'un rayon lumineux d'un milieu transparent à un autre de nature différente entraîne sa déviation : c'est la réfraction (Figure 33). Dans le réfractomètre, la présence d'un prisme, dévie la lumière avec un angle connu lorsqu'on place de l'eau distillée dans la fenêtre d'analyse. La présence de saccharose dans le liquide à analyser entraîne une déviation supplémentaire d'autant plus grande que sa concentration est élevée, c'est la valeur mesurée.

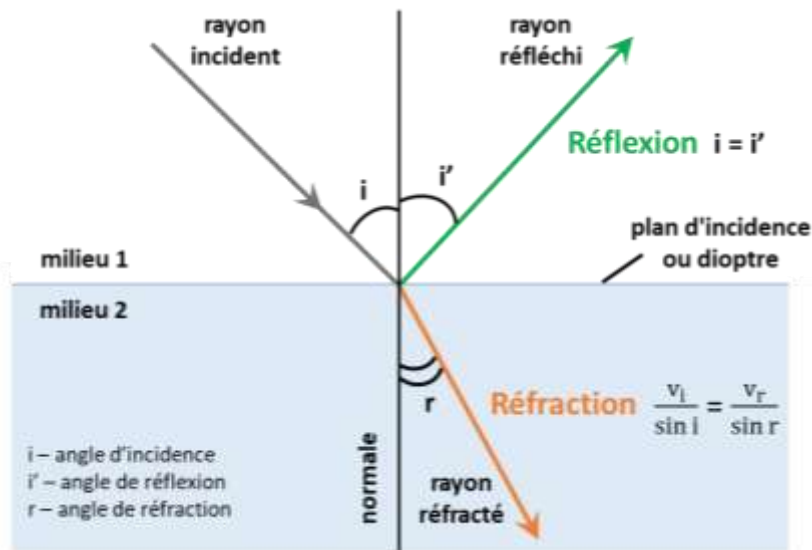


Figure 33 - Principe de la réflexion et de la réfraction ($v_i = 1/n_i$ et $v_r = 1/n_r$ où n_i et n_r désignent respectivement les indices de réfraction d'incidence et de réfraction)

Le réfractomètre utilisé dans ce travail est le réfractomètre numérique RFM970-T (Bellingham & Stanley) de chez Xylem Analytics. La concentration du saccharose a été déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage (Figure 34). Les mesures d'indice de réfraction ont bien évidemment été effectuées à la même température.

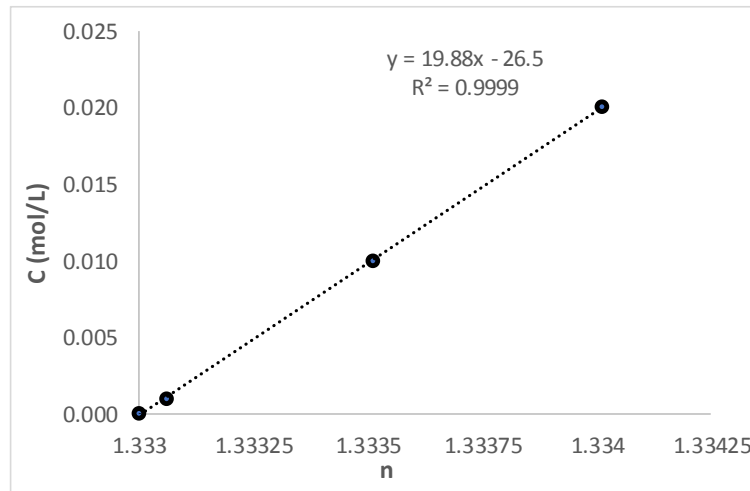


Figure 34 - Courbe d'étalonnage concentration molaire (c) – indice de réfraction (n)

4 Caractérisation des propriétés de surface

Ce paragraphe présente tout d'abord le dispositif expérimental et le mode opératoire utilisés pour les mesures de courant d'écoulement, la spectroscopie IR, les mesures d'angle de contact et enfin les microscopies à force atomique et électronique à balayage.

4.1 Mesure du courant d'écoulement

Le potentiel zêta des membranes vierges et modifiées a été déterminé à partir de mesures de courant d'écoulement tangentiel.

4.1.1 Dispositif expérimental

Les mesures de courant d'écoulement tangentiel ont été effectuées à l'aide d'un zéta-mètre ZétaCAD (CAD Inst., France). Celui-ci est constitué de (Figure 35) :

- une cellule équipée de deux électrodes Ag/AgCl ;
- deux réservoirs contenant la solution d'étude ;
- un capteur de pression différentiel ;
- une vanne d'entrée et des vannes de distribution qui permettent d'appliquer la pression à l'un ou à l'autre des réservoirs ;

- un capteur de niveau dans chaque réservoir et une sonde thermique dans l'un des réservoirs.

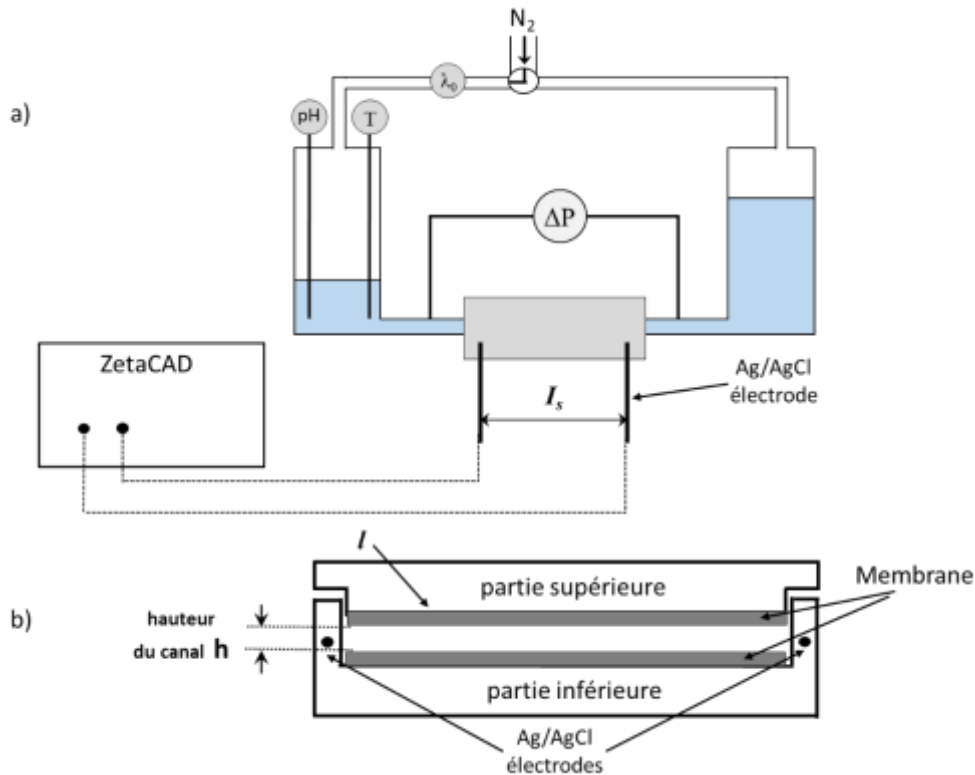


Figure 35 - Représentation schématique de l'appareil de mesure du courant d'écoulement tangentiel (a) et de la cellule de mesure (b)

Le principe de mesure consiste à faire circuler une solution électrolytique entre deux substrats (ici deux membranes) sous différentes pressions en alternant le sens de circulation de la solution. Le courant d'écoulement induit par la mise en mouvement du fluide par rapport aux substrats chargés est mesuré à l'aide d'une paire d'électrodes Ag/AgCl placées aux extrémités de la cellule. Le changement du sens de circulation permet de limiter les phénomènes de polarisation d'électrode.

Avec le ZétaCAD, la solution est poussée à travers la cellule par un gaz inerte (N₂) et une différence de pression de 0 à 500 mbar peut être appliquée. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur au moyen d'un exécutable TestpointTM. Le changement du sens de circulation est automatiquement provoqué par le capteur de niveau lorsque l'un des récipients est vide.

La cellule utilisée est composée de deux blocs (Figure 36) qui s'emboîtent l'un dans l'autre. Les deux possèdent une face sur laquelle sont fixés, à l'aide d'un scotch à double face, deux échantillons de membrane de dimensions 50x22 mm. Ceux-ci sont pressés fermement contre les porte-échantillons pendant quelques dizaines de secondes pour éviter toute fuite entre les membranes et les faces porte-échantillon.

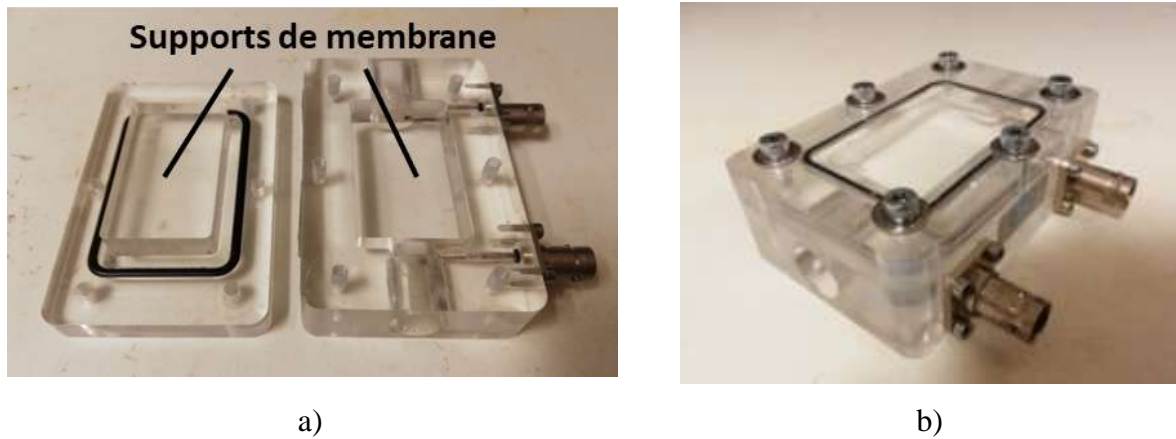


Figure 36 - Cellule de mesure démontée (a) et montée (b)

Pour la membrane Desal GK, la hauteur du canal est estimée à 211 ± 10 microns et pour la membrane Pleiade à 97 ± 10 microns. Ces hauteurs ont été déterminées à partir des dimensions des deux blocs et de l'épaisseur de la membrane mouillée.

4.1.2 Mode opératoire

Des échantillons de 50x22 mm sont découpés dans une membrane conditionnée (membrane ayant subi un lavage acide puis un rinçage à l'eau puis un lavage basique puis un rinçage à l'eau) puis immergés dans la solution d'étude toute la nuit pour les pré-équilibrer avec cette solution. Le lendemain, les échantillons sont séchés à l'aide de papier absorbant puis fixés sur les blocs porte-échantillon de la cellule comme indiqué précédemment. La cellule est mise en place dans le zéta-mètre et la solution d'électrolyte est mise en circulation pendant au moins 2h jusqu'à l'obtention d'un signal stable (c'est-à-dire d'un coefficient de courant d'écoulement quasi-constant). Tous les essais électrocinétiques ont été effectués à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Un exemple de variation du courant d'écoulement avec la différence de pression est présenté sur la Figure 37. Les signes négatif et positif de la différence de pression traduisent

une mise en circulation du fluide dans un sens et dans l'autre. Le coefficient de courant d'écoulement est déterminé à partir de la pente de la droite.

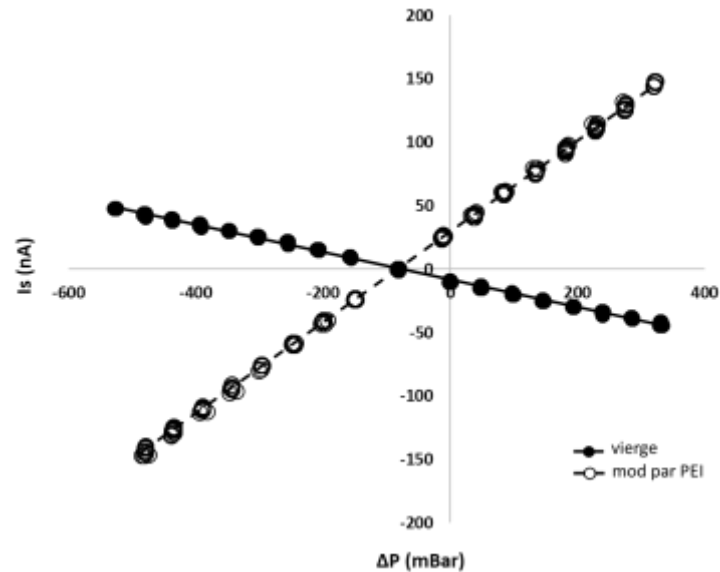


Figure 37 - Courant d'écoulement (I_s) en fonction de la pression appliquée (ΔP). Membrane GK vierges et modifiées (par PEI) dans une solution de KCl à 10^{-3} mol.L $^{-1}$

4.2 Angle de contact

Le mouillage caractérise le comportement d'un liquide en contact avec une surface solide. Il désigne la forme que prend le liquide à la surface du solide et la façon dont il se comporte lorsqu'on essaie de le faire couler. Ces comportements résultent des interactions entre les molécules de liquide, de solide et de gaz à l'interface entre les trois milieux et elles sont modélisées à l'échelle macroscopique par la tension superficielle. La mouillabilité, c'est-à-dire l'aptitude d'une surface à être mouillée par un liquide, est caractérisée par l'angle de contact (θ) formé par la surface solide et la tangente à la surface liquide au point de raccordement. Cet angle dépend des tensions superficielles solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par γ_{sl} , γ_{sv} et γ_{lv} sur la Figure 38. Sa valeur d'équilibre se calcule par la loi de Young-Dupré :

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (42)$$

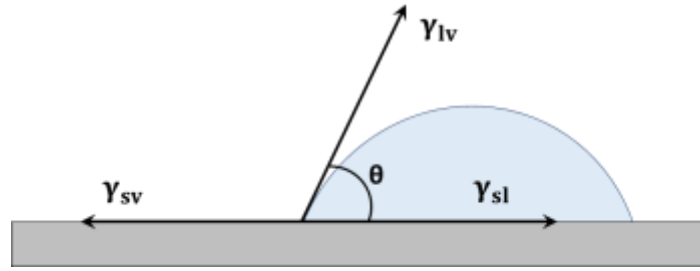


Figure 38 - Exemple d'angle de contact (θ) d'un liquide avec un substrat

Il est à noter que cette équation suppose une surface parfaitement plane et homogène. Ainsi, la rugosité de surface et les impuretés peuvent provoquer à l'équilibre une déviation de l'angle de contact comparée à celui prédit par l'équation de Young-Dupré.

Dans ce travail, l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface d'une membrane a été mesuré par la méthode dite de la goutte déposée [153]. Le principe de la mesure repose sur l'analyse de la forme d'une goutte liquide. Le volume de la goutte déposée doit être suffisamment petit pour que les effets de mouillage soient prédominants par rapport à ceux dus à la gravité. Cette condition se traduit par la relation suivante :

$$r \ll \sqrt{\frac{\gamma_l}{g\rho_l}} \quad (43)$$

où r désigne le rayon de la goutte, γ_l la tension superficielle du liquide, ρ_l la masse volumique du liquide et g l'accélération due à la pesanteur.

L'angle de contact θ est déterminé à partir de la mesure de la hauteur de la goutte à l'apex h et de son rayon r en utilisant la relation suivante :

$$\cos \theta = \frac{1 - \left(\frac{h}{r}\right)^2}{1 + \left(\frac{h}{r}\right)^2} \quad (44)$$

Le solide étudié est considéré totalement mouillable par le liquide (hydrophile si le liquide est de l'eau) si $\theta = 0$, partiellement mouillable si $\theta < \pi/2$ et peu mouillable (hydrophobe si le liquide est de l'eau) si $\theta > \pi/2$.

Chapitre III : Matériel et méthodes

L'échantillon à étudier doit être séché au préalable car la présence d'eau dans la structure affecte la valeur de l'angle de contact.

Un schéma du dispositif expérimental utilisé est présenté sur la Figure 39. Une goutte d'eau de volume 5 à 10 μL est formée à l'extrémité d'une seringue et soigneusement déposée sur un coupon de membrane sèche (laissée 1h dans un dessiccateur) de surface $3 \times 5 \text{ cm}^2$. Cette goutte est éclairée de la manière la plus homogène possible par une source de lumière blanche afin de former une image contrastée sur la webcam microscope (Digital Microscope). Celle-ci est connectée à un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition (AMCap) et de traitement d'images (« Angle tool » de l'éditeur graphique ImageJ). L'enregistrement vidéo de la goutte est effectué pendant au moins 10 secondes, puis l'opération est répétée une dizaine de fois sur une autre partie de l'échantillon.

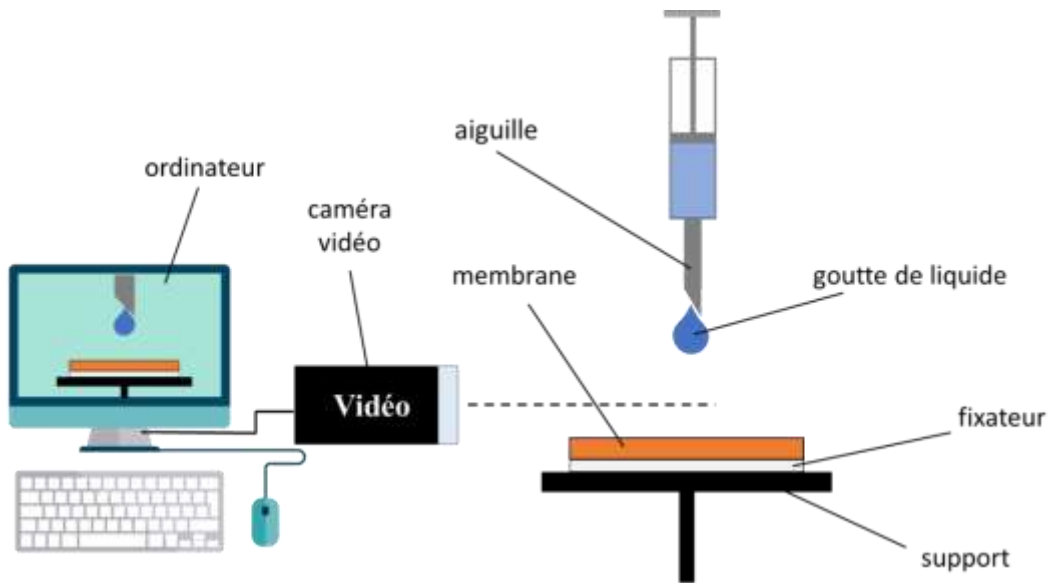


Figure 39 - Schéma du dispositif expérimental pour mesurer l'angle de contact

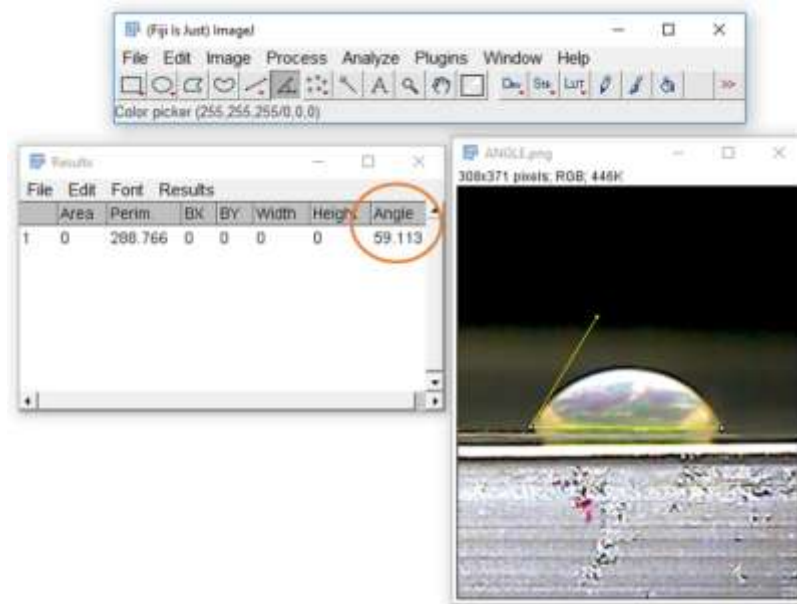


Figure 40 - Exemple de détermination d'un angle de contact du liquide eau avec un substrat membranaire par la méthode de construction des tangentes : fenêtres de résultats du logiciel ImageJ

Les valeurs d'angle de contact ont été obtenues par la méthode de construction des tangentes (Figure 40). Les valeurs aberrantes ont été exclues à l'aide du test de Dickson puis l'intervalle de confiance a été calculé à l'aide de la statistique t (ou test de Student). Pour la plupart des mesures, il était de $\pm 5^\circ$ pour un niveau de confiance de 0,95.

4.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (FTIR-ATR)

La spectroscopie infrarouge (IR) exploite le fait que la lumière infrarouge possède une énergie capable d'exciter les liaisons chimiques. Celles-ci vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Ainsi, la spectroscopie IR permet d'identifier et de quantifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau à analyser.

La manière la plus simple d'enregistrer le spectre IR d'un échantillon est de procéder par transmission lorsque l'échantillon n'absorbe pas totalement (matériau transparent) le rayonnement dans le domaine spectral d'intérêt. Toutefois, l'épaisseur des échantillons (trop

épais ou trop mince) et/ou leur structure multicouche ne permet pas toujours l'analyse par transmission.

C'est pour cela que d'autres approches expérimentales ont été développées. Parmi celles-ci, on trouve l'infrarouge en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) dont le principe repose sur la mise en œuvre des conditions de réflexion totale. Dans la méthode ATR, le faisceau IR est dirigé vers un cristal sur lequel est placé l'échantillon à analyser (Figure 41). Le cristal est transparent en IR et doit posséder un indice de réfraction supérieur à l'indice de l'échantillon à analyser. Le faisceau IR est réfléchi totalement à l'interface qui sépare les deux milieux (cristal/membrane) puis dirigé vers le détecteur. En fait, bien que l'on parle de réflexion totale, une onde évanescente pénètre dans l'échantillon sur une distance de l'ordre du micromètre, ce qui provoque des absorptions partielles. C'est la réflexion totale atténuée. Plus le trajet de l'onde évanescente est important, plus les chances d'interagir avec l'échantillon sont importantes. La profondeur de pénétration étant de l'ordre de quelques microns, cette approche fournit des informations sur le dépôt formé sur la membrane, sa couche active et une partie de son support. La variation de l'angle d'incidence du faisceau IR permet de changer la profondeur de pénétration.

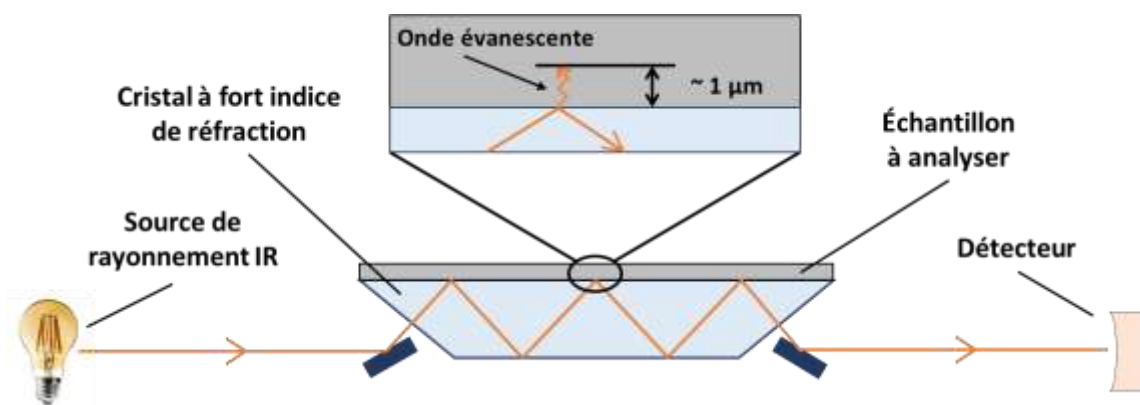


Figure 41 - Représentation schématique du montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR)

Les spectres FTIR-ATR ont été enregistrés avec un spectromètre de chez Thermo Scientific (iS50) équipé d'un cristal en diamant (angle d'incidence de 65°). Les conditions d'acquisition ont été les suivantes : gamme de nombres d'onde : $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$; résolution : 2 cm^{-1} ; 100 scans.

Les échantillons de membrane ont été séchés dans un dessiccateur pendant 48h avant d'effectuer les mesures FTIR-ATR.

4.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet de visualiser la topographie de la surface d'un matériau conducteur ou isolant tel qu'un polymère ou un oxyde métallique. Le microscope est constitué de trois parties : un porte-échantillon, une pointe très fine fixée sur un levier et un dispositif de contrôle connecté à un ordinateur (Figure 42). Lorsque la pointe balaie la surface à étudier, les forces inter-atomiques entre la pointe et la surface de l'échantillon provoquent le déplacement de la pointe en z (ou en hauteur) et par conséquent, la déflexion du levier sur lequel est focalisé un faisceau laser. Celui-ci est renvoyé vers un quadrant de photodiodes. La déflexion du levier entraîne un déplacement du rayon réfléchi sur les photodiodes et donc une variation de tension.

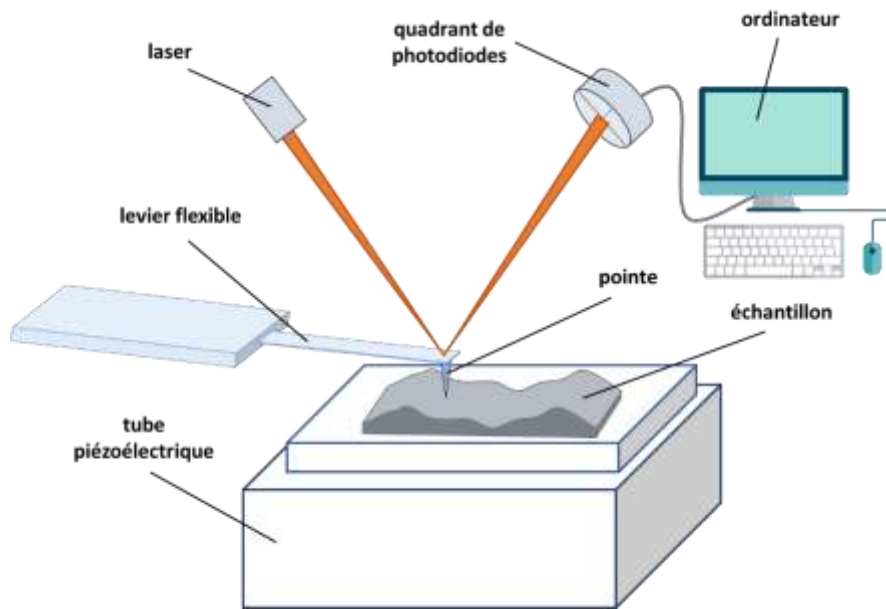


Figure 42 - Principaux éléments d'un microscope à force atomique

Dans cette étude, l'AFM a été utilisé en mode contact. Celui-ci consiste à utiliser les forces répulsives. La pointe appuie légèrement sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli et le levier est dévié. L'appareil mesure alors la déviation, ce qui donne accès à la hauteur de l'échantillon et permet d'effectuer la rétroaction, c'est-à-dire d'ajuster la distance entre la pointe et l'échantillon. Le circuit de rétroaction ajuste la tension appliquée au tube piézoélectrique pour déplacer l'échantillon et ainsi maintenir une distance constante entre

la pointe et l'échantillon. Le signal de rétroaction est utilisé pour garder le levier à une position constante.

L'appareil est un microscope AFM Nano-Observer de chez CSI (Concept Scientific Instruments). La pointe est de type Silicon Cantilever FORT de App Nano, de constante de raideur égale à $1,6 \text{ N.m}^{-1}$. Le déplacement de l'échantillon est assuré par une cale piézoélectrique, la pointe restant fixe. Le traitement des images AFM et l'étude de la rugosité ont été effectués avec le logiciel MoutainsMap[®] SPM de Digital Surf.

4.5 Microscopie Electronique à Balayage

Les images en coupe transversale de membrane ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) après exposition à un sonde ionique focalisés (angl. FIB). Pour éviter l'accumulation de charges sur la surface, la surface de la membrane a été recouverte d'une couche de chrome de 20 nm par pulvérisation cathodique. La surface de la membrane a été irradiée par les ions Ga^+ focalisés (FIB Orsay-Physic avec colonne ionique CANION 31). Après cette étape d'irradiation, la coupe transversale a été observée par MEB (Gemini Column, Zeiss) avec une pente de 50° .

IV Recueil de publications

Les performances limitées de certaines membranes commerciales pour des applications spécifiques de traitement de solutions ioniques nécessitent de développer des méthodes originales visant à modifier leurs propriétés physico-chimiques de surface. En effet, la charge négative des membranes commerciales représente souvent un frein lorsqu'il s'agit de retenir des cations métalliques ou des séparer des ions en fonctions de leur charge. Dans cette optique, de nombreux travaux de recherche sont menés actuellement afin de modifier des membranes existantes pour des applications données.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux qui visent à modifier la surface de membranes commerciales par deux techniques distinctes basées sur des phénomènes physiques différents :

- La polymérisation par procédé plasma froid pour laquelle les résultats sont détaillés dans la **publication 1** intitulée :

“Understanding the impact of poly(allylamine) plasma grafting on the filtration performances of a commercial polymeric membrane”

- La pulvérisation électrostatique dont les performances sont discutées en détail dans la **publication 2** intitulée :

“Modification of commercial UF membranes by electrospray deposition of polymers for tailoring physicochemical properties and enhancing filtration performances”

Ces deux méthodes de dépôt ont été principalement appliquées à la modification d'une même membrane d'ultrafiltration à bas seuil de coupure, la membrane Desal GK fournie par GE Water & Process Technologies, qui présente des performances proches de celles des membranes de nanofiltration mais avec des flux de perméation plus importants et des taux rétention ionique (notamment d'ions multivalents) plus faibles. L'objectif technique est donc d'augmenter notablement les taux de rétention en ions multivalents et donc d'améliorer la sélectivité de séparation entre ions mono- / multivalents tout en conservant des flux de perméation suffisamment élevés pour concurrencer les membranes commerciales de nanofiltration. L'objectif scientifique de ces deux études repose sur la compréhension des

mécanismes physico-chimiques régissant la séparation d'ions de charges différentes lors de dépôts chargés en surface de membranes organiques nanoporeuses.

Chacune de ces méthodes présente des avantages et inconvénients. Les travaux présentés dans ce manuscrit permettront de mettre en lumière les différences et points communs de ces deux méthodes qui pourront être choisies en fonction de l'application envisagée. La polymérisation par plasma froid permet d'obtenir des dépôts solides et durables mais nécessite un équipement spécifique sophistiqué tandis que la pulvérisation électrostatique est plus simple à mettre en œuvre mais ne permet d'obtenir que des dépôts faiblement accrochés à la surface membranaire. En effet, bien que les deux procédés consistent à déposer un polymère chargé à la surface d'une membrane, il est à noter que les mécanismes de dépôt sont très différents. La méthode de polymérisation plasma permet d'obtenir des liaisons chimiques fortes entre le polymère déposé et la surface membranaire ce qui le rend résistant même à de fortes contraintes hydrodynamiques. De plus, il s'agit dans ce cas d'un dépôt solide présentant une porosité propre inférieure à celle de la membrane. A l'inverse, dans le cas de la pulvérisation électrostatique, le polymère est dissous et adhère à la surface membranaire principalement par interactions électrostatiques. Un tel dépôt ne peut donc être réalisé que sur une surface de charge opposée et est nécessairement peu résistant aux contraintes hydrodynamiques.

Ces différences majeures peuvent expliquer que les résultats obtenus avec ces deux techniques soient sensiblement différents dans certains cas, que ce soit du point de vue de la rétention d'ions ou de flux de perméation. La présence ou non d'une interface solide/liquide entre la solution externe et le polymère déposé en surface semble donc avoir une influence majeure sur les mécanismes d'exclusion interfaciale et de transport et donc sur les performances de filtration (flux, rétention).

Conclusions générales

L'augmentation exponentielle des volumes d'eaux usées nécessitant un traitement avant rejet dans l'environnement a entraîné un intérêt croissant pour le développement de procédés innovants. Dans ce contexte, les procédés membranaires ont montré un fort potentiel mais ces derniers restent cependant limités par le manque d'adéquation entre les propriétés des membranes commerciales et les spécificités inhérentes à certaines applications. C'est pourquoi le monde de la recherche scientifique a connu ces dernières années une forte émulation dans le développement de nouveaux matériaux et de nouvelles méthodes de fabrication ou de modification de membranes afin de rendre les procédés membranaires plus adaptés à des applications spécifiques, et donc plus compétitifs vis-à-vis des technologies concurrentes.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui visait à modifier des membranes commerciales afin d'en ajuster les propriétés et les performances pour le traitement de composés ioniques. Dans ce but, deux méthodes de modification ont été mises en œuvre lors de cette thèse : la polymérisation par plasma froid et la pulvérisation électrostatique.

La polymérisation par plasma froid a été utilisée avec succès pour modifier la surface d'une membrane commerciale d'ultrafiltration à bas seuil de coupure par du poly(allylamine), chargé positivement du fait de la présence de groupements amines. Lors de cette étude, l'impact du dépôt a été étudié, pour différentes durées de polymérisation, sur les propriétés structurales et physico-chimiques ainsi que sur les performances de filtration.

Cette étude a permis de démontrer que la polymérisation par plasma froid permet d'obtenir une modification des propriétés de surface durable et résistante au cisaillement d'une filtration tangentielle.

Il a été montré que la chute de perméabilité hydraulique engendrée par le dépôt était limitée (10 %), permettant ainsi de conserver des flux de perméation similaires à ceux de la membrane vierge, ce qui est particulièrement intéressant en vue d'une potentielle application industrielle. Des mesures de taux de rétention lors de la filtration de différentes solutions ioniques ont également montré qu'il était possible d'augmenter très fortement la rétention des cations divalents permettant ainsi d'augmenter fortement la sélectivité entre cations mono- et divalents. Les taux de rétention importants obtenus avec l'ion sulfate semblent, quant à eux,

Conclusions générales

montrer que l'exclusion de Donnan à l'interface entre le polymère et la solution seule ne permet pas d'expliquer l'impact du dépôt sur la rétention d'ions lorsque qu'une couche de charge opposée à celle du matériau membranaire est déposée en surface. L'exclusion des anions à l'entrée des pores, dont la paroi est chargée négativement, ainsi que l'augmentation de l'exclusion stérique à la surface du polymère jouent également un rôle important.

Enfin, il a été mis en lumière lors de cette étude que l'estimation du temps de polymérisation optimal en fonction de la séparation visée (cations-anions ou monovalent-divalent) était primordiale. En effet, des mesures de la charge de surface par potentiel d'écoulement tangentiel ont montré que la charge de surface pouvait être partiellement écrantée pour les faibles temps de polymérisation alors que son signe pouvait être inversé pour des temps plus importants, ce qui a pour conséquence d'entraîner de fortes différences entre les sélectivités de séparation correspondantes.

La pulvérisation électrostatique a, quant à elle, été utilisée pour la première fois pour modifier la surface des membranes commerciales d'ultrafiltration. Le champ électrique engendré entre la membrane et une aiguille injectant la solution de polymère permet de projeter de fines gouttelettes de solution de polymère sur la surface membranaire. Sous l'effet des interactions électrostatiques entre les groupements chargés du polymère et la surface membranaire, un dépôt hétérogène se forme en surface. L'impact sur les propriétés physico-chimiques et les performances de filtration de différents dépôts de polymères pulvérisés en monocouche ou multicouches (en alternant polymères positif et négatif) a été étudié lors de cette thèse.

Dans cette étude, il a tout d'abord été démontré que la pulvérisation électrostatique de polyélectrolytes est une méthode appropriée pour ajuster les propriétés physico-chimiques des membranes d'ultrafiltration sans affecter les performances de flux de perméation, voire même en les améliorant dans certaines conditions. Cependant, il a été montré qu'une quantité importante de polymère est nécessaire pour permettre au dépôt de résister à la forte contrainte de cisaillement induite par la filtration tangentielle.

Dans ce travail, il a également été montré que le dépôt d'un polymère positif (PEI) en surface permet de renverser le signe de la charge membranaire. De plus, il semble que la couche de polymère superficielle détermine la charge de surface puisqu'une alternance entre charge positive et négative a été obtenue en augmentant le nombre de couches, c'est-à-dire avec des couches superficielles alternativement en PEI ou PSS. Il a également été montré que l'hydrophilie de surface était augmentée par la couche superficielle de polymère, principalement lorsque celle-ci est composée de PSS.

Conclusions générales

Ces changements de propriétés électriques de surface induites par le dépôt entraînent des variations importantes de rétention d'ions et de sélectivité de séparation de mélanges ioniques. Il a notamment été démontré que la présence d'une couche externe de PEI chargée positivement (PEI ou PEI / PSS / PEI) engendre une forte augmentation de la rétention des cations divalents (ici Mg^{2+}) couplée à une baisse notable de la rétention des anions divalents (ici SO_4^{2-}). Les performances obtenues avec une couche externe déposée en PSS (chargé négativement) ont également montré que la rétention d'ions était principalement régie par la couche externe même s'il est probable que les couches intermédiaires aient tout de même une légère influence en plus de permettre une meilleure stabilité du dépôt.

Pour finir, il faut mentionner que cette technique nécessite des champs électriques importants. Elle n'est donc pas adaptée à toutes les membranes organiques et peut notamment entraîner des chutes de flux drastiques pour certains polymères sensibles au champ électrique, comme cela a été montré lors de cette thèse avec une membrane en PES.

Perspectives

Bien que ces deux méthodes aient démontré de nombreux avantages mais également certains inconvénients, il reste encore de nombreux aspects qui n'ont pu être étudiés précisément lors de cette thèse et qui pourraient permettre de mieux appréhender le lien entre les paramètres opératoires et les propriétés physico-chimiques des membranes modifiées, et par là même identifier comment ajuster spécifiquement leurs performances.

Dans le cadre de la pulvérisation électrostatique, il serait notamment intéressant d'étudier plus en détail l'effet d'un champ électrique sur la structure globale de différents matériaux membranaires, notamment en pulvérisant de l'eau sans polyélectrolyte à différentes tensions. Il serait également intéressant de déterminer par quel mécanisme la perméabilité peut être augmentée ou diminuée drastiquement sous l'effet du champ électrique. La présence d'un sel de fond ainsi que sa concentration semblent avoir un impact sur la qualité de dépôt ce qui nécessiterait d'être étudié plus en profondeur.

Dans le cadre de la polymérisation par plasma froid, il s'avère primordial d'étudier plus précisément les mécanismes conduisant aux modifications de performances. Notamment, il semble intéressant d'estimer la contribution respective des différents mécanismes d'exclusion stérique et électrostatique pour pouvoir adapter la méthode en fonction de la problématique visée. Pour cela, il serait particulièrement pertinent d'étudier le dépôt d'autres

Conclusions générales

polymères positifs, de polymères présentant des groupements fonctionnels négatifs mais également des dépôts en multicouches, similairement à ce qui a été fait pour la pulvérisation électrostatique. Pour cela, une caractérisation plus précise des propriétés des dépôts serait probablement requise. Le recours à un modèle de transport s'avérerait également profitable pour essayer de décrire les performances expérimentales à partir de l'ajustement des paramètres physiques du modèle. L'utilisation à plus grande échelle de la polymérisation plasma nécessite également d'étudier plus spécifiquement le lien entre les paramètres opératoires et les performances de filtration. Il serait donc intéressant de faire varier les paramètres de la polymérisation plasma et d'observer leur impact sur les propriétés physico-chimiques et donc les performances des membranes modifiées.

Symboles et abréviations

| Symboles | Dimension | Définition |
|-----------------|---|--|
| A_k | | <i>porosité de la membrane</i> |
| c_i | mol.m^{-3} | <i>concentration de l'espèce i à l'intérieur des pores</i> |
| C_i | mol.m^{-3} | <i>concentration de l'espèce i à l'extérieur de la membrane</i> |
| $C_{i,a}$ | mol.m^{-3} | <i>concentration de l'espèce i dans la solution d'alimentation</i> |
| $C_{i,m}$ | mol.m^{-3} | <i>concentration de l'espèce i à la surface de la membrane</i> |
| $C_{i,p}$ | mol.m^{-3} | <i>concentration de l'espèce i dans le perméat</i> |
| D_i | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ | <i>coefficient de diffusion de l'ion i</i> |
| e | $1,602177.10^{-19} \text{ C}$ | <i>charge élémentaire</i> |
| F | 96487 C/mol | <i>constante de Faraday</i> |
| g | $9,8 \text{ m.s}^{-2}$ | <i>l'accélération due à la pesanteur</i> |
| h | m | <i>hauteur du canal d'écoulement</i> |
| I | mol.m^{-3} | <i>force ionique de la solution</i> |
| I_s | A | <i>courant d'écoulement</i> |
| I_s^{ch} | A | <i>courant d'écoulement circulant à travers le canal</i> |
| I_s^m | A | <i>courant d'écoulement circulant à travers les sous- couches poreuses de membrane</i> |
| j_i | $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ | <i>densité flux molaire local de l'ion i</i> |
| J_v | $\text{m}^3.\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ | <i>densité de flux de perméation</i> |
| J_w | $\text{m}^3.\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ | <i>densité de flux de perméation du solvant</i> |
| k | m.s^{-1} | <i>coefficient de transfert de matière</i> |
| k_B | $1,38066.10^{-23} (\text{J.K}^{-1})$ | <i>constante de Boltzmann</i> |
| $K_{i,c}$ | | <i>coefficient de gêne stérique de convection de l'espèce i</i> |
| $K_{i,d}$ | | <i>coefficient de gêne stérique de diffusion de l'espèce i</i> |
| l | m | <i>longueur du canal d'écoulement</i> |
| L_p | $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ | <i>perméabilité hydraulique</i> |
| m | kg | <i>masse de perméat</i> |

Symboles et abréviations

| | | |
|----------------------|-----------------|---|
| n | | <i>nombre des pores par unité de surface membranaire</i> |
| pK_a | | <i>constante de dissociation</i> |
| P_{alim} | bar | <i>pression d'alimentation</i> |
| P_{perm} | bar | <i>pression de perméat</i> |
| P_{ret} | bar | <i>pression de rétention</i> |
| r | m | <i>rayon de la goutte</i> |
| r_B | m | <i>le rayon de Bjerrum</i> |
| r_i | m | <i>rayon de l'espèce i</i> |
| $r_{i,S}$ | m | <i>rayon de Stokes de l'ion i</i> |
| r_p | m | <i>rayon des pores de la membrane</i> |
| R | 8,314 J/(mol.K) | <i>constante des gaz parfaits</i> |
| $R_{i,int}$ | | <i>taux de rejet intrinsèque</i> |
| $R_{i,obs}$ | | <i>taux de rejet observé</i> |
| R_m | m^{-1} | <i>résistance hydraulique intrinsèque de la membrane</i> |
| S_m | m^2 | <i>surface de la membrane</i> |
| T | K | <i>température</i> |
| v | $m.s^{-1}$ | <i>vitesse d'écoulement dans les pores</i> |
| V_0 | | <i>volume initial de la solution d'alimentation</i> |
| w | m | <i>largueur du canal d'écoulement</i> |
| z_i | | <i>valence de l'ion i</i> |
| $\gamma_{i,m}$ | | <i>coefficient d'activité de l'espèce i dans les pores</i> |
| $\gamma_{i,sol}$ | | <i>coefficient d'activité de l'espèce i dans la solution externe</i> |
| γ_l | $J. m^{-2}$ | <i>tension superficielle du liquide</i> |
| γ_{lv} | $J. m^{-2}$ | <i>tensions superficielles liquide-vapeur</i> |
| γ_{sl} | $J. m^{-2}$ | <i>tensions superficielles solide-liquide</i> |
| γ_{sv} | $J. m^{-2}$ | <i>tensions superficielles solide-vapeur</i> |
| δ | m | <i>épaisseur de la couche de polarisation</i> |
| ΔP | bar | <i>pression transmembranaire</i> |
| Δt | s | <i>temps de prélèvement du perméat</i> |
| Δx | m | <i>longueur des pores</i> |
| $\Delta W_{i,Born}$ | J | <i>excès d'énergie de solvatation dû à l'effet Born</i> |
| $\Delta W_{i,image}$ | J | <i>excès d'énergie de solvatation dû aux forces images</i> |

Symboles et abréviations

| | | |
|-----------------|---|---|
| $\Delta\pi$ | bar | <i>différence de pression osmotique</i> |
| $\Delta\Psi_D$ | V | <i>Potentiel de Donnan</i> |
| ε_0 | $8,854 \cdot 10^{-12}$ (F.m ⁻¹) | <i>permittivité du vide</i> |
| ε_m | | <i>constante diélectrique du matériau</i> |
| ε_p | | <i>constante diélectrique dans les pores</i> |
| ε_r | | <i>constante diélectrique du solvant</i> |
| ε_s | | <i>constante diélectrique de la solution</i> |
| ζ | V | <i>potentiel zêta</i> |
| η | Pa.s | <i>viscosité dynamique du fluide</i> |
| θ | ° | <i>angle de contact</i> |
| κ^{-1} | m | <i>longueur de Debye</i> |
| λ_i | | <i>Rapport des rayons de pore et de soluté</i> |
| ρ | kg.m ⁻³ | <i>masse volumique de la solution</i> |
| ρ_l | kg.m ⁻³ | <i>masse volumique du liquide</i> |
| $\rho(x)$ | | <i>densité de charge volumique</i> |
| ϕ_i | | <i>coefficient de partage stérique du soluté et l'espèce i</i> |
| ψ | V | <i>potentiel électrostatique locale</i> |
| $\bar{\Psi}$ | V | <i>potentiel électrique radial dû à la double couche électrique</i> |
| Ψ_d | V | <i>potentiel électrostatique dans le plan d'Helmholtz externe</i> |
| Ψ_β | V | <i>potentiel électrostatique dans le plan d'Helmholtz interne</i> |
| Ψ_0 | V | <i>potentiel électrostatique de surface</i> |

Symboles et abréviations

| Abréviations | Définition |
|--------------|---|
| AA | <i>acide acrylique</i> |
| AC | <i>acétate de cellulose</i> |
| AFM | <i>microscopie à force atomique</i> |
| BSA | <i>sérum d'albumine bovin</i> |
| CC | <i>couche compacte</i> |
| CD | <i>couche diffuse</i> |
| DCE | <i>Double couche électrique</i> |
| FIB | <i>focused ion beam</i> |
| FRV | <i>facteur de réduction volumique</i> |
| FTIR-ATR | <i>fourier transform infrared spectroscopy attenuated total reflectance</i> |
| IR | <i>Spectroscopie infrarouge</i> |
| MEB | <i>microscopie électronique à balayage</i> |
| MF | <i>microfiltration</i> |
| MOF | <i>metal-organic frameworks</i> |
| NF | <i>nanofiltration</i> |
| NIPAm | <i>N-iso-propyl-acrylamide</i> |
| NVP | <i>N-Vinylpyrrolidone</i> |
| OI | <i>Osmose Inverse</i> |
| PA | <i>polyamide</i> |
| PAA | <i>acide polyacrylique</i> |
| PAH | <i>poly(hydrochlorure d'allylamine</i> |
| PAN | <i>polyacrylonitrile</i> |
| PC | <i>polycarbonate</i> |
| PDADMAC | <i>poly(chlorure de diallyl diméthyle ammonium)</i> |
| PE | <i>polyéthylène</i> |
| PEG | <i>poly(éthylène glycol)</i> |
| PEI | <i>polyéthylèneimine</i> |
| PES | <i>polyéthersulfone</i> |
| PET | <i>polytéraphthalate d'éthylène</i> |
| PHE | <i>Plan Helmholtz Externe</i> |
| PHI | <i>Plan Helmholtz Interne</i> |
| PI | <i>polyimide</i> |

Symboles et abréviations

| | |
|------|--|
| pie | <i>point isoélectrique</i> |
| PP | <i>polypropylène</i> |
| PSf | <i>polysulfone</i> |
| PSS | <i>poly(styrène sulfonate) de sodium</i> |
| PTFE | <i>polytétrafluoroéthylène</i> |
| PTM | <i>pression transmembranaire</i> |
| PVDF | <i>polyfluorure de vinylidène</i> |
| PVP | <i>polyvinylpyrrolidone</i> |
| RF | <i>radio fréquence</i> |
| SP | <i>coefficient de potentiel d'écoulement</i> |
| UF | <i>ultrafiltration</i> |
| UV | <i>ultraviolet</i> |
| VIM | <i>1-vinylimidazole</i> |
| WCA | <i>water contact angle</i> |
| XPS | <i>spectrométrie photoélectronique X</i> |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 - Exemples de solutés pouvant être retenus en OI, NF, UF et MF | 12 |
| Figure 2 - Représentation schématique d'une membrane asymétrique | 15 |
| Figure 3 - Module plan..... | 16 |
| Figure 4 - Module spiralé [24] | 17 |
| Figure 5 - Module tubulaire [25]..... | 17 |
| Figure 6 - Contacteur gaz-liquide à fibres creuses Liqui-Cel® [24]..... | 18 |
| Figure 7 - Modes de filtration membranaire | 19 |
| Figure 8 - Evolution du taux de rejet observé et intrinsèque avec le flux volumique..... | 23 |
| Figure 9 - Représentation de la section d'accès au centre d'un soluté sphérique à l'intérieur d'un pore cylindrique | 25 |
| Figure 10 - Schéma illustrant l'importance de la charge d'une membrane..... | 27 |
| Figure 11 - Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration..... | 31 |
| Figure 12 - Représentation schématique du colmatage d'une membrane..... | 32 |
| Figure 13 - Représentations schématique des types de colmatage..... | 34 |
| Figure 14 - Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution. | 36 |
| Figure 15 - Origine du courant d'écoulement..... | 40 |
| Figure 16 - Représentation schématique des chemins empruntés par le courant d'écoulement à travers un système membrane poreuse/canal/membrane poreuse. I_{sch} : courant d'écoulement dans le canal, I_{sm} : courant d'écoulement dans les pores de la membrane..... | 42 |
| Figure 17 - Représentation schématique du traitement par plasma d'Ar (a) et d'O ₂ (b) [88]... | 47 |
| Figure 18 - Rupture du PSf sous l'irradiation UV de 254 nm [8]..... | 58 |
| Figure 19 - Représentation schématique du dépôt des multicouches des polyelectrolytes..... | 68 |
| Figure 20 - Représentation schématique de la modification par immersion..... | 69 |
| Figure 21 - Représentation schématique de l'enduction centrifuge et mécanismes impliqués | 70 |
| Figure 22 - Représentation schématique de l'enduction dynamique par : (a) filtration frontale et (b) filtration transversale | 71 |
| Figure 23 - Formules développées du polyamide (a) et du polyéthersulfone (b) | 83 |
| Figure 24 - Représentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation électrostatique..... | 85 |

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| Figure 25 - Représentation schématique du dispositif utilisé pour le greffage par plasma..... | 87 |
| Figure 26 - Formule développée de la polyéthylèneimine ramifiée..... | 88 |
| Figure 27 - Formule développée du poly(styrène sulfonate) de sodium..... | 88 |
| Figure 28 - Formule développée du poly(allylamine)..... | 89 |
| Figure 29 - Schéma du pilote de filtration tangentielle..... | 91 |
| Figure 30 - Evolution de la perméabilité hydraulique de la membrane GK vierge et modifiée au cours des expériences de filtration (avant et après chaque expérience)..... | 92 |
| Figure 31 - Courbes d'étalonnage concentration molaire (c) – conductivité électrolytique (λ) pour NaCl, MgCl ₂ et Na ₂ SO ₄ | 94 |
| Figure 32 - Exemple de chromatogramme pour les anions (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻) (a) et les cations (Na ⁺)..... | 95 |
| Figure 33 - Principe de la réflexion et de la réfraction ($v_i = 1/n_i$ et $v_r = 1/n_r$ où n_i et n_r désignent respectivement les indices de réfraction d'incidence et de réfraction)..... | 96 |
| Figure 34 - Courbe d'étalonnage concentration molaire (c) – indice de réfraction (n)..... | 97 |
| Figure 35 - Représentation schématique de l'appareil de mesure du courant d'écoulement tangentiel (a) et de la cellule de mesure (b)..... | 98 |
| Figure 36 - Cellule de mesure démontée (a) et montée (b)..... | 99 |
| Figure 37 - Courant d'écoulement (I_s) en fonction de la pression appliquée (ΔP). Membrane GK vierges et modifiées (par PEI) dans une solution de KCl à 10^{-3} mol.L ⁻¹ | 100 |
| Figure 38 - Exemple d'angle de contact (θ) d'un liquide avec un substrat..... | 101 |
| Figure 39 - Schéma du dispositif expérimental pour mesurer l'angle de contact..... | 102 |
| Figure 40 - Exemple de détermination d'un angle de contact du liquide eau avec un substrat membranaire par la méthode de construction des tangentes : fenêtres de résultats du logiciel ImageJ..... | 103 |
| Figure 41 - Représentation schématique du montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR). 104 | |
| Figure 42 - Principaux éléments d'un microscope à force atomique..... | 105 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1 - Quelques caractéristiques des procédés de séparation baromembranaire..... | 11 |
| Tableau 2 - Caractéristiques des principaux matériaux membranaires organiques [19–22].... | 13 |
| Tableau 3 - Caractéristiques des principaux matériaux membranaires inorganiques [23]..... | 14 |
| Tableau 4 - Avantages et inconvénients des différentes géométries de membranes selon les critères d'exploitation (+ : avantages ; - : désavantages) [6] | 18 |
| Tableau 5 - Expressions des coefficients de friction $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$ et leur gamme de validité. | 30 |
| Tableau 6 - Relations utilisées pour établir l'expression du courant d'écoulement..... | 41 |
| Tableau 7 - Propriétés des matériaux et performances des membranes lors des traitements par plasma à basse pression..... | 57 |
| Tableau 8 - Performances de filtration des membranes en PP et en PSf enrichies en amine dans différentes conditions de polymérisation plasma (les données numériques sont extraites de [109]) | 60 |
| Tableau 9 - Propriétés des matériaux et performances des membranes lors des polymérisations par plasma à basse pression..... | 63 |
| Tableau 10 - Taux de rétention en sel pour différents polyélectrolytes déposés en couche superficielle [140]..... | 75 |
| Tableau 11 - Principaux avantages et inconvénients des méthodes de modification de surface des membranes | 81 |
| Tableau 12 - Caractéristiques des membranes utilisées | 84 |

Références bibliographiques

- [1] N. Hilal, H. Al-Zoubi, A. W. Mohammad, et N. A. Darwish, « Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity », *Desalination*, vol. 184, p. 315-326, 2005.
- [2] A. Lhassani, M. Rumeau, D. Benjelloun, et M. Pontie, « Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water », *Water Research*, vol. 35, n° 13, p. 3260-3264, 2001.
- [3] L. Shu, T. D. Waite, P. J. Bliss, A. Fane, et V. Jegatheesan, « Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent », *Desalination*, vol. 172, p. 235-243, 2005.
- [4] W.-J. Lau et A. F. Ismail, « Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review », *Desalination*, vol. 245, p. 321-348, 2009.
- [5] *Les cahiers du CFM*, « *Guide de la nanofiltration* ». Coordinateur : Christian Guizard, 2000.
- [6] *Les cahiers du CFM n°2*, « *Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilote* ». *Traitement des effluents*. Coordinateur : Philippe Aptel / Philippe Moulin / Francis Quemeneur, 2002.
- [7] R. Reis, L. F. Dumée, A. Merenda, J. D. Orbell, J. A. Schütz, et M. C. Duke, « Plasma-induced physicochemical effects on a poly(amide) thin-film composite membrane », *Desalination*, vol. 403, p. 3-11, févr. 2017.
- [8] H. Yamagishi, J. V. Crivello, et G. Belfort, « Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 105, n° 3, p. 237-247, sept. 1995.
- [9] J. Li, A. Oshima, T. Miura, et M. Washio, « Preparation of the crosslinked polyethersulfone films by high-temperature electron-beam irradiation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, n° 12, p. 2867-2873, 2006.
- [10] R. Chennamsetty, I. Escobar, et X. Xu, « Polymer evolution of a sulfonated polysulfone membrane as a function of ion beam irradiation fluence », *Journal of Membrane Science*, vol. 280, n° 1-2, p. 253-260, 2006.

Références bibliographiques

- [11] J. Kochan, T. Wintgens, T. Melin, et J. Wong, « Characterization and filtration performance of coating-modified polymeric membranes used in membrane bioreactors », *Chemical Papers*, vol. 63, n° 2, janv. 2009.
- [12] K. Ariga, J. P. Hill, et Q. Ji, « Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 19, p. 2319, 2007.
- [13] A. V. R. Reddy, D. J. Mohan, A. Bhattacharya, V. J. Shah, et P. K. Ghosh, « Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer », *Journal of Membrane Science*, vol. 214, n° 2, p. 211-221, avr. 2003.
- [14] Z. Lin *et al.*, « Towards improved antifouling ability and separation performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes through poly(ethylenimine) grafting », *Journal of Membrane Science*, vol. 554, p. 125-133, mai 2018.
- [15] R. Reis *et al.*, « Amine enrichment of thin-film composite membranes via low pressure plasma polymerization for antimicrobial adhesion », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 27, p. 14644-14653, juill. 2015.
- [16] E. Igbiginun, Y. Fennell, R. Malaisamy, K. L. Jones, et V. Morris, « Graphene oxide functionalized polyethersulfone membrane to reduce organic fouling », *Journal of Membrane Science*, vol. 514, p. 518-526, sept. 2016.
- [17] A. M. Chaparro, P. Ferreira-Aparicio, M. A. Folgado, A. J. Martín, et L. Daza, « Catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells prepared by electrospray deposition on Nafion membrane », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 9, p. 4200-4208, mai 2011.
- [18] E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin, O. Baranov, L. Dammak, et V. Nikonenko, « Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents », *Journal of Membrane Science*, vol. 500, p. 161-170, févr. 2016.
- [19] C. Regula *et al.*, « Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review », *Water Research*, vol. 56, p. 325-365, juin 2014.
- [20] A. Maurel, *Osmose Inverse et Ultrafiltration-Technologie et Applications*. Techniques de l'ingénieur, 1988.
- [21] J. C. Remigy et S. Desclaux, *Filtration Membranaire - Présentation des Membranes et Modules*. Techniques de l'ingénieur, 2007.

Références bibliographiques

- [22] P. Fievet et G. Crini, « Ultrafiltration assisté par du chitosane pour complexer des ions métalliques, Méthode et intérêts—Chitine et chitosane. Du Biopolymère à l'application », vol. 1, Besançon: Presses Universitaires de Franche Comté, 2009, p. 211-229.
- [23] H. P. Hsieh, *Inorganic membranes for separation and reaction*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1996.
- [24] N. Boucif, « Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique », 2012.
- [25] « Tubular membranes ». <https://synderfiltration.com/learning-center/articles/module-configurations-process/tubular-membranes/> (consulté le févr. 07, 2020).
- [26] P. Bacchin, « Principes de base des Technologies à Membranes », p. 9.
- [27] W. R. Bowen et J. S. Welfoot, « Modelling the performance of membrane nanofiltration - critical assessment and model development », *Chemical Engineering Science*, p. 17, 2002.
- [28] J. Douglass. Ferry, « Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration. », *Chem. Rev.*, vol. 18, n° 3, p. 373-455, juin 1936.
- [29] F. G. Donnan, « Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology », *Journal of Membrane Science*, vol. 100, n° 1, p. 45-55, mars 1995.
- [30] M. Born, « Volumen und Hydratationswärme der Ionen », *Zeitschrift für Physik*, n° 1, p. 45, 1920.
- [31] A. E. Yaroshchuk, « Dielectric exclusion of ions from membranes », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 85, n° 2-3, p. 193-230, mars 2000.
- [32] A. Yaroshchuk, « Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion », *Separation and Purification Technology*, vol. 22-23, n° 1-2, p. 143-158, mars 2001.
- [33] R. Schlögl, *Stofftransport durch Membranen*, Verlag Dr. Steinkopff. Darmstadt, 1964.
- [34] J. L. Anderson et J. A. Quinn, « Restricted Transport in Small Pores », *Biophysical Journal*, vol. 14, n° 2, p. 130-150, févr. 1974.
- [35] W. M. Deen, B. Satvat, et J. M. Jamieson, « Theoretical model for glomerular filtration of charged solutes », *American Journal Physiology*, n° 238, p. 126-139, 1980.
- [36] W. R. Bowen, A. W. Mohammad, et N. Hilal, « Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy », *Journal of Membrane Science*, vol. 126, n° 1, p. 91-105, avr. 1997.

Références bibliographiques

- [37] W. M. Deen, « Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores », *AIChE J.*, vol. 33, n° 9, p. 1409-1425, sept. 1987.
- [38] W. R. Bowen et A. O. Sharif, « Transport through microfiltration membranes: particles hydrodynamics and flux reduction », *Journal of Colloid and Interface Science*, n° 168, p. 414-421, 1994.
- [39] W. R. Bowen et A. W. Mohammad, « Diafiltration by nanofiltration: Prediction and optimization », *AIChE J.*, vol. 44, n° 8, p. 1799-1812, août 1998.
- [40] B. Alspach *et al.*, « Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water », *Journal - American Water Works Association*, vol. 100, n° 12, p. 84-97, déc. 2008.
- [41] J.-P. Brun, *Procédés de séparation par membranes*, Masson. 1989.
- [42] G. Belfort, R. H. Davis, et A. L. Zydney, « The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration », *Journal of Membrane Science*, vol. 96, n° 1-2, p. 1-58, nov. 1994.
- [43] G. M. Geise, H.-S. Lee, D. J. Miller, B. D. Freeman, J. E. McGrath, et D. R. Paul, « Water purification by membranes: The role of polymer science », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 48, n° 15, p. 1685-1718, juin 2010.
- [44] J. Mueller, « Protein fouling of surface-modified polymeric microfiltration membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 116, n° 1, p. 47-60, juill. 1996.
- [45] A. D. Marshall, P. A. Munro, et G. Trägårdh, « The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: A literature review », *Desalination*, vol. 91, n° 1, p. 65-108, mars 1993.
- [46] R. Field, « Fundamentals of fouling. », *Membranes for Water Treatment*, vol. 4, p. 1-22, 2010.
- [47] D. C. Grahame, « The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity », *Chemical Reviews*, vol. 41, n° 3, p. 441-501, déc. 1947.
- [48] *Les cahiers du CFM n°4, « Membranes et Electrochimie »*. AMD. Coordinateurs : Maxime Pontié / Christian Lazrchet, 2008.
- [49] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science - 1st Edition*, AcademicPress., vol. 2. 1995.
- [50] P. C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*. M. Dekker, 1986.
- [51] R. J. Hunter, *Introduction to modern colloid science*. Oxford University Press, 1993.

Références bibliographiques

- [52] M. Nyström, M. Lindström, et E. Matthiasson, « Streaming potential as a tool in the characterization of ultrafiltration membranes », *Colloids and Surfaces*, vol. 36, n° 3, p. 297-312, janv. 1989.
- [53] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, et P. Fievet, « Tangential streaming potential as a tool in modeling of ion transport through nanoporous membranes », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 309, n° 2, p. 245-252, mai 2007.
- [54] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, C. Magnenet, C. Labbez, et A. Vidonne, « A new tangential streaming potential setup for the electrokinetic characterization of tubular membranes », *Separation Science and Technology*, n° 39, p. 2931-2949, 2004.
- [55] M. Sbaï *et al.*, « Influence of the Membrane Pore Conductance on Tangential Streaming Potential », *Langmuir*, vol. 19, n° 21, p. 8867-8871, oct. 2003.
- [56] A. Yaroshchuk et T. Luxbacher, « Interpretation of Electrokinetic Measurements with Porous Films: Role of Electric Conductance and Streaming Current within Porous Structure », *Langmuir*, vol. 26, n° 13, p. 10882-10889, juill. 2010.
- [57] S. Déon, P. Fievet, et C. Osman Doubad, « Tangential streaming potential/current measurements for the characterization of composite membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 423-424, p. 413-421, déc. 2012.
- [58] A. Szymczyk, Y. I. Dirir, M. Picot, I. Nicolas, et F. Barrière, « Advanced electrokinetic characterization of composite porous membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 429, p. 44-51, févr. 2013.
- [59] P. Fievet, M. Sbaï, et A. Szymczyk, « Analysis of the pressure-induced potential arising across selective multilayer membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 264, n° 1-2, p. 1-12, nov. 2005.
- [60] A. E. Yaroshchuk, Y. P. Boiko, et A. L. Makovetskiy, « Filtration Potential across Membranes Containing Selective Layers », *Langmuir*, vol. 18, n° 13, p. 5154-5162, juin 2002.
- [61] A. Szymczyk, M. Sbaï, et P. Fievet, « Analysis of the Pressure-Induced Potential Arising through Composite Membranes with Selective Surface Layers », *Langmuir*, vol. 21, n° 5, p. 1818-1826, mars 2005.
- [62] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, B. Aoubiza, A. Vidonne, et J. Pagetti, « Theoretical study of the electrokinetic and electrochemical behaviors of two-layer

Références bibliographiques

- composite membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 184, n° 1, p. 79-95, mars 2001.
- [63] A. Szymczyk, C. Labbez, P. Fievet, B. Aoubiza, et C. Simon, « Streaming potential through multilayer membranes », *AIChE J.*, vol. 47, n° 10, p. 2349-2358, oct. 2001.
- [64] A. Szymczyk, P. Fievet, J. C. Reggiani, et J. Pagetti, « Determination of the filtering layer electrokinetic properties of a multi-layer ceramic membrane », *Desalination*, vol. 116, n° 1, p. 81-88, sept. 1998.
- [65] P. Fievet, « Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance », *Journal of Membrane Science*, vol. 226, n° 1-2, p. 227-236, déc. 2003.
- [66] K. Kim, « Evaluation of electroosmosis and streaming potential for measurement of electric charges of polymeric membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 116, n° 2, p. 149-159, août 1996.
- [67] M. Pontié, X. Chasseray, D. Lemordant, et J. M. Lainé, « The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments », *Journal of Membrane Science*, vol. 129, n° 1, p. 125-133, juin 1997.
- [68] A. Szymczyk, A. Pierre, J. C. Reggiani, et J. Pagetti, « Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements », *Journal of Membrane Science*, vol. 134, n° 1, p. 59-66, oct. 1997.
- [69] J. Benavente et G. Jonsson, « Effect of adsorbed protein on the hydraulic permeability, membrane and streaming potential values measured across a microporous membrane », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 138, n° 2-3, p. 255-264, juill. 1998.
- [70] A. Yaroshchuk et V. Ribitsch, « Role of Channel Wall Conductance in the Determination of ζ -Potential from Electrokinetic Measurements », *Langmuir*, vol. 18, n° 6, p. 2036-2038, mars 2002.
- [71] Y. Lanteri, P. Fievet, S. Déon, P. Sauvade, W. Ballout, et A. Szymczyk, « Electrokinetic characterization of hollow fibers by streaming current, streaming potential and electric conductance », *Journal of Membrane Science*, vol. 411-412, p. 193-200, sept. 2012.

Références bibliographiques

- [72] A. Efligenir, P. Fievet, S. Déon, et P. Sauvade, « Tangential electrokinetic characterization of hollow fiber membranes: Effects of external solution on cell electric conductance and streaming current », *Journal of Membrane Science*, vol. 496, p. 293-300, déc. 2015.
- [73] J. Park, M. Acar, A. Akthakul, W. Kuhlman, et A. Mayes, « Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes », *Biomaterials*, vol. 27, n° 6, p. 856-865, févr. 2006.
- [74] A. Higuchi *et al.*, « Chemically modified polysulfone hollow fibers with vinylpyrrolidone having improved blood compatibility », *Biomaterials*, vol. 23, n° 13, p. 2659-2666, juill. 2002.
- [75] M.-L. Luo, J.-Q. Zhao, W. Tang, et C.-S. Pu, « Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles », *Applied Surface Science*, vol. 249, n° 1-4, p. 76-84, août 2005.
- [76] J. H. Jhaveri et Z. V. P. Murthy, « A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes », *Desalination*, vol. 379, p. 137-154, févr. 2016.
- [77] R. S. Murali, S. Sridhar, T. Sankarshana, et Y. V. L. Ravikumar, « Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multiwalled Carbon Nanotubes », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, n° 14, p. 6530-6538, juill. 2010.
- [78] G. Sun, T.-S. Chung, K. Jeyaseelan, et A. Armugam, « Stabilization and immobilization of aquaporin reconstituted lipid vesicles for water purification », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 102, p. 466-471, févr. 2013.
- [79] S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas, et A. G. Livingston, « High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 40, p. 15201-15208, oct. 2013.
- [80] P. Sagitha, C. R. Reshmi, S. P. Sundaran, et A. Sujith, « Recent advances in post-modification strategies of polymeric electrospun membranes », *European Polymer Journal*, vol. 105, p. 227-249, août 2018.
- [81] H.-Y. Yu, X.-C. He, L.-Q. Liu, J.-S. Gu, et X.-W. Wei, « Surface Modification of Poly(propylene) Microporous Membrane to Improve Its Antifouling Characteristics in an

Références bibliographiques

- SMBR: O2 Plasma Treatment », *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, n° 1, p. 84-91, janv. 2008.
- [82] B. Jaleh, P. Parvin, P. Wanichapichart, A. P. Saffar, et A. Reyhani, « Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O2 plasma », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 5, p. 1655-1659, déc. 2010.
- [83] D. S. Wavhal et E. R. Fisher, « Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO2 plasma treatment », *Desalination*, vol. 172, n° 2, p. 189-205, févr. 2005.
- [84] D. S. Wavhal et E. R. Fisher, « Modification of porous poly(ether sulfone) membranes by low-temperature CO2-plasma treatment », *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 40, n° 21, p. 2473-2488, nov. 2002.
- [85] M.-G. Yan *et al.*, « Plasma surface modification of polypropylene microfiltration membranes and fouling by BSA dispersion », *Chemical Engineering Journal*, vol. 145, n° 2, p. 218-224, déc. 2008.
- [86] A. Fridman, *Plasma Chemistry*, Cambridge University. New York, NY, USA, 2008.
- [87] J. Friedrich, « Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View », *Plasma Processes Polym.*, vol. 8, n° 9, p. 783-802, sept. 2011.
- [88] D. Tyszler *et al.*, « Reduced fouling tendencies of ultrafiltration membranes in wastewater treatment by plasma modification », *Desalination*, vol. 189, n° 1-3, p. 119-129, mars 2006.
- [89] S. Wu, J. Xing, C. Zheng, G. Xu, G. Zheng, et J. Xu, « Plasma modification of aromatic polyamide reverse osmosis composite membrane surface », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, n° 10, p. 1923-1926, juin 1997.
- [90] R. Reis *et al.*, « Towards Enhanced Performance Thin-film Composite Membranes via Surface Plasma Modification », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 29206, sept. 2016.
- [91] D. Merche, N. Vandencastele, et F. Reniers, « Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 13, p. 4219-4236, avr. 2012.
- [92] B. D. Tompkins, J. M. Dennison, et E. R. Fisher, « H2O plasma modification of track-etched polymer membranes for increased wettability and improved performance », *Journal of Membrane Science*, vol. 428, p. 576-588, févr. 2013.
- [93] M. L. Steen, L. Hymas, E. D. Havey, N. E. Capps, D. G. Castner, et E. R. Fisher, « Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for

Références bibliographiques

- permanent hydrophilic surface modification », *Journal of Membrane Science*, vol. 188, n° 1, p. 97-114, juin 2001.
- [94] M. L. Steen, A. C. Jordan, et E. R. Fisher, « Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H₂O plasma treatment », *Journal of Membrane Science*, vol. 204, n° 1-2, p. 341-357, juill. 2002.
- [95] L. I. Kravets, A. B. Gilman, et G. Dinescu, « Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma », *Russ J Gen Chem*, vol. 85, n° 5, p. 1284-1301, mai 2015.
- [96] K. S. Kim, K. H. Lee, K. Cho, et C. E. Park, « Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment », *Journal of Membrane Science*, vol. 199, n° 1-2, p. 135-145, avr. 2002.
- [97] K. R. Kull, M. L. Steen, et E. R. Fisher, « Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 246, n° 2, p. 203-215, janv. 2005.
- [98] H.-Y. Yu, X.-C. He, L.-Q. Liu, J.-S. Gu, et X.-W. Wei, « Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SBR: N₂ plasma treatment », *Water Research*, vol. 41, n° 20, p. 4703-4709, déc. 2007.
- [99] M. Bryjak, I. Gancarz, G. Poźniak, et W. Tylus, « Modification of polysulfone membranes 4. Ammonia plasma treatment », *European Polymer Journal*, vol. 38, n° 4, p. 717-726, avr. 2002.
- [100] H. Yu, M. Hu, Z. Xu, J. Wang, et S. Wang, « Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH plasma treatment », *Separation and Purification Technology*, vol. 45, n° 1, p. 8-15, sept. 2005.
- [101] D. Pal, S. Neogi, et S. De, « Improved antifouling characteristics of acrylonitrile copolymer membrane by low temperature pulsed ammonia plasma in the treatment of oil-water emulsion », *Vacuum*, vol. 131, p. 293-304, sept. 2016.
- [102] M. Nyström et P. Järvinen, « Modification of polysulfone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing agents », *Journal of Membrane Science*, vol. 60, n° 2-3, p. 275-296, 1991.
- [103] N. Ehsani, S. Parkkinen, et M. Nyström, « Fractionation of natural and model egg-white protein solutions with modified and unmodified polysulfone UF membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 123, n° 1, p. 105-119, janv. 1997.

Références bibliographiques

- [104] K. Kato, « Polymer surface with graft chains », *Progress in Polymer Science*, vol. 28, n° 2, p. 209-259, févr. 2003.
- [105] B. M. Carter, A. Sengupta, X. Qian, M. Ulbricht, et S. R. Wickramasinghe, « Controlling external versus internal pore modification of ultrafiltration membranes using surface-initiated AGET-ATRP », *Journal of Membrane Science*, vol. 554, p. 109-116, 2018.
- [106] A. Michelmore, D. A. Steele, J. D. Whittle, J. W. Bradley, et R. D. Short, « Nanoscale deposition of chemically functionalised films via plasma polymerisation », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 33, p. 13540, 2013.
- [107] H. Yasuda, « Glow discharge polymerization », *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, vol. 16, n° 1, p. 199-293, 1981.
- [108] M. S. Kang, B. Chun, et S. S. Kim, « Surface modification of polypropylene membrane by low-temperature plasma treatment », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, n° 6, p. 1555-1566, août 2001.
- [109] H. Kim, « Fabrication of reverse osmosis membrane via low temperature plasma polymerization », *Journal of Membrane Science*, vol. 190, n° 1, p. 21-33, août 2001.
- [110] R. Reis *et al.*, « Customizing the surface charge of thin-film composite membranes by surface plasma thin film polymerization », *Journal of Membrane Science*, vol. 537, p. 1-10, sept. 2017.
- [111] P. W. Kramer, Y. S. Yeh, et H. Yasuda, « Low temperature plasma for the preparation of separation membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 46, n° 1, p. 1-28, sept. 1989.
- [112] I. Gancarz, G. Poźniak, M. Bryjak, et W. Tylus, « Modification of polysulfone membranes 5. Effect of n-butylamine and allylamine plasma », *European Polymer Journal*, vol. 38, n° 10, p. 1937-1946, oct. 2002.
- [113] G. Poźniak, I. Gancarz, M. Bryjak, et W. Tylus, « N-butylamine plasma modifying ultrafiltration polysulfone membranes », *Desalination*, vol. 146, n° 1-3, p. 293-299, sept. 2002.
- [114] L. Kravets, S. Dmitriev, A. Gilman, A. Drachev, et G. Dinescu, « Water permeability of poly(ethylene terephthalate) track membranes modified by DC discharge plasma polymerization of dimethylaniline », *Journal of Membrane Science*, vol. 263, n° 1-2, p. 127-136, oct. 2005.

Références bibliographiques

- [115] R. Reis *et al.*, « Charge tunable thin-film composite membranes by gamma-ray triggered surface polymerization », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 4426, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-04900-5.
- [116] I. Gancarz, G. Pozniak, M. Bryjak, et A. Frankiewicz, « Modification of polysulfone membranes. 2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid », *Acta Polym.*, vol. 50, p. 317-326, 1999.
- [117] I. Topala, N. Dumitrascu, et G. Popa, « Properties of the acrylic acid polymers obtained by atmospheric pressure plasma polymerization », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, n° 2, p. 442-445, janv. 2009.
- [118] H. I. Kim et S. S. Kim, « Plasma treatment of polypropylene and polysulfone supports for thin film composite reverse osmosis membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 286, n° 1-2, p. 193-201, déc. 2006.
- [119] H. Kita, T. Inada, K. Tanaka, et K. Okamoto, « Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone- containing polyimide », *Journal of Membrane Science*, vol. 87, n° 1-2, p. 139-147, févr. 1994.
- [120] M. Ulbricht, H. Matuschewski, A. Oechel, et H.-G. Hicke, « Photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low-proten-adsorbing ultrafiltration membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 115, n° 1, p. 31-47, juin 1996.
- [121] J. Pieracci, J. V. Crivello, et G. Belfort, « Photochemical modification of 10 kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of biofouling », *Journal of Membrane Science*, p. 18, 1999.
- [122] M. Homayoonfal, A. Akbari, et M. R. Mehrnia, « Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening », *Desalination*, vol. 263, n° 1-3, p. 217-225, nov. 2010.
- [123] M. Liu, Q. Chen, L. Wang, S. Yu, et C. Gao, « Improving fouling resistance and chlorine stability of aromatic polyamide thin-film composite RO membrane by surface grafting of polyvinyl alcohol (PVA) », *Desalination*, vol. 367, p. 11-20, juill. 2015.
- [124] Q. Cheng *et al.*, « Surface modification of a commercial thin-film composite polyamide reverse osmosis membrane through graft polymerization of N-isopropylacrylamide followed by acrylic acid », *Journal of Membrane Science*, vol. 447, p. 236-245, nov. 2013.

Références bibliographiques

- [125] G. Decher, J. D. Hong, et J. Schmitt, « Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces », *Thin Solid Films*, vol. 210-211, p. 831-835, avr. 1992.
- [126] J. Kochan, T. Wintgens, J. E. Wong, et T. Melin, « Properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes modified by polyelectrolytes », *Desalination*, vol. 250, n° 3, p. 1008-1010, janv. 2010.
- [127] S. Javed, I. H. Aljundi, et M. Khaled, « High fouling-resistance of polyamide desalination-membrane modified with PEI/PAH polyelectrolyte multilayers », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, n° 5, p. 4594-4604, oct. 2017.
- [128] C. Ba, D. A. Ladner, et J. Economy, « Using polyelectrolyte coatings to improve fouling resistance of a positively charged nanofiltration membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 347, n° 1-2, p. 250-259, févr. 2010.
- [129] U. K. Aravind, J. Mathew, et C. T. Aravindakumar, « Transport studies of BSA, lysozyme and ovalbumin through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 299, n° 1-2, p. 146-155, août 2007.
- [130] A. M. Hollman et D. Bhattacharyya, « Pore Assembled Multilayers of Charged Polypeptides in Microporous Membranes for Ion Separation », p. 7.
- [131] J. Saqib et I. H. Aljundi, « Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: State-of-the-art review », *Journal of Water Process Engineering*, vol. 11, p. 68-87, juin 2016.
- [132] A. K. Dutta et G. Belfort, « Interactions between polycationic and polyanionic layers: Changes in rigidity, charge and adsorption kinetics », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 136, n° 1, p. 60-65, févr. 2009.
- [133] G. Decher, « Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites », *Science*, vol. 277, n° 5330, p. 1232-1237, août 1997.
- [134] R. K. Iler, « Multilayers of colloidal particles », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 21, n° 6, p. 569-594, juin 1966.
- [135] S. S. Shiratori et M. F. Rubner, « pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes », *Macromolecules*, vol. 33, n° 11, p. 4213-4219, mai 2000.

Références bibliographiques

- [136] F. Fadhillah, S. M. J. Zaidi, Z. Khan, M. M. Khaled, F. Rahman, et P. T. Hammond, « Development of polyelectrolyte multilayer thin film composite membrane for water desalination application », *Desalination*, vol. 318, p. 19-24, juin 2013.
- [137] T. Ishigami *et al.*, « Fouling reduction of reverse osmosis membrane by surface modification via layer-by-layer assembly », *Separation and Purification Technology*, vol. 99, p. 1-7, oct. 2012.
- [138] R. Malaisamy, « Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions », *Separation and Purification Technology*, vol. 77, p. 367-374, 2011.
- [139] L. Ouyang, R. Malaisamy, et M. L. Bruening, « Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations », *Journal of Membrane Science*, vol. 310, n° 1-2, p. 76-84, mars 2008.
- [140] B. W. Stanton, J. J. Harris, M. D. Miller, et M. L. Bruening, « Ultrathin, Multilayered Polyelectrolyte Films as Nanofiltration Membranes », *Langmuir*, vol. 19, n° 17, p. 7038-7042, août 2003.
- [141] R. Malaisamy et M. L. Bruening, « High-Flux Nanofiltration Membranes Prepared by Adsorption of Multilayer Polyelectrolyte Membranes on Polymeric Supports », *Langmuir*, vol. 21, n° 23, p. 10587-10592, nov. 2005.
- [142] R. Miao *et al.*, « Enhancement and Mitigation Mechanisms of Protein Fouling of Ultrafiltration Membranes under Different Ionic Strengths », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 11, p. 6574-6580, juin 2015.
- [143] C. Wang *et al.*, « Click poly(ethylene glycol) multilayers on RO membranes: Fouling reduction and membrane characterization », *Journal of Membrane Science*, vol. 409-410, p. 9-15, août 2012.
- [144] L. Liu, M. Son, S. Chakraborty, C. Bhattacharjee, et H. Choi, « Fabrication of ultra-thin polyelectrolyte/carbon nanotube membrane by spray-assisted layer-by-layer technique: characterization and its anti-protein fouling properties for water treatment », *Desalination and Water Treatment*, vol. 51, n° 31-33, p. 6194-6200, sept. 2013.
- [145] A. Szymczyk, B. van der Bruggen, et M. Ulbricht, « Surface Modification of Water Purification Membranes », in *Surface Modification of Polymers*, J. Pinson et D. Thiry, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019, p. 363-398.

Références bibliographiques

- [146] M. Ulbricht et G. Belfort, « Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone », *Journal of Membrane Science*, vol. 111, n° 2, p. 193-215, mars 1996.
- [147] A. Akbari, S. Desclaux, J. C. Rouch, P. Aptel, et J. C. Remigy, « New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents », *Journal of Membrane Science*, vol. 286, n° 1-2, p. 342-350, déc. 2006.
- [148] M. Ulbricht, « Advanced functional polymer membranes », *Polymer*, vol. 47, n° 7, p. 2217-2262, mars 2006.
- [149] N. Nady, M. C. R. Franssen, H. Zuilhof, M. S. M. Eldin, R. Boom, et K. Schroën, « Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification », *Desalination*, vol. 275, n° 1-3, p. 1-9, juill. 2011.
- [150] E. Korzhova, S. Déon, Z. Koubaa, P. Fievet, D. Lopatin, et O. Baranov, « Modification of commercial UF membranes by electrospray deposition of polymers for tailoring physicochemical properties and enhancing filtration performances », *Journal of Membrane Science*, vol. 598, p. 117805, mars 2020.
- [151] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, et R. Salut, « Prediction of single salt rejection by NF membranes: An experimental methodology to assess physical parameters from membrane and streaming potentials », *Desalination*, vol. 315, p. 37-45, avr. 2013.
- [152] P. Dutournié, S. Déon, et L. Limousy, « Understanding the separation of anion mixtures by TiO₂ membranes: Numerical investigation and effect of alkaline treatment on physicochemical properties », *Chemical Engineering Journal*, vol. 363, p. 365-373, mai 2019.
- [153] H. W. Fox et W. A. Zisman, « The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene », *Journal of Colloid Science*, vol. 5, n° 6, p. 514-531, déc. 1950.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Titre : Influence de la modification de membranes commerciales par pulvérisation électrostatique et dépôt plasma de polymères chargés sur les performances de filtration

Mots clés : membrane d'ultrafiltration, modification de surface, polymérisation plasma, pulvérisation électrostatique, potentiel zêta, rétention d'ions, interactions électrostatiques

Résumé : Bien que les procédés membranaires apparaissent comme une technologie pertinente pour traiter des solutions contaminées, les membranes commerciales d'ultrafiltration fine sont souvent inadaptées pour certaines applications spécifiques comme le traitement de cations métalliques. Leur charge de surface est généralement négative ce qui ne permet pas d'engendrer des rétentions importantes de cations par interactions électrostatiques. Dans ce contexte, nous avons étudié, lors de cette thèse, deux approches originales de déposition de polyélectrolytes sur la surface d'une membrane commerciale d'ultrafiltration, afin d'en modifier les propriétés physico-chimiques. La polymérisation par plasma froid de poly(allylamine) a permis de modifier durablement les propriétés électriques, mais également structurales, de la surface membranaire avec une chute du flux de perméation raisonnable. Avec un temps de polymérisation adéquat, la charge de surface a pu être inversée mais la taille de pores s'en est également trouvée fortement diminuée. Il a notamment été mis en lumière qu'en adaptant le temps de polymérisation, il était possible d'augmenter fortement la rétention des cations divalents (sans impacter celle des anions divalents) et donc d'ajuster la sélectivité entre cations de différentes valences. Les dépôts obtenus par pulvérisation électrostatique de polyéthylénimine (chargé positivement) et de polystyrènesulfonate (chargé négativement) ont permis de modifier de façon significative la charge de surface (positivement ou négativement selon le polyélectrolyte en surface) sans entraîner de chute de flux de perméation. Bien que cette technique ne permette pas de modifier durablement les membranes du fait de l'absence de liaison chimique, une concentration élevée en polymère dans la solution pulvérisée a permis d'augmenter fortement la rétention des cations divalents tout en diminuant fortement celle des anions divalents, même en présence de contraintes hydrodynamiques défavorables imposées par la filtration tangentielle.

Title: Influence of the modification of commercial membranes by electrospray deposition and plasma grafting of charged polymers on filtration performances

Keywords: ultrafiltration membrane, surface modification, plasma polymerization, electrospray deposition, zeta potential, ion rejection, electrostatic interactions

Abstract: Although membrane processes appear to be a pertinent technology to treat contaminated solutions, commercial low molecular weight cut-off ultrafiltration membranes are often unsuitable for some specific applications, such as the treatment of metal cations. Their surface charge is generally negative, which doesn't allow generating a high rejection of cations by electrostatic interactions. In this context, we have studied, during this research, two original approaches to coat the surface of a commercial ultrafiltration membrane with polyelectrolytes in order to modify its physico-chemical properties. Polymerization by cold plasma of poly(allylamine) has made it possible to steadily modify the electrical and structural properties of the membrane surface with a reasonable drop in permeation flux. With an appropriate polymerization time, the surface charge could be reversed, but the pore size was also strongly reduced. It was notably highlighted that by adapting the polymerization time, it is possible to strongly increase the rejection of divalent cations (without impacting that of divalent anions) and therefore to adjust the selectivity between cations of different valences. The depositions obtained by electrospray deposition of polyethylenimine (positively charged) and polystyrenesulfonate (negatively charged) allowed a significant modification of the surface charge (positively or negatively depending on the polyelectrolyte at the surface) without causing a drop of permeation flux. Although this technique doesn't allow a sustainable modification of the membrane surface due to the absence of chemical bond, a high concentration of polymer in the sprayed solution has led to a strong increase in the rejection of divalent cations while strongly decreasing that of divalent anions, even in the presence of unfavorable hydrodynamic constraints imposed by tangential filtration.



Université Bourgogne Franche-Comté
32, avenue de l'Observatoire
25000 Besançon