



HAL
open science

Ultra- et nano-filtration de solutions ioniques : influence de l'ajout de polymères biosourcés sur la rétention d'ions métalliques ou d'oxyanions du sélénium et prédiction de l'évolution des performances au cours de la filtration

Boukary Lam

► To cite this version:

Boukary Lam. Ultra- et nano-filtration de solutions ioniques : influence de l'ajout de polymères biosourcés sur la rétention d'ions métalliques ou d'oxyanions du sélénium et prédiction de l'évolution des performances au cours de la filtration. Génie chimique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCD056 . tel-04094838

HAL Id: tel-04094838

<https://theses.hal.science/tel-04094838>

Submitted on 11 May 2023

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 UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE DE BESANCON**

Ecole doctorale n°80395

CARNOT-PASTEUR

Doctorat de Chimie

Par

LAM Boukary

**Ultra- et nano-filtration de solutions ioniques :
influence de l'ajout de polymères biosourcés sur
la rétention d'ions métalliques ou d'oxyanions du sélénium
et prédiction de l'évolution des performances au cours de la filtration**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 17 décembre 2021

Composition du Jury :

Mr DAMMAK Lasâad
Mr DUTOURNIE Patrick
Mr SZYMCZYK Anthony
Mr FIEVET Patrick
Mr DEON Sébastien

Professeur, Université Paris-Est Créteil
Professeur, Université de Haute Alsace
Professeur, Université de Rennes 1
Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté
Maître de conférences, Université de Bourgogne Franche-Comté

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer mes vifs remerciements et toute ma reconnaissance à mes deux encadrants, Patrick FIEVET et Sébastien DEON, respectivement, Professeur des Universités et Maître de Conférences HDR à l'Université de Bourgogne-Franche-Comté pour l'attention et l'intérêt constants qu'ils ont portés à mon travail de recherche tout au long de mes années de thèse, surtout dans un contexte si particulier. Je voudrais tout particulièrement les remercier pour leur disponibilité, leur patience et le temps qu'ils m'ont accordés durant ces années de thèse.

Je souhaite remercier Patrick Dutournié, 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 à Lasâad Dammak, Professeur à l'Université Paris-Est Créteil, d'avoir accepté d'examiner mon travail et de participer à ma soutenance de thèse.

Je souhaite également remercier les équipes de recherche avec lesquelles j'ai travaillé, notamment, le groupe « Membranes » de l'équipe « Nanoparticules, Contaminants, Membranes » de l'Institut UTINAM ainsi que Gregorio CRINI et Nadia MORIN-CRINI du Laboratoire Chrono-Environnement.

Je voudrais aussi exprimer ma profonde gratitude au Professeur A. NDONGO Mamoudou pour ses précieux conseils durant toutes ces années et aux Professeurs Bakari Mohamed SEMEGA, Sid'Ahmed Mohamed KANKOU, Mamadou DIOP, Alioune BARRY pour leur accompagnement durant mon cursus universitaire.

Je terminerai en remerciant toutes les personnes qui ont toujours été présentes pour moi, à commencer par mes parents, à ma mère Aminata NGAIDE, à mon oncle Hamath NGAIDE, à mes frères, sœurs, cousins, cousines et à tous mes amis.

Ce travail est dédié à ma défunte grand-mère Aissé Tacko Aly BA partie le 27 novembre 2007 et à mon défunt père Amadou Abou LAM parti le 08 février 2021.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	7
Chapitre 1 : GENERALITES SUR LES PROCEDES BAROMEMBRANAIRES.....	13
1. Procédés et membranes.....	15
1.1 Procédés baromembranaires.....	15
1.1.1 Microfiltration.....	16
1.1.2 Ultrafiltration.....	17
1.1.3 Nanofiltration.....	17
1.1.4 Osmose inverse.....	18
1.2 Membranes et fonctionnement.....	19
1.2.1 Différents types de membranes de filtration.....	19
a) Nature chimique.....	19
b) Structures.....	21
c) Géométries.....	22
1.2.2 Modes de fonctionnement.....	26
a) Filtrations frontale et tangentielle.....	26
b) Fonctionnement en continu et en discontinu.....	27
c) Dialfiltration, concentration.....	29
1.3 Grandeurs et phénomènes.....	30
1.3.1 Grandeurs caractéristiques.....	30
1.3.2 Phénomènes limitant le transfert.....	33
a) Polarisation de concentration.....	33
b) Colmatage.....	36
2. Description des interfaces membranaires et du transport.....	38
2.1 Phénomènes électrocinétiques.....	38
2.1.1 Origine de la charge superficielle.....	38
2.1.2 Modèle de la double couche électrique.....	40
2.1.3 Potentiel et courant d'écoulement.....	43
2.2. Modèle de transport transmembranaire.....	47
2.2.1 Modèle classique.....	48
a) Equilibre de partage aux interfaces.....	48
b) Transport dans les pores.....	52
2.2.2 Modèle dynamique.....	53

Chapitre 2 : ULTRAFILTRATION ASSISTEE PAR POLYMERE.....	57
Introduction.....	59
1. Principe du couplage polymère/UF.....	60
2. Principaux polymères utilisés.....	62
3. Revue bibliographique sur l'utilisation du chitosane et de la CMC en UF assistée par polymère.....	69
3.1 Cations métalliques.....	70
3.2 Complexes métalliques.....	76
3.3 Espèces anioniques.....	77
4. Mécanismes de l'ultrafiltration assistée par polymère.....	77
Conclusion.....	79
Chapitre 3 : MATERIAUX ET METHODES.....	81
1. Matériels.....	83
1.1 Membranes.....	83
1.2 Polymères.....	84
1.3 Solutions.....	86
1.3.1 Solutions ioniques synthétiques avec et sans polymère.....	86
1.3.2 Effluent industriel.....	89
1.3.3 Solutions de polymère seul.....	90
2. Conduite des essais de filtration.....	90
2.1 Pilote de filtration.....	90
2.2 Conditions opératoires.....	92
2.2.1 Conditions de lavage des membranes.....	92
2.2.2 Conditions de filtration.....	93
3. Méthodes d'analyse et de caractérisation.....	94
3.1 Dosage des ions.....	94
3.1.1. ICP-AES.....	94
3.1.2 Chromatographie ionique.....	95
3.2 Dosage des polymères.....	96
3.3 Mesure du potentiel zêta de membranes.....	97
3.3.1 Zêta-mètre et cellule de mesure.....	97

3.3.2 Spectromètre d'impédance.....	99
Chapitre 4 : RECUEIL DE PUBLICATIONS.....	101
Publication 1 : <i>Polymer-enhanced ultrafiltration for heavy metal removal: Influence of chitosan and carboxymethyl cellulose on filtration performances.....</i>	103
Publication 2 : <i>Remediation of solutions containing oxyanions of selenium by ultrafiltration: Study of rejection performances with and without chitosan addition.....</i>	113
Publication 3 : <i>Application of a new dynamic transport model to predict the evolution of performances throughout the nanofiltration of single salt solutions in concentration and diafiltration modes.....</i>	127
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	141
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	151
LISTES DES SYMBOLES, FIGURES ET TABLEAUX.....	161

INTRODUCTION GENERALE

Les procédés baromembranaires de micro-, d'ultra-, de nano-filtration et d'osmose inverse désignent des techniques de séparation en phase liquide utilisant une membrane synthétique semi-perméable et une différence de pression comme force de transfert entre l'effluent à traiter et l'effluent produit. Ils sont utilisés pour concentrer, épurer ou fractionner des mélanges de solutés. Développés à la fin des années 1960, ils ont connu une croissance rapide et soutenue en raison de leurs performances technico-énergétiques (seuils de séparation inaccessibles par d'autres technologies, séparation à température ambiante, fonctionnement continu) mais aussi de leurs avantages au regard des objectifs du développement durable et de la chimie verte (séparation à température ambiante et sans ajout de réactif, modularité et compacité des installations).

Parallèlement au développement de nouvelles applications, des recherches de plus en plus poussées sont également menées pour créer des membranes plus performantes ou plus spécifiques, mieux comprendre leur fonctionnement, développer des procédés membranaires hybrides et prévoir l'évolution de leurs performances au cours de la filtration. Ce travail de thèse porte sur l'étude de l'utilisation de polymères biosourcés dans le procédé hybride d'ultrafiltration assistée par polymère et sur la prédiction de l'évolution des performances de membranes de nanofiltration au cours de la filtration de solutions ioniques.

Les eaux usées industrielles, en particulier celles renfermant des ions métalliques représentent depuis une vingtaine d'années une préoccupation environnementale majeure à cause de la toxicité de certains ions présents dans ces effluents. En effet, ces industries (métallurgie et hydrométallurgie, traitements de surface, industries automobile et mécanique, industries minières...) rejettent des volumes d'effluents polycontaminés de plus en plus importants. Afin de respecter la législation en vigueur, ces eaux usées sont décontaminées généralement par un traitement physico-chimique. Cependant, elles contiennent encore une charge polluante qui se retrouve dans l'environnement. La rigueur croissante des législations sur le rejet des ions métalliques oblige les industriels à mettre en place des techniques de décontamination de plus en plus spécifiques et efficaces pour tendre vers le zéro rejet pollution. De plus, dans le cadre du développement durable et de la gestion améliorée de l'eau, ces techniques doivent permettre la réutilisation des eaux traitées et offrir également des possibilités de recyclage et de récupération des ions métalliques.

Les procédés conventionnels de traitement des effluents renfermant des ions métalliques tels que la précipitation/décantation, l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ions... ne permettent pas toujours de satisfaire pleinement les exigences réglementaires. Le couplage de

procédés telle que l'ultrafiltration assistée par polymère constitue alors une alternative possible aux approches conventionnelles utilisées par les industriels.

Lorsque les solutés cibles sont petits et/ou chargés, l'osmose inverse ou la nanofiltration sont des techniques particulièrement efficaces pour traiter des fluides renfermant de tels solutés. L'osmose inverse est généralement utilisée lorsqu'une rétention totale des ions est souhaitée tandis que la nanofiltration est plutôt dédiée à la déionisation partielle des eaux. Toutefois, ces procédés exigent de travailler à des pressions élevées (30 à 80 bars pour l'osmose inverse et 10 à 30 bars pour la nanofiltration) pour obtenir une bonne productivité, c'est-à-dire un flux de perméation élevé, ce qui entraîne un coût de fonctionnement plus important. L'ultrafiltration ne nécessite pas, quant à elle, d'opérer à des pressions aussi élevées (1 à 5 bars) et sa productivité reste supérieure à celle de la nanofiltration et l'osmose inverse. Cependant, les performances de rétention des petits solutés sont nettement diminuées dues à la présence de pores plus gros dans les membranes d'ultrafiltration. En effet, ces dernières possèdent des pores dont la taille est comprise entre ~2 et 100 nm. Toutefois, son domaine d'utilisation peut être élargi du côté des solutés dont la taille est inférieure à celle des pores de la membrane grâce à des prétraitements tels que la complexation ou la micellisation. Ce traitement préliminaire vise à augmenter la taille effective des ions et à améliorer ainsi leur rétention par effet stérique. Cette étape est généralement mise en œuvre par ajout de polymères ou de macrocycles synthétiques à la solution ionique à traiter. En effet, l'examen de la littérature montre que beaucoup moins de travaux ont été consacrés à l'étude des potentialités de polymères naturels ou biosourcés. D'autre part, les études sur l'ultrafiltration assistée par polymère ont majoritairement concerné les polluants cationiques.

Dans ce travail, le potentiel de deux polymères biosourcés – le chitosane et la carboxyméthylcellulose – a été exploré sur des solutions synthétiques de nickel et une eau de rejet industrielle issue du traitement de surface. Le chitosane présente l'avantage de posséder une multitude de propriétés physico-chimiques et biologiques (non-toxicité, biocompatibilité, biodégradabilité, bioactivité, propriétés polyélectrolytes, excellente capacité à réagir avec d'autres substances, réactivité chimique...), d'être une substance bon marché et écologiquement intéressante. La carboxyméthylcellulose est utilisée comme résine échangeuse de cations en chromatographie à échange d'ions. Toutefois, ses performances en ultrafiltration assistée par polymère ont été très peu étudiées. Une autre étude a porté sur l'utilisation du chitosane pour traiter des solutions contenant des oxyanions du sélénium (IV) et (VI). Les membranes choisies pour mener ces études sont les membranes organiques d'ultrafiltration

Desal GH et Desal GK (GE Water & Process Technologies (Trevose, Etats Unis) ainsi que la membrane céramique d'ultrafiltration Ceram 60 (TAMI Industries, France).

Parmi les quatre procédés baromembranaires, la nanofiltration est la plus récente. Afin de mieux comprendre les mécanismes de transfert à l'échelle nanométrique et ainsi accroître son champ d'applications, de nombreux modèles de transport ont été développés au cours des vingt dernières années. La plupart d'entre eux reposent sur l'équation étendue de Nernst-Planck modifiée pour décrire le transport et une équation de partage aux interfaces membrane/solution externe prenant en compte les effets stérique, électrique et diélectrique résultant des différences de constante diélectrique entre l'eau externe, l'eau dans les nanopores et le matériau membranaire. Ces modèles ont permis d'approfondir les connaissances sur les phénomènes de transfert à l'échelle nanométrique et de rendre compte de certains résultats expérimentaux. Toutefois, tous ne sont utilisables qu'en mode de recyclage complet, c'est-à-dire lorsque les concentrations dans la solution à traiter restent constantes. Toutefois, la nanofiltration d'effluents réels est mise en œuvre soit en mode concentration, soit en mode diafiltration, pour lesquels le flux de perméat est collecté. Dans ces conditions, les concentrations évoluent progressivement au cours de la filtration et les modèles classiques ne parviennent pas à prédire les performances. Dans ce travail, une amélioration du modèle classique de transport qui considère à la fois les variations de volume et de concentration au cours du temps, est proposée. Ce modèle dynamique a été utilisé pour prédire l'évolution des volumes et des concentrations dans les flux de perméat et de rétentat lors de la filtration de solutions salines renfermant un seul sel. Les prédictions théoriques ont ensuite été comparées aux résultats expérimentaux obtenus avec la membrane organique de nanofiltration AFC 40 (PCI Membrane Systems Ltd, Basingtoke, Royaume Uni) et des solutions de NaCl, MgCl₂ et Na₂SO₄.

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

Le chapitre 1 donne des généralités sur les procédés de filtration baromembranaires ainsi qu'une description des interfaces membranaires et du transport en nanofiltration. Ce chapitre se termine par la présentation du modèle de transport dynamique utilisé au cours de ce travail.

Le chapitre 2 est consacré à une étude bibliographique sur l'ultrafiltration assistée par polymère. On y trouve le principe du procédé, les principaux polymères utilisés, une revue

bibliographique centrée sur l'utilisation du chitosane ainsi que les mécanismes de l'ultrafiltration assistée par polymère.

Le chapitre 3 passe en revue les différents matériels utilisés dans ce travail et décrit les conditions expérimentales de filtration, d'analyse des solutions et de caractérisation de la charge de surface.

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

Chapitre 1
GENERALITES SUR LES PROCEDES DE
FILTRATION BAROMEMBRANAIRES

Ce chapitre bibliographique comprend deux parties.

La *première* est consacrée aux procédés baromembranaires en phase liquide et aux différents matériaux membranaires. Plus précisément, on y trouve les caractéristiques des procédés baromembranaires et quelques applications, les différents modes de fonctionnement, les paramètres de fonctionnement et les phénomènes limitant le transfert de matière.

La *deuxième partie* porte sur la description des interfaces membranaires et du transport. Plus précisément, la notion de charge de surface et la technique électrocinétique permettant de la quantifier y sont tout d'abord présentées. Puis, le modèle classique de transport dans des membranes nanoporeuses et le modèle de transport dynamique utilisé dans ce travail y sont détaillés.

1. Procédés et membranes

1.1 Procédés baromembranaires

Les procédés baromembranaires constituent une classe de techniques séparatives pour lesquelles une différence de pression hydrostatique est appliquée pour générer un transfert sélectif d'espèces chimiques à travers une membrane synthétique. Les procédés baromembranaires permettant la séparation en phase liquide sont au nombre de quatre : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Ils se différencient par la taille de pore des membranes, la taille des espèces à retenir et les pressions mises en jeu (Figure 1.1). La taille des pores d'une membrane est généralement indiquée indirectement par les fabricants de membranes à travers son seuil de coupure (MWCO) qui est généralement exprimé en Dalton ($1 \text{ Da} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$). Le MWCO d'une membrane désigne la masse molaire du plus petit composé qui sera retenu à au moins 90%. Cependant, il n'y a pas de normalisation pour déterminer cette grandeur. Aussi, les fabricants peuvent utiliser des solutés ayant des propriétés physiques très différentes. De plus, les mesures de rétention peuvent également être effectuées dans des conditions de fonctionnement très différentes [Mehta et Zydney, 2005 ; Aimar et Meireles, 2010]. Il en résulte que des membranes ayant des MWCOs proches peuvent avoir des performances très différentes et à l'inverse, des membranes avec des MWCOs relativement éloignés peuvent présenter des performances similaires.

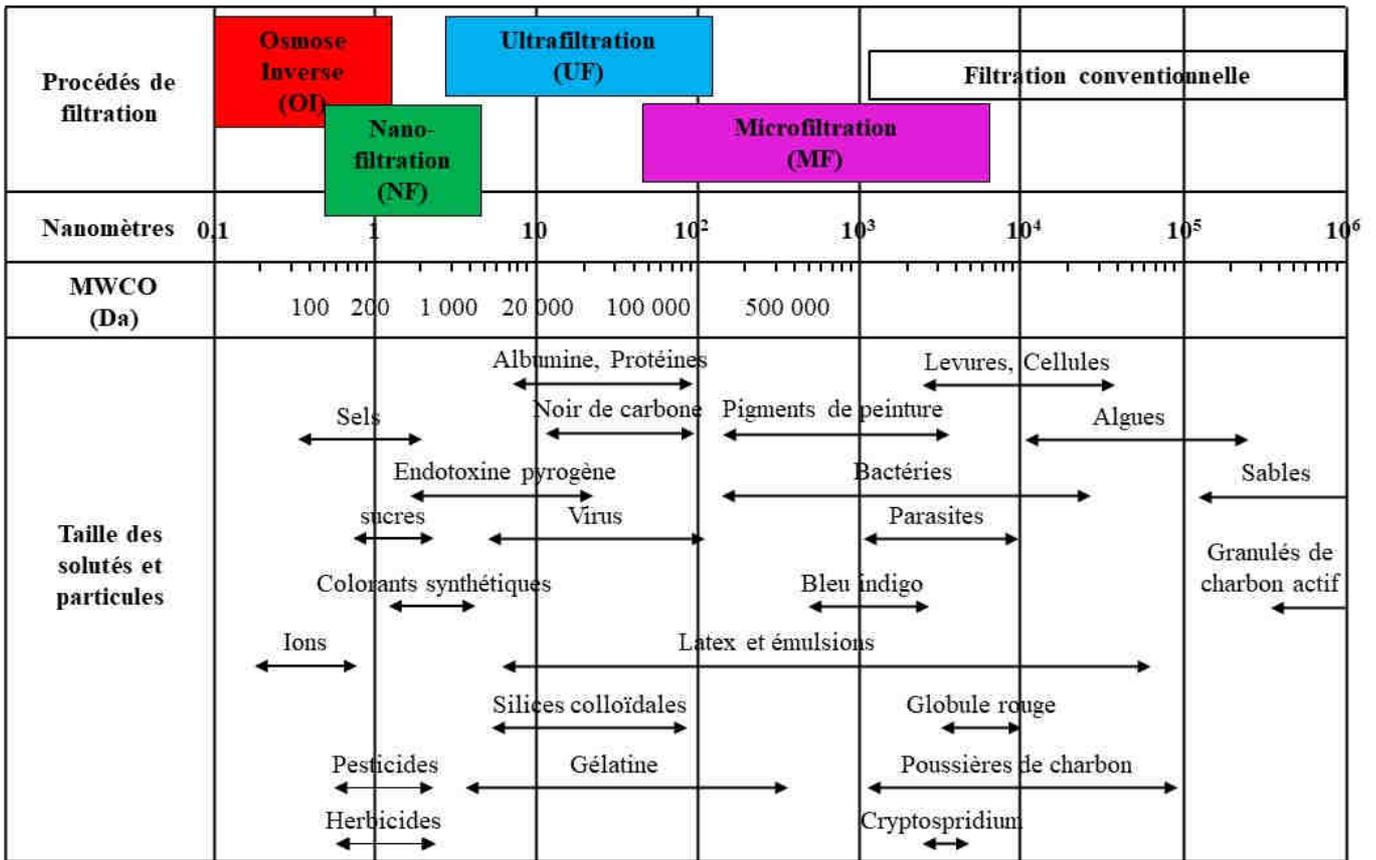


Figure 1.1 : Classification des procédés baromembranaires en phase liquide en fonction de la taille de pore des membranes et du type de solutés cibles.

1.1.1 Microfiltration

La microfiltration (MF) permet de séparer des particules et des microorganismes en appliquant de faibles différences de pression transmembranaire comprises généralement entre 0,1 et 3 bars. Elle utilise des membranes dont la taille moyenne des pores est de l'ordre du micromètre. La séparation est régie principalement par des effets stériques liés aux tailles relatives des pores et des solutés. La taille des différents solutés d'un mélange constitue donc le critère de sélectivité d'une membrane de MF. La MF est la technique de séparation membranaire la plus utilisée actuellement à l'échelle industrielle (soit en étape finale soit en prétraitement). Elle est largement utilisée dans l'industrie alimentaire et laitière ainsi qu'en biotechnologie (par exemple pour la séparation cellulaire du bouillon de fermentation). La filtration de solutions protéiques (par exemple, pour l'élimination de virus ou d'ADN) dans l'industrie pharmaceutique [Higuchi et coll., 2004] et le traitement sanguin pour la séparation du plasma sont également d'autres exemples d'applications de la MF [Jaffrin et coll., 1995]. Elle peut également combiner la clarification, la stabilisation et la filtration stérile en une seule opération continue [Lüdemann, 1987 ; Trägårdh, 1995]. La MF est également utilisée dans les

bioréacteurs à membranes [McAdam et Judd, 2006 ; Lobos et coll., 2006]. Ce procédé permet de supprimer l'étape de décantation des boues utilisée dans le procédé classique de traitement des eaux par boue activée, la séparation biomasse – eau traitée se faisant à l'aide d'une membrane de MF.

1.1.2 Ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) permet de retenir des espèces dont la taille est comprise entre ~2 et 100 nm (virus, protéines, peptides...). Les pores des membranes d'UF (3-300 kDa) étant plus petits que ceux des membranes de MF, l'UF nécessite l'application de pressions transmembranaires plus importantes, comprises en général entre 3 et 10 bars. La sélectivité d'une membrane d'UF vis-à-vis d'un mélange de constituants est contrôlée par des effets stériques mais aussi par des effets électriques dans le cas des solutés chargés. En effet, la plupart des matériaux membranaires sont chargés, l'origine de cette charge électrique étant une ionisation des groupes fonctionnels situés à la surface de la membrane et/ou une adsorption d'espèces chargés sur la surface. Des interactions électrostatiques attractives ou répulsives peuvent donc exister entre la membrane chargée et les espèces chargées présentes en solution. A titre d'exemple, il a été montré que la transmission des protéines peut être considérablement réduite dans des conditions où la membrane et la protéine ont une charge similaire en raison de la répulsion électrostatique [Rabiller-Baudry et coll., 2000 ; Burns et Zydney, 2001 ; Rohani et Zydney, 2010]. Les principales applications industrielles de l'UF sont le traitement de bains de peinture par électrophorèse [Aptel et coll., 2002], de bains de dégraissage (élimination des matières en suspensions (MES) et d'huile émulsifiée) [Li et coll., 2006], la standardisation protéique du lait [Nyström et coll., 1998], la concentration des protéines du lactosérum [Glover, 1985] et les bioréacteurs à membranes. L'utilisation de membranes d'UF à la place de membranes de MF dans les bioréacteurs à membranes réduirait le colmatage [Albasi et coll., 2002]. La récupération de cations métalliques par ultrafiltration assistée par polymère constitue également une autre application de l'UF. Toutefois, ce procédé n'est pas encore appliqué à l'échelle industrielle.

1.1.3 Nanofiltration

La nanofiltration utilise des membranes dont la taille de pore est de l'ordre du nanomètre (~0,5-2 nm ; MWCO : 100-1000 Da). Elle permet de retenir des espèces de taille inférieure à

~2 nm (sucres, colorants, sels...). Elle présente la particularité d'avoir une forte sélectivité entre les ions mono- et multivalents [Schaep et coll., 1998 ; Mehiguene et coll., 2000]. Ceci provient du fait que les membranes de NF sont pour la plupart chargées car élaborées à partir de matériaux possédant des groupes fonctionnels ionisables en surface. Les dimensions nanométriques des pores des membranes de NF fait que leur sélectivité est également régie par des phénomènes d'exclusion diélectrique, dus aux différences de constante diélectrique entre la solution dans les nanopores, le matériau membranaire et la solution externe. Les principales applications industrielles de la NF la production d'eau potable [Gaid et coll., 1998 ; Cyna et coll., 2002 ; Diawara et coll., 2003], la déminéralisation du lactosérum [Guizard, 2000], le traitement des eaux de blanchiment de la pâte à papier (contenant des dérivés organiques halogénés) [Guizard, 2000], le recyclage des eaux de lavage dans l'industrie des traitements de surface [Frenzel et coll., 2006], la concentration d'antibiotiques [Zhang et coll., 2000] et l'élimination de pesticides et d'herbicides [Kiso et coll., 2000].

1.1.3 Osmose Inverse

L'osmose inverse (OI) a été le premier procédé membranaire à être utilisé à l'échelle industrielle dans les années 60 [Baker et coll., 1997]. A la différence de la MF et de l'UF, l'OI utilise des membranes denses (non poreuses). La séparation des espèces ne se fait donc plus sur la base de leur taille mais plutôt en fonction de leur affinité vis-à-vis du matériau membranaire. Le transfert de matière en OI est généralement décrit par le modèle de dissolution – diffusion [Brun, 1989]. Celui-ci considère que la transmission d'un soluté à travers une membrane d'OI résulte d'un processus dans lequel le soluté se solubilise dans la phase membranaire puis diffuse à travers celle-ci pour rejoindre le compartiment perméat.

L'OI permet de filtrer des solutions contenant des espèces de très faible masse molaire et est généralement utilisée lorsqu'une rétention totale des solutés est souhaitée. Toutefois, les fortes pressions transmembranaires habituellement appliquée en OI entraînent un coût énergétique élevé. Par conséquent, les membranes d'OI présentant un plus faible rejet des solutés mais une plus grande perméabilité à l'eau offrent un réel intérêt. Ces membranes d'OI à basse pression sont appliquées à la déminéralisation partielle des eaux saumâtres [Gabelich et coll., 2011]. Dans la seconde moitié des années 1980, l'intérêt pour l'OI basse pression s'est véritablement établi, en particulier pour l'adoucissement de l'eau [Rahardianto et al., 2007]. Les principales applications industrielles de l'OI sont les suivantes : le dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres [Jaluta et coll., 1998 ; Glueckstern et Priel, 1998], la production d'eau

ultrapure (industrie électronique, pharmaceutique...) [Zhang et Shong, 1998], l'élimination de pesticides et d'herbicides [Ben-David, 2006], la concentration d'antibiotiques [Zhang J., 2006].

1.2 Membranes et fonctionnement

1.2.1 Différents types de membranes de filtration

a) Nature chimique

Les membranes utilisées dans les procédés baromembranaires peuvent être de nature organique ou minérale.

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 caractéristiques de ces matériaux membranaires (en termes de tenue en pH, température maximale d'utilisation, résistance chimique et résistance au chlore) ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients sont rassemblés dans le tableau 1.1. D'une manière générale, les principaux avantages de ces membranes sont leur coût de fabrication encore très inférieur à celui des membranes minérales, leur simplicité de mise en œuvre et leur disponibilité dans toutes les tailles de pore (de la MF à l'OI). Elles représentent plus de 80% du marché des membranes.

	AC	PA et PI	PSU et PES	PVDF
Gamme de pH	3 - 7	2 - 11	1 - 13	1 - 13
Température maximale (°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)	Sensible aux agents chlorés	Sensible au colmatage	Sensible au colmatage
----------------------	---	--------------------------------	--------------------------	--------------------------

Tableau 1.1 : Caractéristiques des principaux matériaux membranaires organiques [Maurel, 1988 ; Remigy et Desclaux, 2007 ; Fievet et Crini, 2009].

Les membranes minérales (ou inorganiques) de commercialisation plus tardive que les membranes organiques, sont constituées principalement de matériaux céramiques tels que le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'alumine α ... (Tableau 1.2). Leur plus grande résistance mécanique, chimique et thermique comparativement à leurs concurrentes organiques justifie leur utilisation dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique (milieux très acides ou très basiques, solvant organiques, présence d'oxydants...), ce qui permet le développement de nouvelles applications dans la séparation membranaire. A la différence des membranes organiques, elles ne couvrent que la MF et l'UF, et ne sont pas disponibles sous-forme de membranes spiralées et de fibres creuses. Elles restent à ce jour beaucoup moins utilisées que leurs homologues organiques en raison de leur coût de production plus élevée (facteur d'environ 10).

	TiO₂	ZrO₂	Al₂O₃α
Gamme de pH	0-14		
Température maximale (°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 1.2 : Caractéristiques des principaux matériaux céramiques [Hsieh, 1996 ; Dorfman et Adams, 1973].

b) Structures

La structure des membranes permet de distinguer deux grands types de membranes (Figure 1.2) :

- les membranes **isotropes ou symétriques** pour lesquelles la structure est homogène sur toute leur épaisseur. Les deux faces de la membrane sont parfaitement indiscernables. Etant donné que la résistance au transfert de matière est déterminée par l'épaisseur totale de la membrane, il s'avère nécessaire de diminuer l'épaisseur de ces membranes autant que possible afin d'augmenter le flux de perméation.

- les membranes **anisotropes ou asymétriques** dont la structure est hétérogène sur leur épaisseur. La porosité varie progressivement d'une face à l'autre. Elles peuvent être constituées d'un matériau unique ou de plusieurs couches de nature chimique différente (membranes dites TFC pour « Thin-Film composite membranes »).

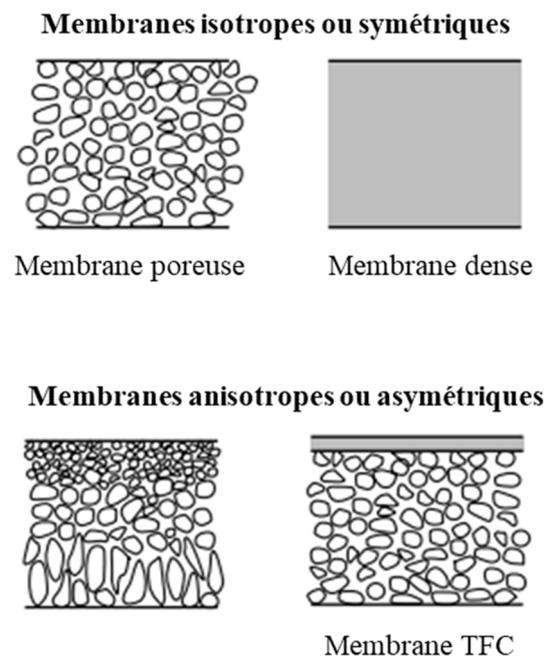


Figure 1.2 : Représentation schématique des différentes structures de membrane.

Hormis les membranes de MF qui peuvent être composées d'une seule couche, les membranes d'UF, de NF et d'OI sont constituées de plusieurs couches (Figure 1.3). On distingue :

- une couche épaisse macroporeuse qui assure la résistance mécanique de l'ensemble
- une couche très fine (appelée couche active ou peau) dont l'épaisseur représente moins de 0,1% de l'épaisseur totale de la membrane. Ainsi, cette épaisseur est de quelques dizaines à

quelques centaines de nanomètres dans le cas des membranes organiques alors que l'épaisseur de la couche support est de 100 à 200 micromètres. Dans le cas des membranes céramiques, la couche active a une épaisseur de quelques micromètres alors que l'épaisseur de la couche support est de 1 à 2 millimètres. Le rôle de la couche active est de régir la sélectivité et la perméabilité hydraulique de la membrane. Cette couche peut être poreuse ou dense selon l'application envisagée.

- une ou plusieurs couches intermédiaires pour éviter que la couche active ne pénètre à l'intérieur de la couche support

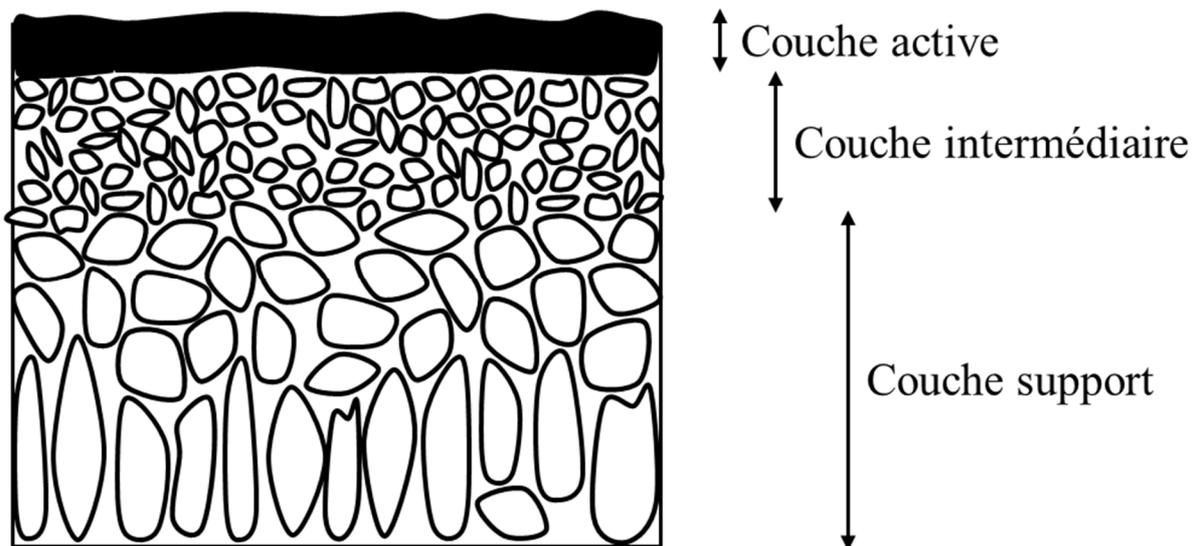


Figure 1.3 : Représentation schématique d'une membrane asymétrique.

c) Géométries

Les membranes peuvent également se présenter sous différentes géométries. Etant donné qu'elles sont assemblées dans des modules, la géométrie des membranes et des modules sont confondues. Quatre grands types de module sont commercialisés :

- le module tubulaire ;
- le module à fibres creuses ;
- le module plan ;
- le module spiralé

Le module tubulaire

Un module tubulaire est constitué de plusieurs membranes de géométrie tubulaire assemblées en parallèle dont la couche active est généralement en face interne du support poreux. Le diamètre intérieur des membranes varie de quelques millimètres à 2-3 cm [Mafart

et Béliard, 1992]. Elles peuvent être de géométrie mono- ou multi-canal. Le fluide à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes (Figure 1.4) [S1]. L'écoulement à l'intérieur des tubes est turbulent, voire très turbulent [Aptel et Buckley, 1996]. A cause de la taille des canaux, cette configuration conduit à une dépense énergétique plus importante que dans les autres configurations [S2]. En revanche, ce module présente l'avantage d'être très facilement démontable et facile à nettoyer. Il permet également une vitesse de circulation élevée du fluide à traiter, d'où un balayage de la surface efficace et la limitation de formation de dépôt [Mafart et Béliard, 1992].

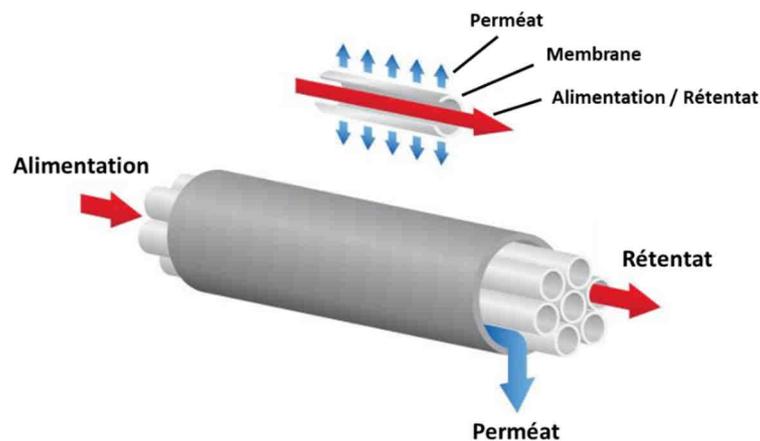


Figure 1.4 : Module tubulaire [S1]

Le module à fibres creuses

Les fibres creuses sont des membranes se présentant sous la forme de tubes très fins de diamètre intérieur compris entre 0,05 et 1 mm environ. Elles sont assemblées en parallèle suivant deux configurations (Figure 1.5) :

- la configuration interne-externe (schéma a) : comme pour les modules tubulaires, le liquide à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres. Il y a un écoulement tangentiel canalisé à l'intérieur des fibres ;

- la configuration externe-interne (schéma b) : le fluide circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré, par succion, à l'intérieur des fibres. L'écoulement entre les fibres est libre.

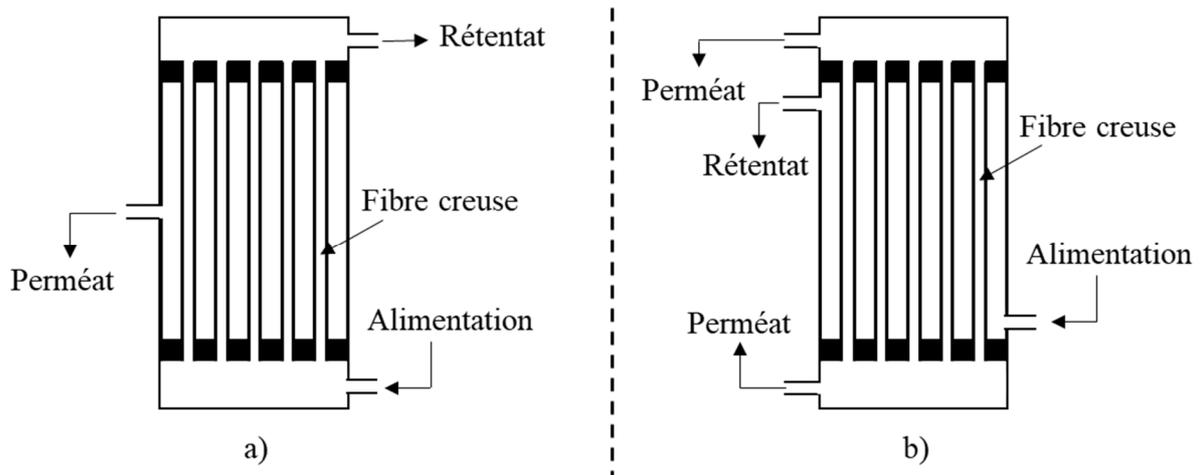


Figure 1.5 : Représentation schématique de modules à fibres creuses.

Dans les deux configurations, les fibres creuses sont assemblées en faisceaux et leurs extrémités sont noyées dans des bouchons de colle qui isolent le perméat du fluide à traiter [Buisson et coll., 1998]. Ces modules permettent d'obtenir de très grandes surfaces de membranes pour un faible encombrement. Ils sont adaptés au traitement des fluides peu visqueux. Les fibres peuvent supporter des rétrolavages.

Le module plan

Le module plan est dérivé de la technologie des filtres-presses. Il est constitué de membranes planes (sous forme de feuilles ou de plaques) empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires pour assurer la circulation des fluides. Un motif élémentaire comprend, sur une épaisseur de quelques millimètres, un espaceur côté alimentation, une membrane, un espaceur côté perméat et à nouveau une membrane. Le fluide à traiter arrive au niveau de l'espaceur de l'alimentation. Sous l'effet de la pression, une partie du liquide traverse la membrane (le perméat) et est récupérée dans l'espaceur perméat. Le liquide n'ayant pas traversé la membrane ressort quant à lui au niveau de l'espaceur d'alimentation (Figure 1.6).

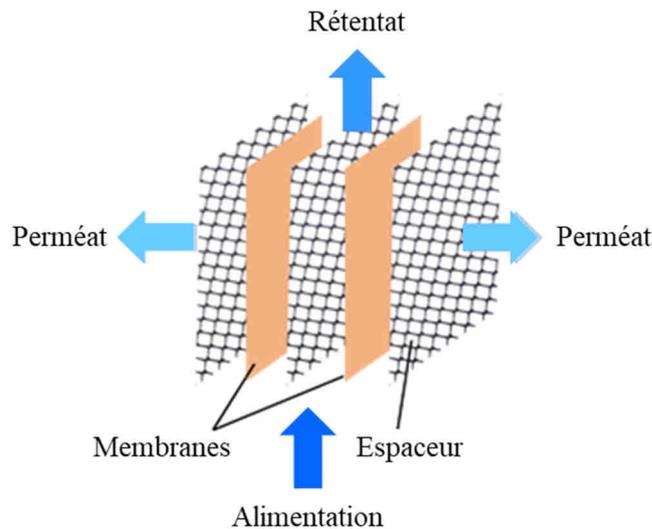


Figure 1.6 : Représentation schématique d'un module plan.

Les modules plans présentent un rapport surface/volume très favorable et sont relativement peu encombrants. Ils permettent un démontage rapide. En cas de défaut d'une membrane ; il est aisé d'isoler un élément du module sans affecter la marche du pilote.

Le module spiralé

Dans le module spiralé, une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le perméat (Figure 1.7). Comme le module plan, le module spiralé comprend également un espaceur côté alimentation et un espaceur côté perméat, les deux étant enroulés en spirale autour du tube poreux central. On obtient ainsi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que le fluide à traiter circule axialement dans les canaux.

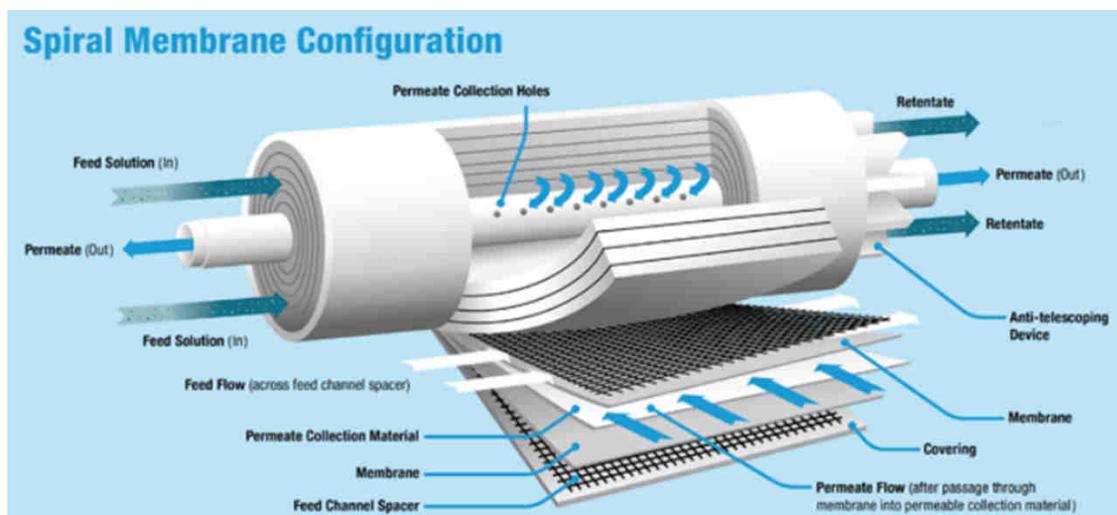


Figure 1.7 : Représentation schématique d'un module spiralé [S3].

Le tableau 1.3 compare les performances des quatre géométries de membrane en fonction de différents critères.

		Géométries de membranes			
		Tubulaire	Fibre creuse	Plane	Spiralée
Critères	Compacité	- -	+++	+	++
	Coût du module	-	+++	+	+++
	Coût énergétique	- -	+++	++	-
	Facilité de nettoyage in situ	+++	++	+	---
	Résistance mécanique	+++	+	--	-
	Niveau de prétraitement nécessaire	+++	- (mode interne) +++ (mode externe)	+	-

Tableau 1.3 : Avantages et inconvénients des quatre géométries de membranes en fonction de différents critères (+ : avantageux ; - : désavantageux) [Mafart et Béliard, 1992 ; Aptel et coll., 2002].

1.2.2 Modes de fonctionnement

a) Filtrations frontale et tangentielle

Les procédés baromembranaires peuvent fonctionner selon deux modes : le mode frontal ou le mode tangentiel (Figure 1.8).

Dans le mode frontal, le fluide à traiter arrive perpendiculairement à la surface de la membrane et doit la traverser. Les espèces retenues par la membrane s'accumulent côté rétentat, ce qui provoque une diminution assez rapide du flux de perméation par colmatage ou polarisation de concentration. Ce mode de filtration est utilisé dans le cas de solutions peu concentrées et peu colmatantes (potabilisation de l'eau par exemple).

Dans le mode tangentiel (ou cross-flow), le liquide à traiter circule parallèlement à la surface de la membrane. Une partie traverse la membrane (le perméat) et l'autre partie (le rétentat) est évacuée du module. Dans ce mode, la membrane se colmate beaucoup moins vite qu'en mode frontal grâce au cisaillement induit par l'écoulement tangentiel du liquide à la surface de la membrane. Ce mode, utilisé dans les 4 procédés baromembranaires, est le mode de fonctionnement privilégié à l'échelle industrielle. Il est cependant plus coûteux en énergie que le mode frontal.

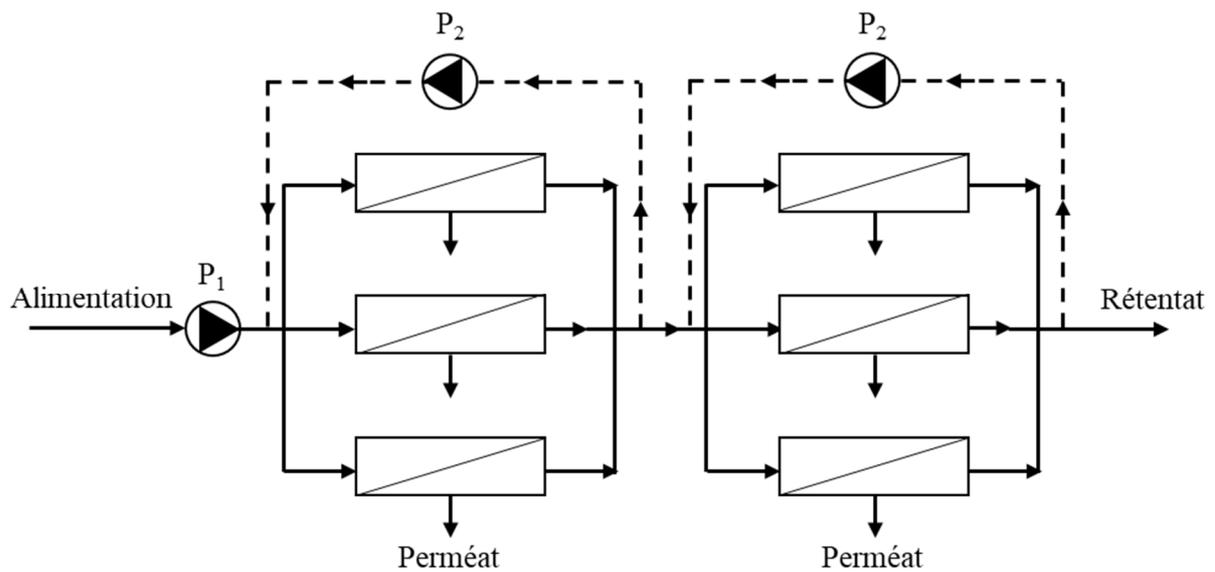


Figure 1.9 : Fonctionnement continu avec ou sans boucle de recirculation. P_1 : pompe de gavage assurant la mise en pression du fluide ; P_2 : pompe de circulation assurant une vitesse de circulation élevée.

Dans un **fonctionnement discontinu (ou batch)**, l'installation fonctionne en circuit fermé : la même cuve sert à la fois à l'alimentation du module et à la récupération du rétentat (Figure 1.10). La filtration est arrêtée lorsque le rétentat a atteint le facteur de réduction volumique fixé dans le cahier des charges. Ce type de fonctionnement présente l'inconvénient d'imposer un temps de séjour du produit à traiter dans le module très long. De plus, dans cette configuration, la pompe doit assurer à la fois une pression de travail suffisante et une vitesse de circulation élevée (afin de limiter les phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage) ce qui se traduit par une consommation énergétique élevée [Aptel et coll., 2002]). Aussi, lorsque les volumes à traiter sont importants, l'installation est équipée d'une boucle de recirculation sur laquelle se trouve une deuxième pompe (P_2) qui permet d'imposer une vitesse de circulation suffisamment élevée. Cette boucle de recirculation permet de récupérer une partie de l'énergie de pompage.

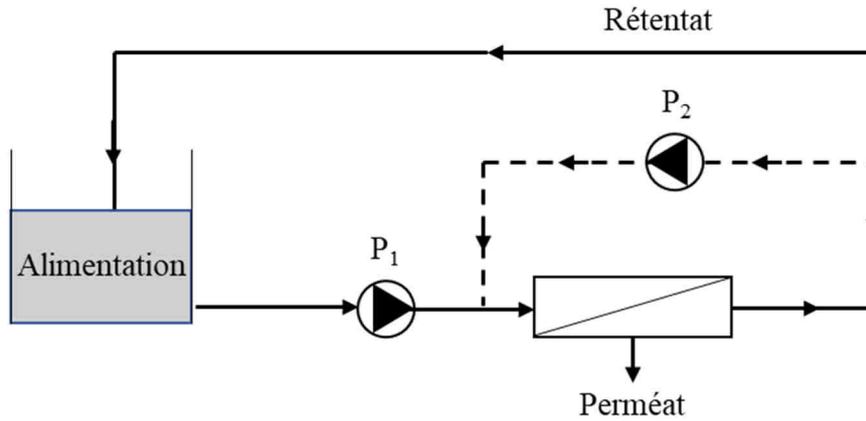


Figure 1.10 : Fonctionnement discontinu (ou batch) avec ou sans boucle de recirculation. P_1 : pompe de gavage assurant la mise en pression du fluide ; P_2 : pompe de circulation assurant une vitesse de circulation élevée.

c) Dialfiltration, concentration

La **diafiltration** est une opération qui consiste, au cours d'une séparation par membrane, à ajouter de l'eau pure ou une solution appropriée au rétentat, lequel est retraité dans le module de filtration, afin de mieux éliminer les petites molécules qu'il contient (Figure 1.11). Cette opération est utilisée principalement dans le cas où l'on souhaite obtenir un rétentat purifié, exempt de petites molécules telles que des sels et des sucres, lesquelles sont éliminées dans le perméat.

En mode discontinu et en fixant un débit de diafiltration égal au débit de perméat, la concentration en espèces retenues reste constante dans le rétentat de diafiltration au cours du temps alors que la concentration en espèces transmises diminue. On obtient ainsi progressivement une purification des espèces retenues.

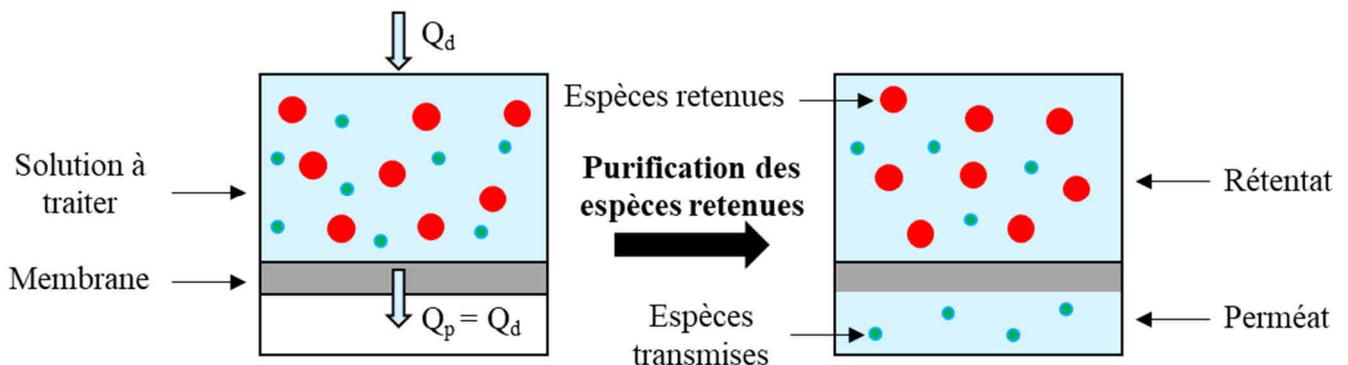


Figure 1.11 : Principe de la diafiltration. Q_d : débit de diafiltration ; Q_p : débit de perméat.

Si la solution à traiter est filtrée sans rajout d'eau pure ou de solution appropriée ($Q_d = 0$), le rétentat va progressivement s'enrichir en espèces retenues (Figure 1.12). On procède alors à une concentration des espèces retenues.

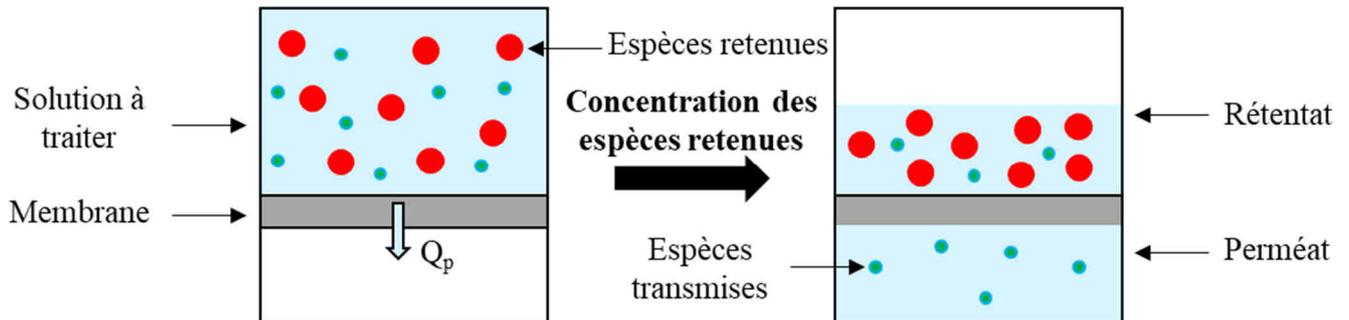


Figure 1.12 : Principe de l'opération de concentration. Q_p : débit de perméat.

1.3 Grandeurs et phénomènes

1.3.1 Grandeurs caractéristiques

Les principales grandeurs caractéristiques du fonctionnement d'un procédé de filtration membranaire sont rassemblées dans le tableau 1.4.

Grandeurs caractéristiques	Définitions	Relations
Différence de pression transmembranaire ΔP	Différence entre les pressions exercées de part et d'autre de la membrane. Elle représente la force motrice permettant la séparation.	$\Delta P = \frac{P_{alim} + P_{ret}}{2} - P_{perm} \quad (1.1)$ <p> P_{alim} : Pression de l'alimentation. P_{ret} : Pression du rétentat. P_{perm} : Pression du perméat. </p>
Débit volumique de perméation Q_v	Volume de liquide traversant la membrane (V_{perm}) par unité de temps.	$Q_v = \frac{V_{perm}}{\Delta t} \quad (1.2)$ <p>Δt : Durée de filtration.</p>
Flux volumique de perméation (ou densité de flux de perméation) J_v	Volume de liquide traversant la membrane (V_{perm}) par unité de surface et par unité de temps. Ce paramètre représente la productivité du procédé.	$J_v = \frac{V_{perm}}{A \Delta t} \quad (1.3)$ <p>A : Surface de la membrane.</p>
Perméabilité hydraulique L_p	Flux volumique de perméation par unité de pression. Ce paramètre	$L_p = \frac{J_v}{(\Delta P - \sigma \Delta \pi)} \quad (1.4)$

	caractérise l'aptitude de la membrane à se laisser traverser par un fluide.	$\Delta\pi$: Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. σ : Coefficient de réflexion compris entre 0 et 1.
Perméabilité à l'eau L_p	Flux volumique de perméation par unité de pression lorsque le fluide filtré est de l'eau pure.	$L_p = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (1.5)$
Vitesse de circulation v_{alim}	Vitesse d'écoulement de la solution d'alimentation sur la surface de la membrane.	$v_{alim} = \frac{Q_{alim}}{S} \quad (1.6)$ Q_{alim} : Débit d'alimentation. S : Section d'entrée.
Taux de rejet observé $R_{i,obs}$	Rapport de la différence de concentration ($c_{i,p} - c_{i,a}$) de l'espèce i dans le perméat ($c_{i,p}$) et la solution d'alimentation ($c_{i,a}$) sur la concentration de l'espèce i dans le perméat ($c_{i,p}$). Un taux de rejet de 0 signifie que l'espèce n'est pas retenue par la membrane alors qu'un taux de rejet de 1 correspond à une espèce totalement retenue par la membrane. Cette grandeur dépend des conditions opératoires. Elle mesure l' efficacité de séparation d'une membrane.	$R_{i,obs} = 1 - \frac{c_{i,a}}{c_{i,p}} \quad (1.7)$
Taux de rejet intrinsèque $R_{i,int}$	Rapport de la différence de concentration ($c_{i,p} - c_{i,m}$) de l'espèce i dans le perméat ($c_{i,p}$) et la solution d'alimentation au voisinage de la surface ($c_{i,m}$) sur la concentration de l'espèce i dans le perméat ($c_{i,p}$). Cette grandeur reflète les performances réelles de rétention d'une membrane vis-à-vis d'un soluté indépendamment des conditions hydrodynamiques de filtration.	$R_{i,int} = 1 - \frac{c_{i,m}}{c_{i,p}} \quad (1.8)$
Facteur de réduction volumique	Pour un fonctionnement discontinu, il s'agit du rapport du volume initial (V_0) de la solution à traiter sur le volume restant à l'instant t (V_t), côté rétentat.	$FRV = \frac{V_0}{V_t} \quad (1.9)$ $FRV = \frac{Q_{alim}}{Q_{ret}} \quad (1.10)$

	<p>Pour un fonctionnement continu, il s'agit du rapport du débit total d'alimentation sur le débit du rétentat.</p> <p>Cette grandeur traduit la diminution du volume d'alimentation sous l'effet de la perméation.</p>	
--	--	--

Tableau 1.4 : Principales grandeurs caractéristiques du fonctionnement d'un procédé de filtration membranaire.

En modélisant une membrane poreuse par un ensemble de pores cylindriques identiques et droits, de rayon (r_p) et de longueur (Δx), la perméabilité à l'eau de la membrane est alors donnée par la loi de Hagen-Poiseuille :

$$J_w = \frac{n \pi r_p^2}{8 \eta \Delta x} \Delta P \quad (1.11)$$

où n désigne le nombre de pores par unité de surface membranaire et η la viscosité dynamique du fluide.

En identifiant les équations (1.11) et (1.5), on obtient l'expression suivante pour la perméabilité à l'eau de la membrane :

$$L_p = \frac{r_p^2 A_k}{8 \eta \Delta x} \quad (1.12)$$

où A_k désigne la porosité de la membrane. Il est à noter que si la viscosité dynamique n'est pas intégrée dans la perméabilité hydraulique, la perméabilité de la membrane ainsi définie peut alors être considérée comme une propriété structurale de la membrane car elle ne dépend pas du fluide filtré, d'où l'utilisation de perméabilité intrinsèque pour la désigner. Elle s'écrit alors :

$$L_p = \frac{r_p^2 A_k}{8 \Delta x} \quad (1.13)$$

1.3.2 Phénomènes limitant le transfert

a) Polarisation de concentration

Description du phénomène

Considérons une solution contenant un soluté moléculaire et une membrane capable de retenir plus ou moins ce soluté. L'application d'une différence de pression de part et d'autre de la membrane va provoquer la perméation du solvant et la rétention plus ou moins importante du soluté. L'accumulation du soluté au voisinage de la surface de la membrane crée un gradient de concentration en amont de la membrane (Figure 1.13). Celui-ci génère un flux de rétrodiffusion (opposé au flux convectif du soluté) de la surface de la membrane vers la solution dans une zone appelée couche limite. Cette augmentation de concentration oppose un effet antagoniste à l'action de la différence de pression. Le flux de perméation résultant est plus faible que celui obtenu pour le solvant pur ou dans le cas d'une agitation parfaite du milieu. On dit que la membrane se polarise. On parle alors de **polarisation primaire**. Ce type de polarisation est entièrement réversible, c'est-à-dire que les molécules accumulées au voisinage de la surface de la membrane se dispersent dans la solution (par diffusion) lorsque le gradient de pression cesse d'être appliqué [Crini et Badot, 2007].

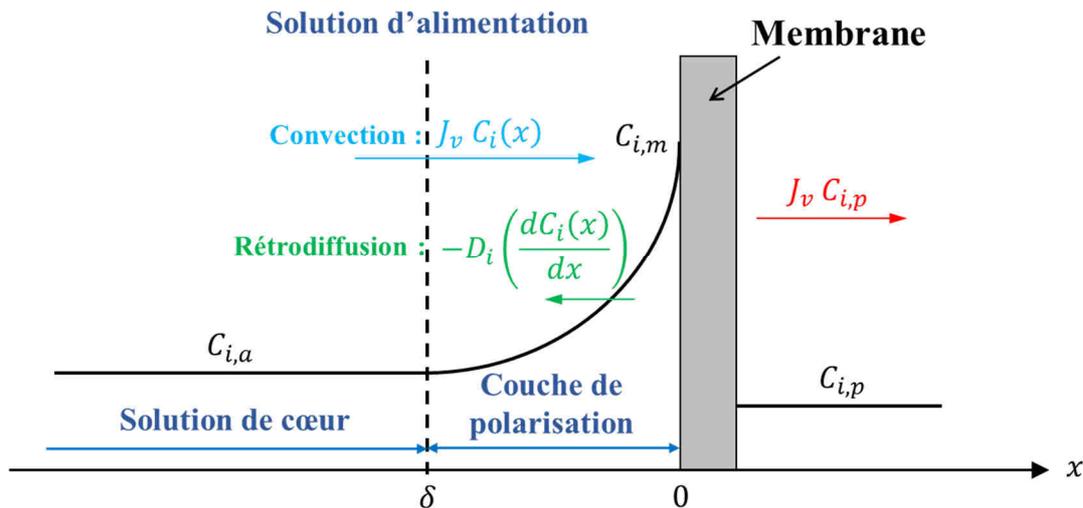


Figure 1.13 : Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration.

L'augmentation de la différence de pression s'accompagne donc d'une augmentation de la concentration du soluté au voisinage de la surface de la membrane jusqu'à atteindre la limite de solubilité du soluté moléculaire. Un gel se forme alors à la surface de la membrane. On parle

dans ce cas de **polarisation secondaire**. Lorsque la couche de gel est formée, la concentration au voisinage de la surface reste constante et le flux de perméation atteint une valeur limite (Figure 1.14). Une augmentation de la pression entraîne un épaissement de la couche de gel qui augmente la résistance hydraulique totale du système. Cette augmentation de la résistance contrebalance l'effet de la pression de sorte que le flux de perméation reste pratiquement constant [Aptel et coll., 2002].

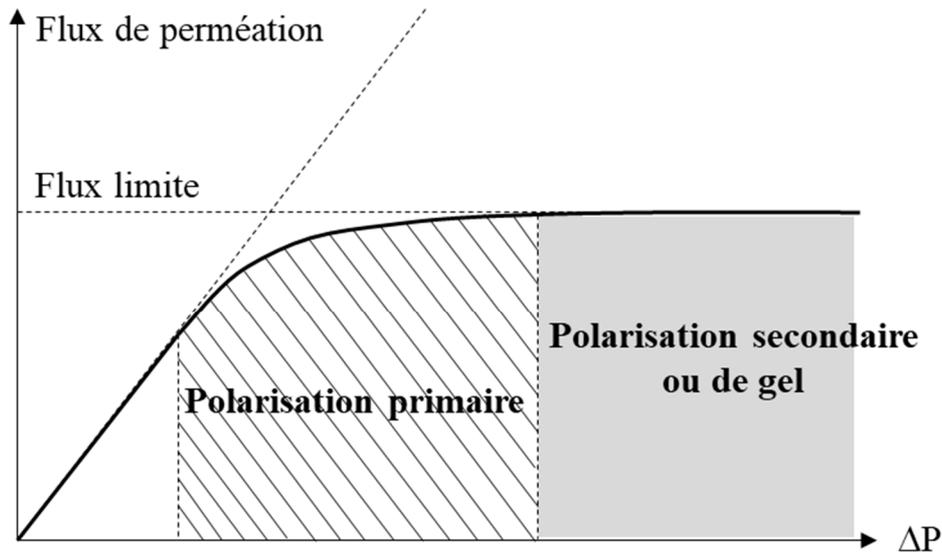


Figure 1.14 : Flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire dans le cas d'une solution contenant une espèce moléculaire retenue par la membrane.

Modèle du film

Le phénomène de polarisation de concentration peut être décrit par la théorie du film [Brites et De Pinho, 1991]. Considérons les différentes grandeurs montrées sur la Figure 1.13.

À l'état stationnaire, le bilan de matière pour une espèce donnée peut s'écrire :

$$J_v C_i(x) - D_i \left(\frac{dC_i(x)}{dx} \right) = J_v C_{i,p} \quad (1.14)$$

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

En considérant les conditions aux limites $C_i(x) = C_{i,m}$ pour $x = 0$ et $C_i(x) = C_{i,a}$ pour $x = \delta$, l'intégration de l'équation (1.14) conduit à la relation suivante :

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_{i,m} - C_{i,p}}{C_{i,a} - C_{i,p}} \right) \quad (1.15)$$

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

$$k = \frac{D_i}{\delta} \quad (1.16)$$

A partir des équations (1.8), (1.15) et (1.16), on peut établir la relation suivante :

$$\frac{C_{i,m}}{C_{i,a}} = \frac{\exp \left(\frac{J_v}{k} \right)}{R_{i,int} + (1 - R_{i,int}) \exp \left(\frac{J_v}{k} \right)} \quad (1.17)$$

Le rapport $\frac{C_{i,m}}{C_{i,a}}$ est appelé module de polarisation de concentration et permet de quantifier ce phénomène. La relation (1.17) montre que le module augmente avec J_v , $R_{i,int}$ et lorsque k diminue (D_i petit). Le phénomène de polarisation de concentration sera donc plus important en UF qu'en OI. En effet, en UF, les solutés concernés diffusent lentement en raison de leur taille importante (macromolécules) et les flux de perméation sont relativement élevés étant donné la taille des pores. A l'inverse, en OI, les solutés concernés diffusent rapidement (petites molécules ou ions) et les flux de perméation sont beaucoup plus faibles (membranes denses).

L'insertion des expressions des taux de rejet observé et intrinsèque (équations **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**7) et 1.8)) dans l'équation (1.15) permet d'établir l'expression suivante :

$$R_{i,obs} = \frac{R_{i,int} \exp \left(-\frac{J_v}{k} \right)}{1 + R_{i,int} \left[\exp \left(-\frac{J_v}{k} \right) - 1 \right]} \quad (1.18)$$

La relation (1.18) montre que le taux de rejet observé est inférieur ou égal au taux de rejet intrinsèque et qu'il chute lorsque l'épaisseur de la couche limite augmente. On constate également qu'à flux de perméation élevé, le taux de rejet observé tend vers 0.

Ainsi, au-delà d'un certain flux de perméation, la polarisation de concentration entraîne une diminution du taux de rejet observé et donc de l'efficacité de la séparation (Figure 1.15). Il est donc crucial d'optimiser les conditions hydrodynamiques de travail (en augmentant par exemple, la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane) de sorte à diminuer au maximum la polarisation de concentration [Porter, 1990].

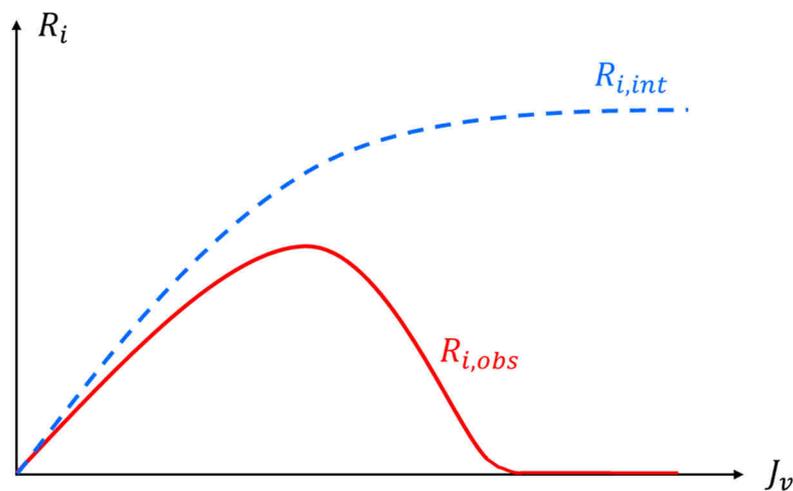


Figure 1.15 : Variation du taux de rejet observé et intrinsèque avec le flux volumique de perméation.

b) Colmatage

On désigne par colmatage un ensemble de phénomènes qui provoquent une diminution du flux de perméation au cours du temps. Ces phénomènes sont au nombre de quatre :

- Formation d'un gâteau. Il s'agit d'un empilement de particules sur la surface externe de la membrane. Ce type de colmatage par dépôt en 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 ou l'injection de bulles d'air au voisinage du gâteau (aération) ;

- Blocage des pores. Il s'agit d'une obstruction des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles. Ce type de colmatage est réversible ou irréversible selon que la taille des particules bloquantes est nettement inférieure ou supérieure à celle des pores.
- L'adsorption. Les solutés moléculaires peuvent s'adsorber au contact de la membrane via des interactions physico-chimiques fortes qui vont conduire à la formation d'une ou de plusieurs couches moléculaires sur la surface externe et/ou interne (surface des pores) de la membrane. Ce type de colmatage est irréversible, c'est-à-dire que sa suppression nécessite un lavage chimique approprié, fonction de la nature de l'espèce adsorbée (organique ou minérale) ;
- Bouchage des pores. Lorsque les espèces sont beaucoup plus petites que les pores, elles vont pouvoir pénétrer à l'intérieur de ceux-ci, s'adsorber à la surface des pores ou interagir avec les espèces déjà adsorbées, et réduire ainsi la taille des pores, voire les boucher complètement. Ce type de colmatage est généralement irréversible.

Le colmatage d'une membrane se traduit par :

- Une diminution du flux de perméation (lorsqu'une pression transmembranaire constante est appliquée) [Belfort et coll., 1994 ; Field, 2010] ou une augmentation de la pression de travail (lorsque l'opération de filtration est menée à flux de perméation constant) au cours de la filtration ;
- Une modification de la sélectivité des transferts à travers la membrane au cours de la filtration.

Le colmatage des membranes constitue le problème majeur des technologies membranaires qu'il est nécessaire de maîtriser afin de maintenir les performances de séparation le plus longtemps possible et réduire le nettoyage des membranes qui diminue leur durée de vie. Le contrôle 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) et/ou (ii) en réalisant séquentiellement des nettoyages physiques (rinçage à l'eau, rétro-lavage).

2. Description des interfaces membranaires et du transport

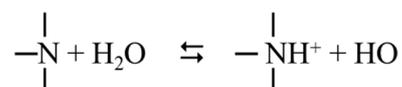
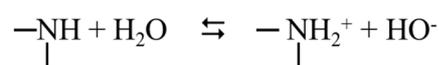
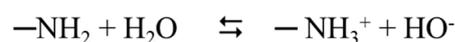
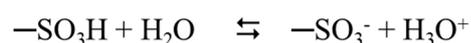
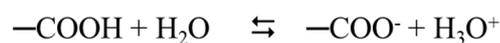
Cette partie présente tout d'abord l'origine de la charge de surface d'une membrane, le modèle de la double couche électrique et la méthode de potentiel/courant d'écoulement. Le modèle classique de transport dans des nanopores puis le modèle de transport dynamique utilisé dans ce travail sont ensuite développés.

2.1 Phénomènes électrocinétiques

Comme nous l'avons vu précédemment, les membranes sont constituées pour la plupart de polymères ou d'oxydes métalliques, ce qui en fait des matériaux diélectriques. Ainsi, leurs propriétés électriques de surface ne peuvent être déterminées par les méthodes électrochimiques classiques utilisées dans le cas des matériaux conducteurs. En revanche, le déplacement du liquide au contact de la membrane permet d'accéder à son potentiel électrique de surface appelé potentiel zêta. Plus exactement, ce potentiel est déterminé à partir de la mesure expérimentale de différentes grandeurs électrocinétiques telles que le potentiel ou le courant d'écoulement. Avant d'aborder ces deux méthodes, il s'avère nécessaire de préciser brièvement l'origine de la charge de surface puis de décrire l'interface membrane-solution afin de définir précisément le potentiel zêta.

2.1.1 Origine de la charge superficielle

Les membranes polymères sont élaborées pour la plupart à partir de matériaux possédant des groupements fonctionnels, essentiellement des acides carboxyliques, des acides sulfoniques ou des amines, qui peuvent s'ioniser ou non en fonction du pH de la solution :



Les membranes céramiques sont constituées d'oxydes métalliques. Leur surface est fortement hydratée et porteuse de charges fixes due au comportement amphotère de leurs sites de surface (fonctions hydroxyles). Les propriétés d'échange du proton dépendent du caractère plus ou moins basique des groupements hydroxylés, et donc de la nature et de l'environnement du cation métallique (Figure 1.16).

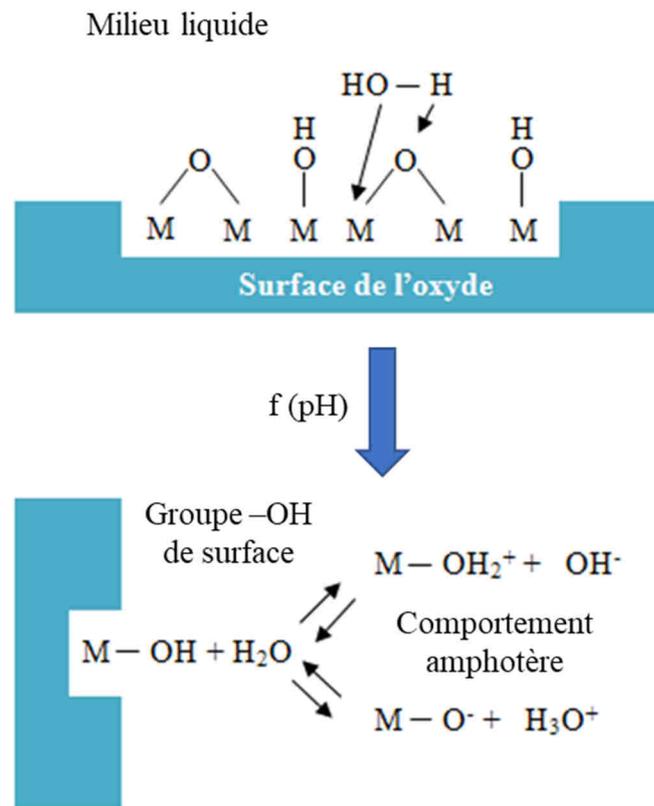


Figure 1.16 : Schéma illustrant le comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation des charges fixes de surface en fonction du pH du milieu extérieur [Guizard, 2000].

La charge de surface d'une membrane sera donc positive, négative ou nulle selon le pH de la solution environnante. Le pH pour lequel la charge globale de la surface s'annule est appelé point de charge nulle. Il caractérise donc globalement les propriétés acido-basiques de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les ions de charge opposée (dits contre-ions) et repoussent ceux de même charge (dits co-ions). Ces ions, au voisinage de la surface, écrantent les répulsions électrostatiques entre les groupes chargés et modifient par conséquent la charge de surface. A un pH fixé, le nombre de sites chargés est limité par leur répulsion mutuelle. L'atténuation des répulsions par les contre-ions adsorbés

dans la couche de solvatation présente à la surface de la membrane permet d'augmenter la charge de surface. Celle-ci dépend donc, à un pH donné, de la concentration de ces ions [Jolivet, 1994].

2.1.2 Modèle de la double couche électrique

La présence de sites chargés à la surface de la membrane influence la distribution spatiale des ions au voisinage de la surface. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée "double couche électrique" (DCE).

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure de la DCE est connu sous le nom de "modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame" [Yates et coll., 1974]. Il suppose que la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée est différente de celle de la solution de cœur, c'est-à-dire de la solution suffisamment éloignée de la surface chargée, et que cette réorganisation conduit à la formation de deux couches distinctes, la couche compacte et la couche diffuse (Fig. 1.17).

La couche compacte est la zone située entre la surface du matériau et un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan d'Helmholtz Externe (PHE), correspondant à la distance minimale d'approche d'un ion solvaté. Ces ions totalement solvatés sont qualifiés d'ions indifférents [Hunter, 1981] : leur interaction avec la surface est de nature purement électrostatique. Les ions qui s'approchent plus près de la surface en perdant une partie ou la totalité de leur sphère d'hydratation sont dits "adsorbés spécifiquement". Les interactions entre ces ions et la surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique. Le plan fictif passant par le centre de ces ions est appelé Plan d'Helmholtz Interne (PHI).

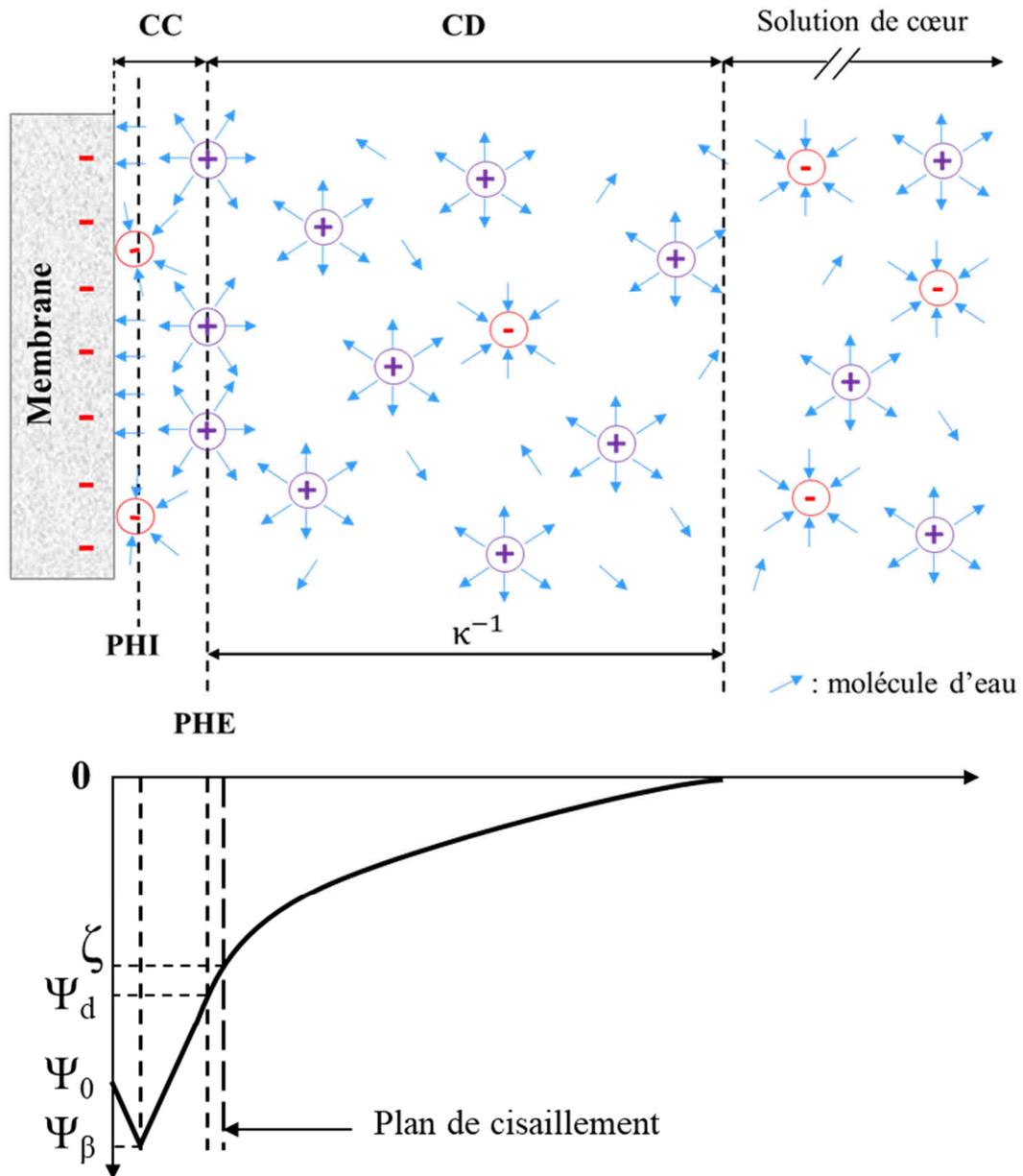


Figure 1.17 : Représentation schématique de la double couche électrique à l'interface solide-solution dans le cas d'une surface porteuse de charges négatives et de la variation du potentiel électrostatique (Ψ) à l'intérieur de celle-ci.

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.

Le Plan d'Helmholtz Externe marque la séparation entre la couche compacte et la couche diffuse au sein de laquelle les contre-ions (qui sont en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (qui sont déficitaires par rapport à la solution de cœur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de cœur. L'épaisseur de la couche diffuse varie avec la température et la force ionique de la solution. La diminution de la force ionique provoque une augmentation de l'épaisseur de la couche diffuse et inversement, une augmentation de la force ionique induit une diminution de son épaisseur. L'épaisseur de cette couche est généralement considérée comme étant égale à la longueur de Debye (κ^{-1}). Cette grandeur, qui permet d'estimer la portée des interactions électrostatiques, est donnée par la relation suivante :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT} I \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.19)$$

où F est la constante de Faraday, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du milieu, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et I la force ionique de la solution, laquelle est donnée par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (1.20)$$

où c_i est la concentration de l'ion i et z_i sa valence.

Si l'on considère la surface d'un pore, la portion occupée par la couche diffuse dans le pore (comparativement à celle occupée par le canal électriquement neutre, c'est-à-dire par la solution de cœur) est estimée par le rapport entre le rayon de pore moyen de la membrane et la longueur de Debye. Ce rapport, dénommé rayon électrocinétique, précise si les DCE se forment à l'intérieur des pores se développent complètement ou si, au contraire elles se chevauchent [Hunter, 1981]).

Lorsque la phase liquide est déplacée par rapport à la phase solide (c'est-à-dire par rapport à la surface interne (pores) ou externe de la membrane), la zone compacte de la DCE 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 1.17). Le plan de cisaillement étant très proche du PHE qui sépare la couche compacte de la couche diffuse [Lyklema, 1995 ; Hiemenz, 1986], le potentiel zêta (ζ) est donc considéré comme une bonne approximation du potentiel électrostatique au niveau du PHE [Hunter, 1993].

Le pH de la solution pour lequel le potentiel zêta est nul est appelé point isoélectrique (pie). Au pie, la charge nette située en deçà du plan de cisaillement (incluant la surface du solide et la couche compacte) est nulle [Lyklema, 1995]. A $\text{pH} < \text{pie}$, la charge nette est positive et la contre-charge dans la couche diffuse est négative (excès d'anions par rapport aux cations). A l'inverse, à $\text{pH} > \text{pie}$, la charge nette est négative et la contre-charge située dans la couche diffuse est positive (excès de cations par rapport aux anions).

2.1.3 Potentiel et courant d'écoulement

La mesure du potentiel d'écoulement ou du courant d'écoulement sont les méthodes les plus employées pour caractériser les propriétés de charge électrique des membranes. Pour les deux mesures, la force motrice utilisée pour induire le phénomène de potentiel ou de courant d'écoulement est un gradient de pression.

La mesure du potentiel d'écoulement peut être effectuée à travers les pores de la membrane (méthode transversale) ou tangentielllement (méthode tangentielle) à la surface externe de la membrane, côté couche active.

Description des phénomènes

Lorsqu'un gradient de pression hydrostatique est appliqué parallèlement à une surface chargée, les charges présentes dans la partie diffuse de la DCE sont alors transportées vers le compartiment basse pression, créant un courant électrique dans le sens du flux, appelé courant d'écoulement (I_s). Celui-ci peut être mesuré en plaçant une électrode dans le compartiment haute pression et une autre dans le compartiment basse pression, et en les connectant à un ampèremètre à faible impédance d'entrée (Figure 1.18).

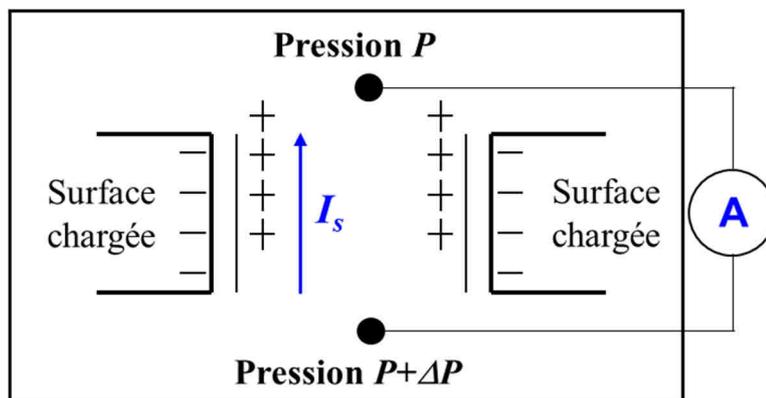


Figure 1.18 : Origine du courant d'écoulement (I_s).

Si les charges ne peuvent pas être évacuées, leur accumulation à une extrémité crée alors un champ électrique qui forcent les charges à se déplacer dans le sens opposé au courant d'écoulement (Figure 1.19). Cela génère un courant électrique appelé courant de conduction (I_c). Lorsque ce dernier est égal au courant d'écoulement, un état stationnaire est atteint et la différence de potentiel électrique résultante entre les extrémités représente le potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$). Il peut être mesuré en reliant les électrodes à un voltmètre à haute impédance d'entrée.

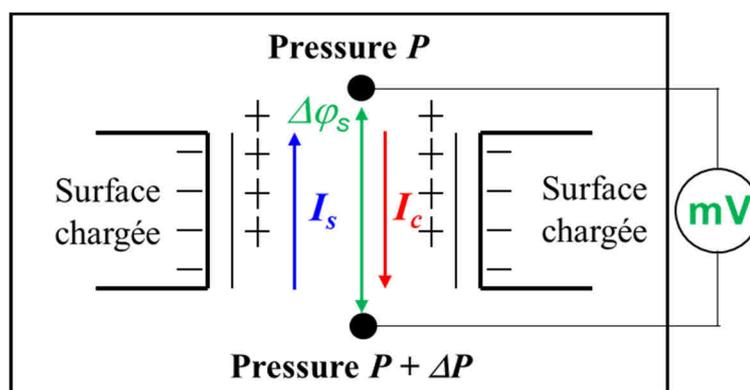


Figure 1.19 : Origine du potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$).

Le rapport du potentiel d'écoulement sur la différence de pression est appelé coefficient de potentiel d'écoulement ($SP = \Delta\phi_s / \Delta\phi_s$), et le rapport du courant d'écoulement sur la différence de pression est appelé coefficient de courant d'écoulement ($I_s / \Delta P$).

Relations entre le potentiel/courant d'écoulement et le potentiel zêta

Le coefficient de potentiel d'écoulement (SP) peut être relié directement au potentiel zêta par le biais de la relation d'Helmholtz-Smoluchowski [Smoluchowski, 1905] :

$$SP = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta \lambda_0} \zeta \quad (1.21)$$

où λ_0 représente la conductivité de la solution.

Toutefois, dans le cas des mesures transversales (à travers les pores), cette relation n'est valable qu'à faible potentiel zêta et pour des rayons électrocinétiques très grands devant 1 [Christoforou et coll., 1985]. Comme la valeur absolue du potentiel zêta n'est, *a priori*, pas connue, elle ne permet donc, d'une manière générale, que la détermination d'une valeur apparente du potentiel zêta.

D'autre part, L'examen de la littérature montre que la méthode transversale n'est pas adaptée à la caractérisation des membranes composites en raison d'une part, du caractère sélectif de leur couche active [Fievet et coll., 57 ; Yaroshchuk et coll., 2002 ; Szymczyk et coll., 2005], qui génère des gradients de concentration à travers la couche active, et d'autre part, de la présence de plusieurs couches à travers lesquelles la perte de charge peut ne pas être négligeable, ce qui signifie que la différence de potentiel électrique globale mesurée à travers une telle membrane ne reflète pas vraiment les propriétés de la couche active seule [Labbez et coll., 2001 ; Szymczyk et coll., 1998 ; Szymczyk et coll., 2001].

Les mesures de potentiel d'écoulement le long de la couche active (méthode tangentielle) constituent une alternative. Dans ce cas, un canal d'écoulement est formé par deux membranes identiques dont les surfaces à étudier (couche active) sont placées l'une en face de l'autre. Dans le cas des mesures tangentielles, la relation d'Helmholtz-Smoluchowski n'est toutefois valable que si (i) les courants d'écoulement et de conduction empruntent le même chemin, (ii) la conductivité de la solution dans les pores est égale à celle dans le canal et (iii) les potentiels zêta des pores et de la surface externe (c'est-à-dire la surface étudiée) sont identiques [Lanteri et coll., 2012]. En fait, aucune de ces trois conditions ne peut être vérifiée au préalable. L'utilisation de la relation d'Helmholtz-Smoluchowski ne permet donc de déterminer qu'une valeur apparente du potentiel zêta.

De plus, dans le cas des mesures tangentielles, il a été suggéré [Yaroshchuk et Ribitsch, 2002] puis démontré [Fievet et coll., 2003 ; Sbai et coll., 2003] que les couches support contribuaient également à la conductance électrique totale du système, autrement dit, au courant de conduction. Dans ces conditions, le coefficient de potentiel d'écoulement tangentiel (SP) dépend de la hauteur du canal (h_c) et l'inverse de cette grandeur (SP^{-1}) est une fonction linéaire de l'inverse de la hauteur du canal ($1/h_c$). Une procédure consistant à effectuer des mesures de coefficient de potentiel d'écoulement pour différentes hauteurs de canal et à extrapoler la droite de régression linéaire $SP^{-1} = f(1/h_c)$ à hauteur de canal infinie permet alors de s'affranchir des couches support sous-jacentes et de déterminer le potentiel zêta de la surface étudiée.

Toutefois, en 2010, Yaroshchuk et Luxbacher [Yaroshchuk et Luxbacher, 2010] ont montré que le corps poreux d'une membrane pouvait contribuer non seulement à la conductance électrique de la cellule (comme ils l'avaient suggéré en 2002) mais aussi au courant d'écoulement. Cette double contribution des substrats poreux conduit à une dépendance du coefficient de potentiel d'écoulement et du coefficient de courant d'écoulement à la hauteur du canal. Cette double contribution rend particulièrement difficile l'interprétation des mesures de coefficient de potentiel d'écoulement.

Au contraire, les dépendances linéaires du coefficient de courant d'écoulement en fonction de la hauteur du canal peuvent être facilement exploitées, et permettent de déterminer séparément les contributions de la surface externe de la membrane et de ses pores au courant d'écoulement total. L'expression du courant d'écoulement total (I_s), pour des membranes poreuses, est donnée par la relation suivante :

$$\frac{I_s}{\Delta P} = \frac{I_s^{ch} + I_s^m}{\Delta P} = - \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h_c w}{\eta l} \zeta_{surf} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r 2h_m w \varepsilon}{\eta l} \zeta_{pores} \right) \quad (1.22)$$

où I_s^{ch} représente le courant d'écoulement circulant dans le canal, I_s^m le courant d'écoulement circulant à travers les sous-couches poreuses (I_s^m), ζ_{surf} le potentiel zêta de la surface externe de la membrane (surface du canal), ζ_{pores} le potentiel zêta des pores de la membrane, h_m l'épaisseur de la membrane, l la longueur du canal, h_c la hauteur du canal, w la largeur du canal et ε la porosité de la membrane incluant la tortuosité des pores (Figure 1.20).

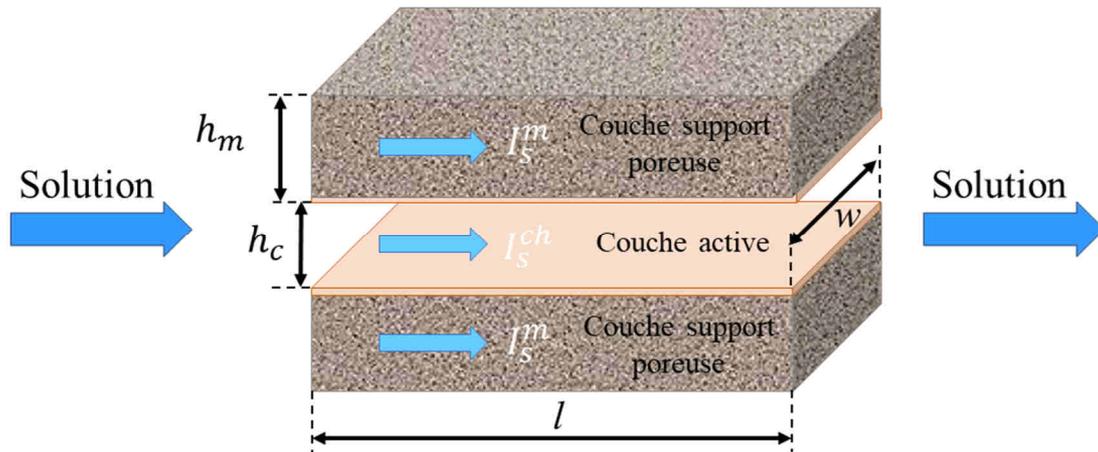


Figure 1.20 : Représentation schématique des chemins empruntés par le courant d'écoulement à travers un système membrane poreuse/canal/membrane poreuse. I_s^{ch} : courant d'écoulement dans le canal, I_s^m : courant d'écoulement dans les pores de la membrane.

D'après la relation (1.22), le potentiel zêta de la surface externe (ζ_{surf}) peut être déduit de la pente du tracé du coefficient de courant d'écoulement ($I_s/\Delta P$) en fonction de la hauteur du canal (h_c).

Si la contribution des pores de la membrane au courant d'écoulement total est négligeable devant celle du canal, la relation (1.22) devient alors :

$$\frac{I_s}{\Delta P} = \frac{I_s^{ch}}{\Delta P} = - \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h_c w}{\eta l} \zeta_{surf} \right) \quad (1.23)$$

Si la contribution des pores de la membrane n'est pas négligeable mais n'est pas prise en compte dans l'interprétation des mesures de courant d'écoulement tangentiel (ce qui revient à utiliser la relation (1.23), le potentiel zêta de la surface externe ζ_{surf} devient alors un potentiel zêta apparent.

2.2. Modèle de transport transmembranaire

L'un des objectifs de ces travaux de thèse consistait à développer un modèle de transport dynamique permettant de décrire l'évolution des performances de rétention et de flux de perméation au cours de la filtration de solutions salines en recyclage partiel et en diafiltration (cf. § Généralités). Pour cela, un modèle classique de transport en milieu poreux à l'état

stationnaire a été modifié afin de tenir compte des variations de volume et de concentration au cours du temps.

2.2.1. Modèle classique

Le modèle de transport classique utilisé lors de cette étude est un modèle de connaissance monodimensionnel qui décrit le transport dans un réseau de pores nanométriques, en négligeant le phénomène de polarisation de concentration qui s'établit aux abords de la paroi membranaire. Le transfert des ions est décrit comme la résultante d'un équilibre de partage aux deux interfaces entre la solution à l'intérieur des pores et la solution externe et le transport à l'intérieur de pores cylindriques monodispersés.

a) Equilibre de partage aux interfaces

Le coefficient de partage (K_i) est défini comme le rapport entre les concentrations de part et d'autre de l'interface, c'est-à-dire entre la solution à l'intérieur des pores et celle à l'extérieur. Il existe donc un coefficient de partage pour chaque interface, à l'entrée et la sortie des pores. Ces coefficients permettent de déterminer les conditions limites du transport des espèces dans les pores de la membrane.

Dans cette étude, il est considéré que la distribution des espèces de part et d'autre des interfaces résulte de trois mécanismes d'exclusion, par les effets de taille (exclusion stérique de Ferry), les effets de charge (interactions électrostatiques de Donnan) et les effets de variation de constante diélectrique (exclusion diélectrique de Born). Le coefficient de partage peut donc s'écrire comme le produit des trois contributions :

$$K_i = \frac{c_i}{C_i} = K_{i,sterique} \times K_{i,Donnan} \times K_{i,Born} \quad (1.24)$$

où c_i et C_i sont les concentrations de l'espèce i , respectivement à l'intérieur des pores et dans la solution externe (rétentat ou perméat)

➤ Exclusion stérique

L'exclusion stérique correspond au fait que le centre d'une espèce sphérique ne peut s'approcher de la paroi d'un pore à une distance inférieure à celle de son rayon. L'aire accessible

au centre du soluté est donc inférieure à la section réelle du pore (*cf.* Figure 15). Cette exclusion produit un phénomène de partage entre l'intérieur et l'extérieur des pores qui est décrit par le coefficient de partage stérique ϕ_i défini géométriquement comme le rapport de la section accessible au soluté sur la section réelle du pore (Eq. 1.25) [Ferry, 1936].

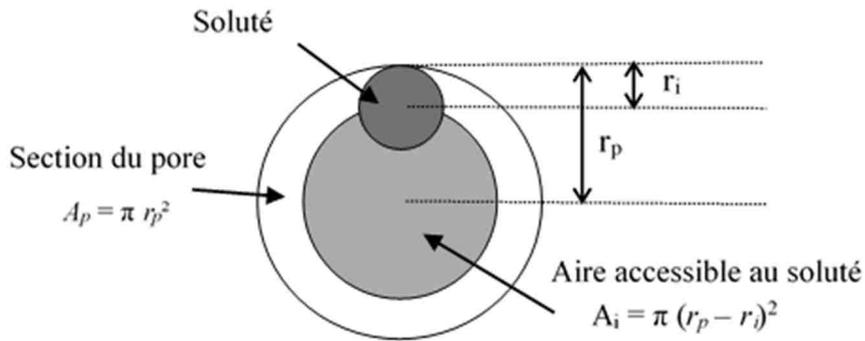


Figure 1.21 : Représentation schématique de l'aire accessible à un soluté sphérique (A_i) dans un pore cylindrique de section A_p (vues en coupe transversale d'un pore)

$$K_{i,sterique} = \phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (1.25)$$

$$\text{avec } \lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (1.26)$$

λ_i (compris entre 0 et 1) représente le rapport entre le rayon de l'espèce considérée r_i sur le rayon moyen des pores r_p . Différentes définitions de rayon sont envisageables pour caractériser la taille de l'espèce i , mais le rayon de Stokes $r_{i,s}$ est généralement utilisé dans la littérature. Ce dernier peut être estimé par la relation de Stokes-Einstein :

$$r_{i,Stokes} = \frac{K_B T}{6\pi\eta D_{i,\infty} D} \quad (1.27)$$

L'équation 1.25 a été définie pour des valeurs de λ_i comprises entre 0 pour un soluté ponctuel et 1 pour un soluté identique à la taille de pore. Pour décrire la taille des espèces, le rayon de stokes a été retenu dans cette étude. Mais ce choix reste controversé dans le cas des ions pour lesquels, certains chercheurs préfèrent utiliser le rayon hydraté de l'ion ou le rayon ionique [Lefebvre et al., 2003]. Ce dernier correspond à celui adapté en biologie pour rendre compte le transfert des ions dans les canaux nanométriques des membranes biologiques [Hille, 2001].

➤ Exclusion électrique de Donnan

Dans le cas où l'ordre de grandeur entre la dimension des pores et la distance d'action des forces électrostatiques est le même, la sélectivité vis-à-vis d'un soluté chargé ne dépend plus uniquement des effets stériques mais aussi des interactions d'origine électrostatique [Yaroshchuk, 2000 ; Tay et al., 2002 ; Szymczk et al., 2005 ; Brant et al., 2006 ; Tanninen et al., 2006] qui sont régies par l'effet d'exclusion de Donnan.

L'effet de Donnan est en général lié à la présence d'espèces ioniques de part et d'autre d'une interface. La charge de la membrane conduit à une répartition inégale des ions (co-ions et contre-ions) des deux côtés de l'interface, ce qui engendre par conséquent une différence de potentiel chimique, qui sera compensée par une différence de potentiel électrique. A l'équilibre, les ions ont les mêmes potentiels électrochimiques généralisés de part et d'autre de l'interface, et la différence de potentiel électrique qui en résulte est appelée potentiel de Donnan.

$$\mu_{i,I}^0 + RT \ln a_{i,I} + z_i F \psi_I = \mu_{i,II}^0 + RT \ln a_{i,II} + z_i F \psi_{II} \quad (1.28)$$

avec μ_i^0 le potentiel chimique standard de l'ion diffusant i , a_i son activité, z_i le nombre de charge, ψ le potentiel électrique, R la constante des gaz parfait, T la température, F la constante de Faraday et les indices I et II indiquent respectivement les côtés interne et externe de l'interface considérée.

Dans le cas où le potentiel chimique standard est identique des deux côtés de l'interface ($\mu_{i,I}^0 = \mu_{i,II}^0$) et les solutions suffisamment diluées, le potentiel de Donnan s'écrit donc :

$$\Delta\psi_D = \psi_{II} - \psi_I = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{C_{i,I}}{C_{i,II}} \right) \quad (1.29)$$

$$K_{i,Donnan} = \exp \left(\frac{-z_i F \Delta\psi_D}{RT} \right) \quad (1.30)$$

➤ Exclusion diélectrique de Born

Les liquides qui remplissent des pores nanométriques $0.5 < \emptyset < 2$ nm possèdent des propriétés diélectriques qui peuvent être modifiées par la proximité des parois des pores. La réduction de la polarisabilité des molécules du solvant à l'intérieur des pores résulte du confinement de la solution à l'intérieur des pores et du champ électrique induit par la présence des charges fixes de surface, elle induit à son tour à la diminution de la constante diélectrique.

Entre la solution dans les pores et la solution externe, il existe une différence de constante diélectrique, qui représente une barrière d'énergie pour les ions. Cette barrière d'énergie peut être considéré dans les phénomènes de partage entre l'intérieur et l'extérieur des pores, donné selon l'équation 1.31 [Born, 1920].

$$K_{i,Born} = \exp\left(-\frac{\Delta W_{i,Born}}{K_B T}\right) \quad (1.31)$$

$$\text{avec } \Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b}\right) \quad (1.32)$$

où e est la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_b la constante diélectrique de la solution externe, ϵ_p la constante diélectrique à l'intérieur des pores et r_i le rayon de l'ion.

$\Delta W_{i,Born}$ représente le travail nécessaire d'un ion i pour depuis la solution externe (de constante diélectrique ϵ_b) jusqu'à l'intérieur des pores (de constante diélectrique ϵ_p).

Après l'examen de cette dernière équation, on peut voir qu'elle montre que :

- ✓ $\Delta W_{i, Born}$ est positif, si $\epsilon_p < \epsilon_b$ c'est qui implique que le transfert d'un ion à l'intérieur d'un pore est défavorisé thermodynamiquement (interaction répulsive) ;
- ✓ L'interaction diélectrique varie avec le carré du nombre de charge de l'ion, ce qui veut dire que les cations et les anions de même valence auront tendance à être exclus de la même façon par l'effet diélectrique ; ce qui représente une très grande différence avec l'exclusion de Donnan qui décrit la répulsion ou l'attraction des ions en fonction de leur signe (co-ions ou contre-ions) ;
- ✓ L'interaction diélectrique croît avec la charge de l'ion en valeur absolue ($|z_i|$) et est plus important lorsque les ions sont plus petit (r_i).

Il a été démontré que les valeurs de l'enthalpie de solvation calculées à partir du modèle de Born sont plus grandes (en particulier celles des cations) à celles déterminées expérimentalement [Latimer et al., 1939], c'est un problème qui se pose à partir du choix du rayon r_i dans l'équation de $\Delta W_{i, \text{Born}}$.

Pour expliquer les écarts avec l'expérience, l'utilisation du rayon ionique a été mise en cause, et il a été suggéré qu'on le remplace par le rayon de la cavité fermée par l'ion lorsque celui-ci est inséré dans le milieu considéré [Rashin et al., 1985]. Ce rayon représente la distance entre le centre de l'ion et le centre des dipôles d'eau les plus proches (c'est-à-dire là où commence réellement le milieu).

Le coefficient de partage dans le cadre de l'exclusion stérique-Donnan-Born nouvellement obtenu peut donc s'écrire selon l'équation 1.33 :

$$K_i = \frac{c_i}{C_i} = \phi_i \exp\left(\frac{-z_i F \Delta \psi_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta W_{i, \text{Born}}}{K_B T}\right) \quad (1.33)$$

b) Transport dans les pores

Les modèles de transport actuels (ES, DSPM, HET, SEDE) sont basés sur l'équation étendue de Nernst Planck [Schlögh, 1964]. Cette dernière est une extension de l'équation classique de Nernst-Planck (flux engendré par le gradient électrochimique) qui considère la contribution du flux convectif au transport global. Elle décrit donc le transport d'un soluté comme la résultante de trois contributions, la diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration, la convection sous l'effet de la perméation, et la migration des espèces chargées sous l'effet du champ électrique à l'intérieur des pores.

L'équation étendue de Nernst-Planck a ensuite été modifiée par l'introduction des coefficients hydrodynamiques $K_{i,c}$ et $K_{i,d}$, qui rendent compte de l'effet de la paroi des pores sur les contributions convective et diffusive du flux [Anderson et al., 1974 ; Denn et al., 1980]. Le flux molaire d'une espèce i dans les pores peut donc s'écrire :

$$j_i = K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i F K_{i,d} D_{i,\infty}}{RT} \frac{d\psi}{dx} + K_{i,c} c_i V \quad (1.34)$$

où j_i est le flux molaire local de l'ion i , $D_{i,\infty}$ le coefficient de diffusion de l'espèce i (valeur de dilution infinie), V la vitesse du fluide dans les pores.

Différentes relations analytiques considérant des espèces assimilées à des sphères dures non chargés dans les pores cylindriques sont disponibles dans la littérature pour estimer la valeur des coefficients correctifs de friction convective ($K_{i,c}$) et diffusive ($K_{i,d}$) [Deen, 1987 ; Bungay et Brenner, 1973]... Lors de cette étude, nous avons choisi d'utiliser les expressions proposées par [Bowen et Sharif, 1994] car elles sont utilisables sur une large gamme de valeur de λ_i ($\lambda_i \leq 0,95$) :

$$K_{i,c} = (2 - \phi_i)(1 + 0,054\lambda_i - 0,988\lambda_i^2 - 0,441\lambda_i^3) \quad (1.35)$$

$$K_{i,d} = (1 - 2,30\lambda_i + 1,154\lambda_i^2 + 0,224\lambda_i^3) \quad (1.36)$$

On peut remarquer que le facteur de friction diffusif $K_{i,d}$ prend des valeurs comprise entre 0 et 1 pour tout valeur de λ_i ; en conséquence, le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le pore ($K_{i,d} D_{i,\infty}$) est inférieur à $D_{i,\infty}$. Par contre le facteur de friction convectif $K_{i,c}$ est supérieur ou égal à 1, ce qui signifie que la vitesse moyenne du soluté dans le pore ($K_{i,c} V$) est supérieure à la vitesse moyenne du fluide (V).

L'équation 34, appelée loi de Darcy, permet enfin de calculer le flux de perméation volumique de solvant J_v en fonction de la pression appliquée ΔP .

$$J_v = \frac{L_p}{\eta} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1.37)$$

où L_p est la perméabilité hydraulique intrinsèque de la membrane, η la viscosité dynamique de la solution et $\Delta \pi$ la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

Il est à noter que la pression osmotique dans chaque compartiment peut être estimée à partir de l'équation de Van't Hoff.

2.2.2. Modèle dynamique

Le modèle classique présenté au paragraphe précédent est un modèle d'équilibre pour lequel les évolutions temporelles sont négligées. Dans ces conditions, les fluctuations de concentrations et de volumes au cours du temps ne sont pas considérées. Cela impose que l'installation fonctionne en recyclage total sans collecte du flux de perméation. Dans le cas où

le perméat est collecté, les volumes et concentration d'alimentations varient au cours de la filtration et un modèle dynamique est alors nécessaire.

Le modèle dynamique tenant compte de l'évolution des performances lors de la filtration est basé sur un couplage entre le modèle classique et des bilans matière permettant d'estimer les variations de volumes et concentrations au cours du temps.

Tout d'abord, le volume de perméat ponctuel V_p collecté durant un temps Δt peut être facilement calculé à partir du flux volumique de perméation J_v . Dans cette approche, il est considéré que la variation de flux de perméation durant le temps Δt est négligeable. Le flux de perméation au temps $t + \Delta t$ peut donc s'écrire :

$$V_p(t + \Delta t) = J_v(t) \times S_m \times \Delta t \quad (1.38)$$

Le volume total de perméat cumulé à un temps $t + \Delta t$ peut donc être calculé à partir du volume de perméat cumulé calculé au temps t .

$$V_{p,cum}(t + \Delta t) = V_{p,cum}(t) + V_p(t + \Delta t) \quad (1.39)$$

L'évolution temporelle du volume de la solution d'alimentation V_f dépend du mode de fonctionnement étudié. En effet, la diminution du volume de la solution d'alimentation V_f pendant un temps Δt est induite par le volume de perméat collecté durant ce temps de filtration lorsque l'installation fonctionne en mode recyclage partiel (concentration) :

$$V_f(t + \Delta t) = V_f(t) - V_p(t + \Delta t) \quad (1.40)$$

Dans ce cas, on peut donc définir le facteur de réduction volumique ponctuel :

$$VRF(t + \Delta t) = \frac{V_f(t_0)}{V_f(t + \Delta t)} \quad (1.41)$$

A l'inverse, lors du fonctionnement en mode diafiltration, la perte induite par le volume de perméation est compensée par l'ajout d'un volume d'eau correspondant à la perte engendrée par la perméation. Il en résulte donc que le volume de solution d'alimentation reste constant au cours de la filtration et égal au volume initial :

$$V_f(t + \Delta t) = V_f(t) = V_f(t = 0) \quad (1.42)$$

Connaissant les volumes ponctuels de perméat et d'alimentation, il est possible de déterminer la concentration ponctuelle d'alimentation ainsi que la concentration du perméat cumulé à partir des équations 1.43 et 1.44.

$$C_f(t + \Delta t) = \frac{C_f(t) \times V_f(t) - C_p(t + \Delta t) \times V_p(t + \Delta t)}{V_f(t + \Delta t)} \quad (1.43)$$

$$C_{p,cum}(t + \Delta t) = \frac{C_{p,cum}(t) \times V_{p,cum}(t) + C_p(t + \Delta t) \times V_p(t + \Delta t)}{V_{p,cum}(t + \Delta t)} \quad (1.44)$$

Il est à noter que dans les équations précédentes, les valeurs ponctuelles de concentration et de volume de la solution de perméat $C_p(t + \Delta t)$ et $V_p(t + \Delta t)$ sont déterminées par le modèle classique à partir de la concentration d'alimentation au temps t ($C_f(t)$), connaissant les propriétés structurales (perméabilité L_p et rayon de pore moyen r_p) et électriques (densité de charge X_d) de la membrane, ainsi que la constante diélectrique de la solution confinée dans les pores (ϵ_p).

Connaissant les valeurs ponctuelles et cumulées de volume et concentration, les taux de rejet ponctuels et cumulés peuvent être calculés respectivement par les équations 1.45 et 1.46.

$$R(t + \Delta t) = 1 - \frac{C_p(t + \Delta t)}{C_f(t + \Delta t)} \quad (1.45)$$

$$R_{cum}(t + \Delta t) = 1 - \frac{C_{p,cum}(t + \Delta t)}{C_f(0)} \quad (1.46)$$

Chapitre 2
ULTRAFILTRATION ASSISTEE PAR
POLYMERES

Le chapitre 2 comporte 4 parties. La *première* porte sur le principe du procédé d'UF assistée par polymère. La *deuxième* présente les principaux polymères utilisés pour décontaminer des effluents pollués par des ions métalliques. La *troisième* est une revue bibliographique centrée sur l'utilisation du chitosane et de la CMC dans le cas de solutions d'ions métalliques. Enfin, la *quatrième* présente les mécanismes de l'UF assistée par polymère.

Introduction

Les eaux usées industrielles, en particulier celles provenant des industries du traitement de surface, représentent depuis une trentaine d'années une préoccupation environnementale majeure. En effet, ces industries rejettent des volumes d'effluents polycontaminés, notamment par des métaux, de plus en plus importants. Afin de respecter la législation en vigueur, ces eaux usées sont généralement décontaminées par un traitement physico-chimique. Toutefois, ce traitement n'est pas suffisamment performant puisqu'elles contiennent encore une charge polluante qui se retrouve dans l'environnement [Sancey et coll., 2011]. La rigueur croissante des législations sur le rejet des métaux oblige les industriels à mettre en place des techniques de décontamination de plus en plus spécifiques et efficaces pour tendre vers le zéro rejet pollution. De plus, ces techniques doivent, dans le cadre du développement durable et de la gestion améliorée de l'eau, permettre la réutilisation des eaux traitées et offrir également des possibilités de recyclage et de récupération des ions métalliques.

Les procédés conventionnels de traitement de ces effluents tels que la précipitation/décantation, l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'électrodialyse ne permettent pas toujours de satisfaire simultanément les exigences réglementaires et les critères économiques. Le couplage de procédés constitue alors une alternative prometteuse aux approches conventionnelles utilisées par les industriels [Barakat, 2011 ; Fu et Wang, 2011]. Le couplage de procédés a pour objectif de compléter le traitement conventionnel utilisé par un traitement de finition. Les configurations possibles sont alors fonction de l'objectif visé (meilleure épuration, recyclage des eaux ou zéro rejet pollution). Le couplage polymère/ultrafiltration fait partie de ces traitements de finition. On parle alors d'ultrafiltration assistée par polymère (PAUF). Ce procédé présente les avantages de (i) pouvoir séparer les ions ou les concentrer, sans affecter les autres espèces de la solution, en mettant en jeu des mécanismes d'affinité chimique, (ii) produire des flux de perméation plus importants qu'en OI ou NF, (iii) traiter des volumes de solution plus importants qu'avec l'extraction

liquide-liquide et l'échange d'ions et (iv) permettre la régénération du polymère pour une réutilisation.

1. Principe du couplage polymère/UF

Le concept du couplage polymère/UF a été introduit pour la première fois par Michaels en 1968 [Michaels, 1968a,b]. Plus précisément, cet auteur a parlé de complexation-ultrafiltration en raison de la nature de l'interaction entre les ions métalliques étudiés et les macroligands. Toutefois, il sera montré par la suite que des interactions autres que les liaisons de coordination (ou liaisons covalentes datives) peuvent également intervenir entre les ions et le polymère. Etant donné qu'une membrane d'UF arrête les macromolécules mais laisse passer les ions facilement, l'idée émise fut d'augmenter « artificiellement » la taille de ces derniers en les complexant par un polymère qui est retenu par la membrane. Ainsi, dans une première étape, l'ajout de chaînes macromoléculaires à une solution d'ions métalliques, suivi dans une deuxième étape, de la filtration de cette solution, permet de récupérer d'une part, une solution concentrée d'ions métalliques (le rétentat), et d'autre part, une solution épurée (le perméat). Ceci suppose que les complexes macroligands-ions métalliques soient non seulement retenus par la membrane mais également stables car la rétention des cations dépend non seulement de la rétention du polymère lui-même mais aussi de la stabilité des édifices formés entre les ions et le polymère. Dans la littérature anglo-saxonne, cette technique est désignée par les acronymes suivants : PAUF (Polymer Assisted Ultra-Filtration), PEUF (Polymer or Polyelectrolyte Enhanced Ultra-Filtration), PSU (Polymer Supported Ultrafiltration), LPR (Liquid-phase Polymer-based Retention) ou encore PF (Polymer Filtration) [Geckeler et coll., 1988 ; Rivas et Pereira, 2000 ; Canizares et coll., 2002 ; Palencia et coll., 2009 ; Rivas et coll., 2009, 2011].

Les principaux avantages de ce procédé hybride sont la compacité des installations associée à un coût de fonctionnement faible (car la consommation énergétique pour réaliser la séparation n'est pas importante par rapport à d'autres techniques telles que l'évaporation, l'OI, la NF...), l'efficacité des séparations avec une bonne sélectivité et une facile régénération de l'agent complexant. Le Tableau 2.1 donne un aperçu des principaux avantages et inconvénients du procédé PAUF. La performance du couplage polymère/UF dépend à la fois de la rétention des macromolécules et des ions métalliques. En général, pour une même masse moléculaire, la rétention des macromolécules flexibles en solution diminue quand la pression augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que les macromolécules soumises au gradient de pression transversal

à l'entrée des pores sont étirées dans le sens de l'écoulement et peuvent alors s'introduire dans les pores. Pour expliquer cette fuite à travers la membrane, Sudareva et coll. [1991] suggèrent l'existence de différentes conformations et/ou l'effet prépondérant de la couche de polarisation. La rétention ne dépend pas alors seulement de la masse moléculaire des macromolécules. Staub et coll. [1984] ont montré que la charge de la macromolécule a une forte influence sur la rétention, et ce facteur est d'autant plus important que la taille de la macromolécule est proche de celle des pores de la membrane. En ce qui concerne la fixation des ions métalliques, la stabilité des complexes (à l'équilibre) est intimement liée à différents paramètres comme le pH, la concentration en ligands, la force ionique de la solution (présence de sels ou d'autres ligands) et la température. En particulier, l'effet du pH est le facteur le plus important car son augmentation peut entraîner la formation d'hydroxydes métalliques entrant alors en compétition avec la possible complexation des cations par le polymère. De plus, les propriétés complexantes des polyélectrolytes dépendent du pH. En général, on utilise un excès de ligands par rapport au cation métallique car la fixation s'avère plus importante. Dans ce cas, on est limité par la viscosité de la solution et par le coût du procédé.

Avantages	Inconvénients	Remarques
<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des ions métalliques en phase homogène. • Possibilité de concentrer des métaux précieux. • Faible consommation énergétique. • Efficacité de suppression élevée. • Sélectivité de séparation élevée. • Grande diversité de polymères disponibles dans le commerce. • Grande diversité de membranes d'UF. 	<ul style="list-style-type: none"> • Un processus émergent dans l'épuration des eaux usées. • Choix du polymère hydrosoluble approprié. • Nécessité de réaliser une étude préalable approfondie. • Quantité de polymère variable. • Coût des membranes. • Effet possible des autres espèces chimiques présentes dans la solution à traiter. 	<ul style="list-style-type: none"> • PAUF pas encore appliquée à l'échelle industrielle. • Procédé qui promet d'être une technique appropriée pour le traitement des eaux usées avec l'évolution de la législation concernant les substances dangereuses prioritaires telles que les ions métalliques. • Utilisation de polymères disponibles dans le commerce plutôt que synthèse de polymères sur mesure. • Rôle important du pH dans la formation des

<ul style="list-style-type: none"> • Procédé réversible : possibilité de régénérer et réutiliser le polymère chélatant. 		<p>chélates et des précipités.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nécessité de définir le rôle de la membrane en termes d'interactions hydrophobes ou hydrophiles. • Les nombreux travaux en chimie des polymères (dérivatisation chimique des chaînes macromoléculaires, polymères dendritiques...) offrent de nouvelles opportunités de développement d'agents chélatants à des fins environnementales.
--	--	---

Tableau 2.1 : Principaux avantages et inconvénients de la PAUF.

2. Principaux polymères utilisés

En utilisant des membranes d'UF, il est donc possible de réaliser la rétention de macromolécules. Néanmoins, plus le diamètre de pore est petit, plus l'énergie pour réaliser l'opération sera importante car le transfert membranaire devient alors plus difficile. En général, on s'arrange pour trouver un compromis entre le diamètre de pore de la membrane, le flux de perméation, la nature et la taille du polymère utilisé. Le choix du polymère est donc important. Il a été montré que, pour être utilisé dans le procédé PAUF, le polymère doit répondre à différentes exigences [Desmares, 1993 ; Geckeler et Volchek, 1996 ; Chauffer et Deratani, 1998 ; Geckeler, 2000 ; Rivas et coll., 2003] :

- Le polymère doit être hydrosoluble
- L'entité polymère-ion métallique doit également être hydrosoluble
- Le polymère doit avoir une capacité d'échange élevée (c'est-à-dire une densité de ligands élevée), ce qui permet de l'utiliser à faible concentration et ainsi limiter la polarisation de concentration

- Sa masse moléculaire doit être suffisamment élevée pour être retenu par la membrane
- Il doit posséder des propriétés de sélectivité
- Il doit avoir une bonne stabilité chimique pour pouvoir être régénéré
- Il doit avoir un coût relativement bas.

L'examen de la littérature montre que, parmi ces différents facteurs, la densité de ligands, laquelle déterminera le volume de polymère à ajouter dans la solution à traiter, est probablement le plus important. Si la densité de ligands est faible, un plus grand volume de polymère sera alors nécessaire, ce qui peut augmenter considérablement la viscosité de la solution et réduire le flux de perméation.

Il existe trois grandes classes de polymères solubles dans l'eau qui permettent de fixer fortement les cations métalliques, à savoir :

- i) Les polyélectrolytes porteurs de fonctions amine tels que le poly(éthylèneimine) (PEI), le poly(allylamine) (PAA)], le poly(acide acrylique) (PA), la carboxyméthylcellulose (CMC) ou de fonctions hydroxyle tels que le poly(alcool vinylique) (PVA)] [Rumeau et coll., 1992 ; Barron-Zambrano et coll., 2002 ; Pastor et coll., 2002 ; Islamoglu et Yilmaz, 2006 ; Kryvoruchko et coll., 2004 ; Molinari et coll., 2004a,b, 2006a,b, 2008 ; Kuncoro et coll., 2005 ; Cojocar et Zakrzewska-Trznadel, 2007]
- ii) Les polyélectrolytes modifiés par des ligands complexants [PEI modifiées, diéthylaminoéthylcellulose...] [Trivunac et Stevanovic, 2006]
- iii) Les copolymères synthétiques obtenus par copolymérisation de monomères vinyliques [Juang et Chiou, 2000a ; Molinari et coll., 2004b, 2006b].

Des macroligands naturels comme la pectine, l'alginate et le chitosane sont également apparus ces dernières années (Tableau 2.2).

Membrane	MWCO	Polymère	MW (Da)	[Polymère] ^a ou m_p/m_M^b ou w_p/w_M^c ou m'_{gf}/m'_M^d	Ion(s) métallique(s)	[ion métallique] ^a	pH	Références
	5	PEI	50 000	1802–186,7	Hg ²⁺	90,1–832,8	5	Uludag et coll., 1997
Carbone/zircone	15	PEI	25 000	10 000	Cu ²⁺	500	3 à 6	Canizares et coll., 2002
Carbone/zircone	10	PEI	25 000	5 000	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺	200	3 à 6	Canizares et coll., 2002
PES	10, 30	PEI	60 000	150-300	Cu ²⁺ , Ni ²⁺	50	3,5 à 9,5	Molinari et coll., 2006a, 2008
Cellulose régénérée	10	PEI	70 000	300	Cd ²⁺	112	3 à 9	Li et coll., 2008
Cellulose régénérée	5	PEI	750 000	36–414	Co ²⁺	40–80	4 ; 5,2 ; 6,4	Cojocarú et coll., 2009
PES	30	PEI	50 000	$m_p/m_M = 2 - 10$	Ni ²⁺		3 à 9	Shao et coll., 2013
Carbone/zircone	10	PA	250 000	5 000–10 000	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺	500	3-6	Canizares et coll., 2002
Céramique	10	PA	240 000	$w_p/w_M = 0 - 6,9$	Pb ²⁺ , Cd ²⁺	25	2-5	Canizares et coll., 2004
PS	75	PA	250 000	$\frac{m'_{gf}}{m'_M} = 0 - 100$	Mn ²⁺	1	4–9	Han et coll., 2007
PES	10	PA	100 000 15 000	$\frac{m'_{gf}}{m'_M} = 1 - 10$	Co ²⁺	10	3–6	Dambies et coll., 2010
PS		SPA	30 000	$m_p/m_M = 10 - 100$	Ni ²⁺ , Zn ²⁺		2–10	Korus et coll., 1999

PS	6	SPA	250 000	40–5000	Hg ²⁺ , Cd ²⁺	10–1500	5–8	Zeng et coll., 2009a,b
PES	30	SPA	30 000000	$m_p/m_M = 2 - 10$	Ni ²⁺		3–9	Shao et coll., 2013
PES	50	PVA	15 000 ; 49 000 ; 100 000	500–2000	Cu ²⁺	6.3–63	6,5– 12,5	Mimoune et Amrani, 2007
PES	50	PVA	15 000–100,00 0	1500	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ag ⁺	2,5x10 ⁴ – 5x10 ⁻⁴ M	7,1	Mimoune et coll., 2007
Cellulose régénérée	5	PVA	9 000–10 000	$m_p/m_M = 2 - 12$	Co ²⁺	10-50	4,5– 6,5	Uzal et coll., 2011
PES	3,10,10 0	PSS	100 000	0,02 M	Cd ²⁺	21	5	Moreno-Villoslada et Rivas, 2003
PES	3,10,10 0	PAA	100 000	0,05 M	Ni ²⁺	21	5	Moreno-Villoslada et Rivas, 2003
PES	10	CMC		0-1000	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺	10–100	3-9	Barakat et Schmidt, 2010
PAN	10	CMC		$m_p/m_M = 1, 2, 6$	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	0,2–200	2, 5, 8	Petrov et Nenov, 2004
PSA	13	DEAEC		500	Zn ²⁺ , Cd ²⁺	50	2–9	Trivunac et Stevanovic, 2006
Cellulose régénérée	10	PDDAC	200 000-350 000	2000	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	80–1190	2,0– 10,5	Juang et Chiou, 2001
PS	500	Pectine		w_p/w_M = 0,01 – 0,25	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺	10	3–11	Aroua et coll., 2007

PS	20	Alginate	294 000	50	Cu ²⁺ ,	2, 4	2–6	Benbrahim et coll., 1998
		Chitosane			Cu ²⁺ , Ni ²⁺			Taha et coll., 1996
Cellulose régénérée	10	Chitosane	41 0000	150-2010	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	260 (Cu ²⁺) et 1000 (Zn ²⁺)	2–10.5	Juang et Chiou, 2000a,b
Cellulose régénérée	10-30	Chitosane (DD = 87%)	41 000	2000	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	80–1190 80-1190	2,5–1 0,5	Juang et Chiou, 2001
Céramique	50	Chitosane (DD = 79%)	70 000	0-500	Cd ²⁺	10–54	2.5–8.5	Llorens et coll., 2004
Acétate de cellulose	30-100	Chitosane	170 000	50-300	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	10–100	5–9	Verbych et coll., 2005
Acétate de cellulose	30, 100	Chitosane	170	50-300	Cu ²⁺	5–30	3–8	Verbych et coll., 2006
	50	Chitosane (DD = 79%)	70 000	$\frac{m_p}{m_M} = 35 - 250$	Cd ²⁺	2.2–56	4–9	Sabaté et coll., 2006
PS	500	Chitosane		0,05 %	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺	10	3–11	Aroua et coll., 2007
PS	10	Chitosane		4800	As ³⁺ , As ⁵⁺	1,0–1,4		Lin et coll., 2008
PES	3,10	Chitosane	67 000	0,01 M	Cu ²⁺ , Ni ²⁺	32 (Cu ²⁺) et 29 (Ni ²⁺)	3–12	Zamariotto et coll., 2010

Tableau 2.2 : Principaux polymère utilisés dans le procédé PAUF. ^a : concentration en mg.L⁻¹ ; ^b : rapport molaire entre polymère et métal ; ^c : rapport massique entre polymère et métal ; ^d : rapport molaire entre groupements fonctionnels et métal.

PEI : poly(éthylèneimine) ; PA : acide polyacrylique ; SPA : polyacrylate de sodium ; PVA : alcool polyvinylique ; PSS : poly(styrène sulfonate) de sodium ; PAA : poly(allylamine) ; CMC : carboxyméthylcellulose ; DEAEC : cellulose diéthylaminoéthyle ; PDDAC : chlorure de polydiallyldiméthylammonium

Intérêt du chitosane

La majorité des polymères hydrosolubles commerciaux sont des dérivés du pétrole synthétisés en utilisant une chimie qui n'est pas toujours sûre ou respectueuse de l'environnement. Aujourd'hui, il y a un intérêt croissant pour le développement de polymères biosourcés à faible coût. Le chitosane en fait partie. Il est obtenu à partir de la chitine qui est un déchet naturel issu des produits de la mer (crevettes, crabes, calamars ou coquilles de homard). C'est donc une substance bon marché car abondante et écologiquement intéressante [Crini et Badot, 2008]. La Figure 2.1 schématise la structure du chitosane commercial. Le chitosane possède également une multitude de propriétés physico-chimiques (Tableau 2.3). Toutes ces propriétés sont mises à profit dans la PAUF.

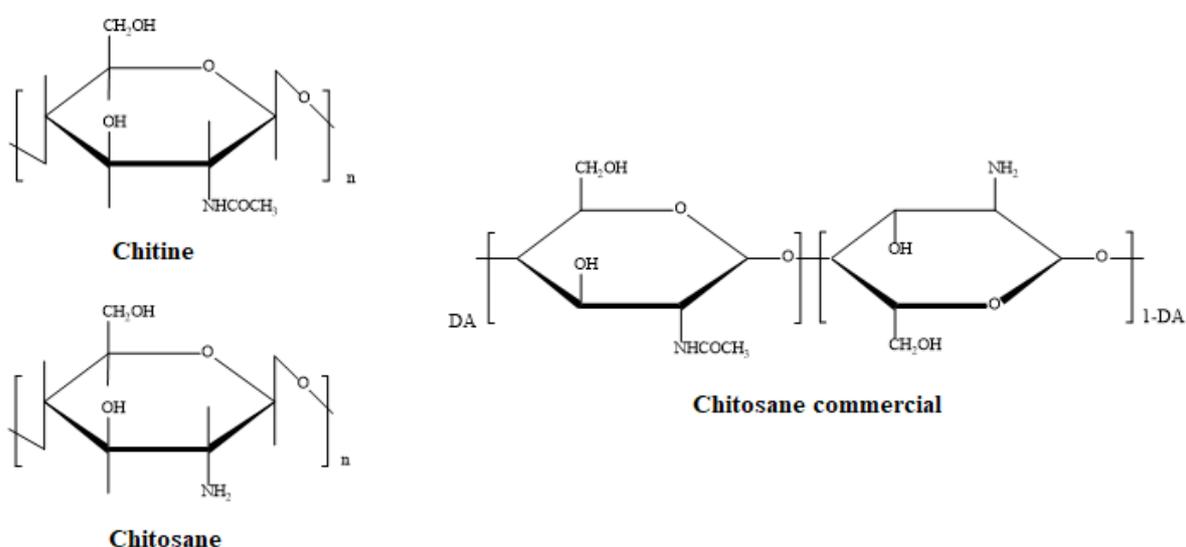


Figure 2.1 : Structure chimique de la chitine [poly(N-acétyl-β-D-glucosamine)], du chitosane [poly(D-glucosamine)] et du chitosane commercial (un copolymère caractérisé par son degré moyen d'acétylation (DA)).

Propriétés physico-chimiques intrinsèques	Propriétés en tant que polyélectrolyte (à pH acide)
<ul style="list-style-type: none"> • Amino-polysaccharide linéaire à forte teneur en azote • Structure rigide de la D-glucosamine • Nombreux groupes réactifs • Cristallinité élevée • Hydrophilie • Capacité à former des liaisons hydrogène • Base faible (nucléophile puissant, pK_a ~ 6,3) 	<ul style="list-style-type: none"> • Biopolymère cationique à forte densité de charge (une charge positive par résidu de glucosamine) • Propriétés de chélation et de complexation • Agent flocculant • Propriétés de piégeage et d'adsorption • Filtration et séparation • Capacité de formation de film • Adhésivité

<ul style="list-style-type: none"> • Soluble dans des solutions aqueuses diluées d'acides • Insoluble dans l'eau et les solvants organiques • Conductivité ionique 	
---	--

Tableau 2.3 : Propriétés physico-chimiques du chitosane.

Chaque lot commercial de chitosane est caractérisé par son poids moléculaire (MW), son degré d'acétylation (DA) ou de désacétylation (DD) et sa cristallinité. On peut choisir le polymère adéquat pour chaque séparation. La structure du chitosane est caractérisée par la présence de groupements amine et acétamide (Figure 2.1) auxquels il convient d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyle qui lui confèrent un fort caractère hydrophile. En milieu acide, la protonation des fonctions amine rend le polymère soluble et celui-ci se comporte alors comme un polyélectrolyte (pK_a de $\sim 6,3$, fonction du DD). Il faut noter que c'est le seul polymère cationique parmi tous les autres biopolymères. Les avantages liés à l'utilisation du chitosane sous forme dissoute sont liés à la disponibilité des fonctions amine ainsi qu'à leur accessibilité. La mise en solution du polymère provoque l'apparition de forces de répulsion entre les chaînes macromoléculaires ce qui permet de débobiner les chaînes et de rendre les sites internes accessibles [Juang et Chiou, 2000b; Guibal, 2004; Crini et Badot, 2008]. La présence de liaisons hydrogène intermoléculaires qui existent dans le polymère solide sont également défavorisées : ceci facilite également l'accessibilité des fonctions amine internes et augmente ainsi le nombre de groupes amine disponibles pour interagir avec les cations métalliques.

L'affinité du chitosane pour les ions de métaux de transition a été largement étudiée. Des exemples de séries d'affinité sont présentés dans le Tableau 2.4. Quel que soit le type de chitosane utilisé, les résultats s'expliquent principalement par les interactions entre les fonctions amine du chitosane et les ions métalliques. Par exemple, en étudiant les coefficients de perméabilité diffusive de 15 ions métalliques à travers des membranes de chitosane, Krajewska [2001] a montré que l'ordre des coefficients ($Cu^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Pb^{2+} < Co^{2+} < Cd^{2+} < Ag^+$) correspondait à la séquence d'affinité ion métallique/polymère, ce qui prouve la chélation de ces ions par le chitosane. En étudiant les interactions entre les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr(VI) et des billes de chitosane, Kaminski et coll. [2008] ont rapporté qu'à faibles concentrations, la séquence d'adsorption suivait cet ordre : $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr(VI)$, confirmant

que le chitosane présentait une forte affinité vis-à-vis du cuivre. Toutefois, à des concentrations plus élevées, la séquence d'adsorption était différente : $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cr(VI)$. Des résultats similaires ont également été rapportés par Vold et coll. [2003].

Toutefois, l'utilisation du chitosane pose certains problèmes. Dans un procédé PAUF, son utilisation nécessite l'ajout d'acide pour permettre une dissolution complète dans l'eau car une quantité minimale de groupes NH_3^+ est nécessaire pour empêcher la formation de particules et/ou la floculation. Il est donc important de trouver les conditions expérimentales permettant la préparation des solutions. De plus, un autre inconvénient est lié à la difficulté de trouver des sources reproductibles de chitosane avec un poids moléculaire approprié en fonction de la membrane utilisée.

Séquences d'affinité du chitosane pour différents ions de métaux de transition	Références
$Hg^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+} > Ag^+ > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$	Koshijima et coll. (1973)
$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$	Muzzarelli (1973)
$Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Pb^{2+}$	Yang et Zall (1984)
$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$	Mitani et coll. (1992)
$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$	Inoue et coll. (1993)
$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$	Ishii et coll. (1995)
$Cu^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+}$	Huang et coll. (1996)
$Cu^{2+} > Hg^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$	Rhazi et coll. (2002)
$Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$	Kaminski et coll. (2008)

Tableau 2.4 : Exemples d'affinité du chitosane pour des ions de métaux de transition.

3. Revue bibliographique sur l'utilisation du chitosane et de la CMC en UF assistée par polymère

Comme pour tout couple polymère-ion, la rétention des ions métalliques par UF assistée par du chitosane dépend à la fois des caractéristiques du biopolymère (origine, DA, poids moléculaire moyen, polydispersité) et des ions à séparer (taille et nombre de charge de l'ion

métallique, type de contre-ion associé), des caractéristiques de la solution (pH, force ionique, nature des sels, température), du comportement du chitosane en solution (solubilité, cristallinité) et des caractéristiques du système de filtration utilisé (seuil de coupure de la membrane, nature du matériau membranaire, conditions hydrodynamiques). Cette grande diversité expérimentale rend particulièrement difficile la comparaison entre les études.

Les polymères, lesquels présentent généralement de grands indices de polydispersité, doivent d'abord être purifiés de leur fraction de poids moléculaire inférieur au seuil de coupure de la membrane. Par exemple, 25% d'un chitosane donné avec une masse moléculaire moyenne égale à 410 kDa traverse des membranes de seuil de coupure égal à 10 kDa [Juang et Chiou, 2000a]. Cette opération de purification, bien que coûteuse en temps, permet d'augmenter substantiellement la rétention des métaux par le chitosane [Llorens et coll., 2004].

Juang et Chiou [2000a] ont mené une étude approfondie sur l'UF de chitosane de masse moléculaire égale à 410 kDa. En milieu acide, la comparaison des flux de perméation montre que le rapport J_v/J_w (J_v et J_w sont respectivement les flux de perméation lors de la filtration d'une solution donnée et d'eau pure) est quatre fois plus élevé pour une membrane de seuil de coupure de 10 kDa que pour une membrane de seuil de coupure de 30 kDa bien que la transmission du chitosane soit de 30% pour les deux membranes utilisées. La forte chute du flux relatif de perméation observée pour la membrane de 30 kDa peut être expliquée par la polarisation de concentration et la formation d'une couche de gel. Les auteurs ont observé la réduction classique du rapport J_v/J_w (d'un facteur deux) lorsque le pH de la solution passe d'un pH acide au pH neutre. Cette chute de J_v/J_w est observable pour toutes les polyamines lorsque la solution passe d'un milieu acide au pH de neutralisation du polymère. La neutralisation des polyamines réduit leur stabilité en solution en raison de la diminution de leur répulsion électrostatique. Il en résulte une perte de solubilité et leur précipitation. La précipitation du chitosane peut bloquer très efficacement les pores de la membrane. En revanche, Juang et Chiou [2000a,b] ont observé une forte augmentation du rapport J_v/J_w (tendant vers 1) au-delà de pH 7. Ce résultat serait dû à un dépôt du polymère insoluble ailleurs que sur la membrane.

3.1 Cations métalliques

L'UF assistée par du chitosane est en plein développement. Les trois principaux avantages souvent mis en avant concernant l'utilisation du chitosane en PAUF sont (i) la bonne capacité de chélation des chaînes de polymère vis-à-vis de nombreux ions métalliques,

notamment ceux utilisés dans l'industrie des traitements de surface (capacité due à sa forte densité de charge), (ii) l'excellente sélectivité des séparations obtenues [Volchek et coll., 1993 ; Taha et coll., 1996 ; Chauffer et Deratani, 1998 ; Juang et Chiou, 2001 ; Rivas et coll., 2003 ; Aroua et coll., 2007] et (iii) la possible régénération du biopolymère sans dégradation [Llorens et coll., 2004]. La majorité des métaux de transition peut être complexée par le chitosane avec toutefois des performances qui varient significativement. Le chitosane possède en effet une bonne capacité à séparer de nombreux métaux (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ...) ou à les récupérer sélectivement à partir de milieux complexes. Les métaux alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ba^{2+}) montrent une certaine affinité pour le chitosane mais qui reste inférieure à celle des métaux de transition. Seuls les métaux alcalins (Li^+ , Na^+ et K^+) n'ont pas d'affinité pour le chitosane [Krajewska, 2001]. Cette propriété est particulièrement intéressante pour une application industrielle en décontamination sur des mélanges polycontaminés. Il faut également noter que la sélectivité peut être liée aux mécanismes de fixation, et donc au pH utilisé. Il faut tenir compte non seulement du pH, mais également d'autres paramètres comme la quantité d'amines présentes sur les chaînes macromoléculaires, et donc du DD, du poids moléculaire et de la cristallinité. Le DD et le poids moléculaire sont des caractéristiques importantes car elles conditionnent un grand nombre des propriétés du chitosane dont son comportement dans l'eau, et donc sa capacité de fixation. La cristallinité contrôle les propriétés d'hydratation et de gonflement du chitosane en solution, lesquelles, à leur tour, influent sur ses propriétés diffusionnelles [Guibal, 2004; Crini et Badot, 2008]. Le chitosane est souvent considéré comme un copolymère cationique, linéaire et flexible présentant une meilleure capacité de fixation que la PEI. Cependant, cette flexibilité est fonction de la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. Cette conformation, et donc également la viscosité des solutions, dépendent également du DD et du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge de la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les macromolécules sont très étendues (phénomène de répulsion des charges) et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes macromoléculaires sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité (phénomènes d'interactions entre les chaînes). Plus le pH est bas, plus la viscosité augmente. La viscosité augmente également avec le DD car plus le polymère est désacétylé, plus il y a de groupements amine libre qui peuvent se protoner, ce qui augmente sa solubilité. La viscosité augmente également avec la concentration et est également fonction du poids moléculaire des chaînes macromoléculaires. Bien évidemment, la viscosité chute lorsque la température augmente.

En général, on utilise des biopolymères de masse moléculaire élevée qui permettent non seulement de minimiser la fuite de polymères de faibles masse mais également d'utiliser des membranes d'UF avec des seuils de coupure plus élevés, ce qui permet alors d'augmenter le flux volumique de perméation [Juang et Chiou, 2001; Tabatabai et coll., 1995]. Le principal intérêt du chitosane reste néanmoins les fortes capacités de fixation obtenues bien que sur ce point il y a également débat. En effet, bien que plusieurs travaux fassent état de la bonne rétention de cations métalliques divalents par le chitosane [Juang et Chiou, 2000a, 2000b ; Llorens et coll. 2004 ; Bal et coll., 2006 ; Verbych et coll., 2006 ; Miretzky et Fernandez Cirelli, 2009], la constante de complexation du chitosane pour les cations métalliques reste néanmoins modérée à faible. L'affinité du chitosane pour les cations métalliques est en effet variable car elle dépend notamment du pH.

Juang et Chiou [2000b] ont montré la sélectivité du chitosane pour les ions Cu^{2+} dans un mélange d'ions Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} . La présence de chitosane à une concentration deux fois supérieure à celle des ions Cu^{2+} améliore la rétention des ions par un facteur 6 à 10 à $\text{pH} < 6$ (pH de précipitation de Cu^{2+} dans les conditions de l'étude). Dans le cas de la filtration d'une solution d'ions Cu^{2+} en présence de 2 eq. de chitosane, la rétention du métal se situe entre 50 et 75 % en milieu légèrement acide (pH 3 à 6), pour être totale au-delà de pH 8 [Juang et Chiou, 2000b]. Les auteurs ont également mis en évidence la capacité du chitosane à séparer les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} , à la différence de la PEI. Dans une autre publication, Juang et Chiou [2001] ont montré que le chitosane est beaucoup plus efficace que la PEI pour extraire et concentrer les ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} . Il est à noter que la complexation des métaux alcalins Na^+ et K^+ par le chitosane n'est pas en accord avec les résultats obtenus par Krajewska [Krajewska, 2001].

C'est donc en milieu alcalin que le traitement des solutions contenant des cations métalliques divalents est optimal en combinant, d'une part la complexation du cation métallique par le polymère et la précipitation des hydroxydes métalliques, et d'autre part, des flux relatifs de perméation voisins de 100%. Toutefois, l'hydrolyse du chitosane survient en milieu alcalin. Des comportements similaires ont été observés pour Ni^{2+} , tandis que pour le Zn^{2+} , la rétention devient totale seulement vers pH 10, à cause de la formation d'hydroxydes. La présence de cations Na^+ et Ca^{2+} , même à des concentrations très élevées, a peu d'influence sur la fixation de Cu^{2+} par le chitosane en milieu acide. Ceci indique que l'interaction métal-polymère est plutôt une liaison de coordination. Par exemple, Verbych et coll. [2006] ont montré que l'introduction de NaCl dans la solution n'a aucune influence sur la fixation du cuivre mais que la présence de CaCl_2 à concentration élevée peut défavoriser les interactions chitosane-métal.

En revanche, l'augmentation de la salinité induit une chute importante du flux de perméation, probablement due à une réduction de la répulsion électrostatique entre polycations.

Taha et coll. [1996], Juang et Chiou [2000a,b], Llorens et coll. [2004] et Kuncoro et coll. [2005] ont montré que l'efficacité du chitosane varie avec sa concentration (un débat contradictoire existe également sur ce paramètre) et le pH du milieu. La viscosité des solutions de chitosane peut influencer les performances d'UF en jouant sur l'hydrodynamique du système. Kuncoro et coll. [2005] ont montré que les performances du procédé dépendent principalement du pH de la solution. Ils ont montré que la récupération des ions mercure augmente avec le pH pour se stabiliser autour de pH 5,5. Les auteurs ont montré également que la fixation du mercure augmente avec l'excès de polymère avant d'atteindre une stabilisation au-delà d'un ratio molaire amine/mercure de 5-7. Néanmoins, il n'est pas nécessaire d'ajouter un trop large excès de polymère pour avoir la meilleure performance de fixation. Il faut également signaler des problèmes de colmatage dans des conditions qui favorisent les phénomènes d'agrégation [Juang et Chiou, 2001] ou lorsqu'il y a dégradation du polymère en milieu basique [Juang et Chiou, 2000a,b].

Verbych et coll. [2006] ont montré que les complexes chitosane/ions métalliques sont très stables et se déposent facilement à la surface de la membrane et des pores. De plus, il n'est pas nécessaire d'utiliser de fortes concentrations en polymère. Les auteurs mettent en avant la capacité d'échange élevée du chitosane en milieu neutre. Des résultats similaires ont été précédemment publiés dans le cas du Cd^{2+} [Llorens et coll., 2004].

Les deux ions métalliques qui se fixent facilement sur le chitosane sont Cu^{2+} et Hg^{2+} [Guibal, 2004]. Cependant, l'ordre de fixation/rétention varie également selon les auteurs. Dans le cas des cations Hg^{2+} , Cu^{2+} et UO_2^{2+} , une capacité de fixation pouvant atteindre 2 mmol de métal par gramme a été rapportée dans la littérature. Elle est de 0,5 à 1 mmol de métal par gramme pour les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} et inférieure à 0,5 mmol de métal par gramme pour les ions Ni^{2+} et Co^{2+} . Dans le cas des anions métalliques (vanadate, molybdate...), les performances de rétention sont plus élevées atteignant jusqu'à 7-8 mmol de métal par gramme [Guibal, 2004]. Ces différences dans les capacités de fixation permettent d'entrevoir qu'en mélange complexe, certains ions seront préférentiellement retenus. Les séparations dépendent essentiellement du pH mais ne dépendent pas, en général, de la force ionique de la solution contrairement à la PEI.

Les cations monovalents, notamment les alcalins, ont généralement peu d'affinité chimique pour le chitosane. Les trivalents sont d'autant mieux éliminés qu'ils s'hydrolysent généralement à pH acides. Ils ont aussi plus d'affinité pour des polymères oxygénés comme la

pectine qui présente un meilleur effet chélate [Aroua et coll., 2007]. La fixation des ions Au^{3+} par des biopolymères peu coûteux comme le chitosane et la séricine a été étudiée [Chen et coll., 2011], mais cette dernière qui possède des fonctions amide, s'est révélée plus efficace.

Tous ces résultats de chélation s'expliquent notamment par le comportement du chitosane en solution. Comme d'autres polymères hydrosolubles, la capacité complexante du chitosane vis-à-vis de nombreux cations métalliques est plus élevée lorsqu'il est sous forme soluble parce que les chaînes macromoléculaires se trouvent mieux déployées ce qui augmente leur surface d'interaction [Guibal, 2004]. La fixation des ions métalliques augmente avec la concentration en polymère via la loi d'action de masse. Mais, augmenter le ratio chitosane/ion métallique affecte très rapidement le flux de perméation en milieu acide et neutre, de manière hyperbolique en milieu acide, et extrêmement brutale à pH 6 [Verbych et coll., 2005, 2006]. En général, la concentration en polymère augmente exponentiellement au voisinage de l'interface membrane-solution sur une épaisseur de quelques dizaines de microns (phénomène de polarisation de concentration). Un simple modèle à deux phases a permis de décrire correctement l'évolution des rétentions observées [Llorens et coll., 2004].

Dans la plupart des cas, l'interaction des cations métalliques avec un polymère (de surcroît polycationique comme le chitosane) ne permet pas de conduire à la formation de floccs qui sédimentent; les ions métalliques restent donc en suspension. L'UF offre alors une barrière physique adaptée à la taille des polymères, qui permet, malgré tout, de filtrer à des pressions plus faibles et d'obtenir des flux de perméation plus élevés par rapport à la NF. Cela offre en outre la possibilité de réutiliser facilement le polymère retenu, en libérant par exemple les ions métalliques en milieu acide pour les précipiter par électrolyse. Un autre avantage souvent évoqué lors de l'utilisation du chitosane concerne en effet l'étape de régénération [Llorens et coll., 2004 ; Juang et Chiou, 2000a]. Une fois complexés par les chaînes de chitosane, les ions métalliques peuvent être facilement « décomplexés » après la séparation par membrane. Il est alors possible de concentrer le métal de manière à justifier sa récupération par des procédés plus conventionnels (méthodes de précipitation par exemple) pour lesquels l'application sur les solutions initiales (à faibles concentrations) n'est pas économiquement rentable. Rivas et coll. [2003] ont montré que les polluants métalliques peuvent être concentrés par un facteur 100. Après élimination des ions métalliques présents dans le concentrat, le polymère peut, par exemple, être remis sous sa forme complexante par ajout de base. Cette technique permet aussi de séparer des ions métalliques de même valence sur la base de leur affinité chimique pour le polymère, et peut donc concurrencer l'électrodialyse ou les résines échangeuses, notamment si une étape de désinfection de la solution traitée est nécessaire. Ainsi, Molinari et coll. [2008] ont

rapporté la séparation des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} par UF en présence de PEI, tandis que Verbych et coll. [2006] ont décrit celle des ions Cu^{2+} et Ca^{2+} en présence de chitosane.

Pour les cations métalliques, la régénération se fait souvent par acidification ou par électrolyse, ce qui rend réversible la fixation des métaux par complexation. Il peut y avoir néanmoins un risque de dégradation du polymère bien que sur ce point il y a débat. Par exemple, Llorens et coll. [2004] ont mis en avant la facile régénération du polymère sans aucune dégradation. Cette régénération permet certes son recyclage et sa réutilisation pour un nombre élevé de cycles de fixation/désorption, mais la stabilité du polymère au cours de ces différents cycles (en particulier pour du chitosane de masse moléculaire élevée) constitue un point critique du procédé pour d'autres auteurs [Volchek et coll., 1993 ; Geckeler et Volchek, 1996 ; Juang et Chiou, 2001]. Certains ions métalliques comme les ions palladium [Guibal, 2004] et cadmium [Llorens et coll., 2004] sont plus facilement désorbés que d'autres comme les ions platine. L'optimisation des étapes de fixation et de régénération peut également conduire à un enrichissement significatif de la solution en l'un des ions métalliques [Llorens et coll., 2004]. Des modifications des chaînes de chitosane sont également possibles et ont été proposées pour améliorer la capture des cations [Emara et coll., 2011]. Les propriétés de chélation (fixation et sélectivité) peuvent être en effet améliorées en modifiant chimiquement le polymère par des greffages sur les fonctions amine de groupements fonctionnels spécifiques. Le chitosane est une polyamine très réactive et sa modification par voie chimique permet d'augmenter le nombre de sites de chélation/complexation (et donc les capacités de fixation de ses chaînes de polymère), d'améliorer sa sélectivité intrinsèque de fixation en y apportant des groupements spécifiques pouvant conduire à changer le mécanisme de fixation et/ou étendre le champ d'application du polymère en modifiant la gamme de pH. De nombreux ligands peuvent être ainsi greffés sur les unités glucose du chitosane tels que des dérivés ayant des fonctions acide carboxylique ou phosphorique, ou encore des groupes sulfurés [Varma et coll., 2004 ; Wu et coll., 2010 ; Emara et coll., 2011]. Par exemple, la récupération sélective des métaux précieux ou des métaux très toxiques nécessite une modification des fonctions amine du chitosane et donne lieu à des systèmes élaborés facilement accessibles [Arrascue et coll., 2003 ; Chang et coll., 2006].

Le choix du seuil de coupure de la membrane est très important. De fortes chutes de flux relatif de perméation sont observées pour les seuils de coupure les plus élevés pour lesquels une fraction importante de polymère peut pénétrer dans les pores. Il semble que les seuils de coupure de 10 à 30 kDa soient les plus adaptés [Verbych et coll., 2005, 2006].

Verbych et coll. [2005] ont étudié l'effet d'acides humiques et fulviques dans des eaux contenant des cations divalents lors du traitement d'UF. Ils ont constaté que la présence d'acides

humiques ne réduit pas la rétention des cations métalliques et qu'au contraire, elle augmente cette dernière lorsque les concentrations en chitosane et en acide humique augmentent. En revanche, l'augmentation de la concentration des réactifs (chitosane et acides humiques) entraîne une réduction importante du flux de perméation par formation de complexes chitosane-acides humiques, avec une accumulation sur la membrane qui provient de la neutralisation de la charge et de la polarisation de concentration.

En conclusion, de nombreux cations métalliques peuvent être fixés par le chitosane bien que l'affinité soit variable. Cependant, le fait que les constantes de formation soient relativement faibles constitue un avantage. En effet, cela permet de régénérer facilement le polymère après complexation [Llorens et coll., 2004]. Dans certains cas, une modification chimique du polymère est nécessaire, notamment pour augmenter ses capacités de fixation ou sa sélectivité. Cette modification peut également permettre de s'affranchir de l'utilisation de réactifs chimiques pour libérer le cation métallique concentré. Pour éviter des chutes de flux importants et rapides, il est important de filtrer à faible pression transmembranaire et vitesse tangentielle élevée. La filtration en milieu alcalin est la plus efficace mais il y a un risque de dégradation du chitosane.

3.2 Complexes métalliques

Plusieurs associations de complexes anioniques avec le chitosane ont été rapportées. Par exemple, l'UF d'As(V) dans des eaux contenant des acides humiques à pH 7,6 montre un colmatage important des membranes de cellulose dû à la formation d'un gel, lequel est fortement réduit par l'ajout de chitosane [Lin et coll., 2008]. Il semble que les acides humiques se fixent préférentiellement sur le chitosane et le rendent plus soluble. À pH 7,6, le chitosane est incapable de retenir directement l'As(V) anionique, mais il s'associe au complexe As-acide humique. Par ailleurs, le chitosane est capable de retenir un grand nombre de complexes anioniques dans lesquels le cation métallique est stabilisé par un ligand. Ainsi, le complexe Cu-citrate [Guzman et coll., 2003] et le complexe Cu-EDTA [Glyenè et coll., 2006] ont été piégés par du chitosane en milieu légèrement acide. Les forces motrices de ce piégeage sont des interactions électrostatiques entre polyions de charges opposées, des interactions directes entre métal et chitosane et de nombreuses liaisons hydrogène. Ces observations ont été confirmées avec la PEI sur les chélates de cuivre et de nickel avec l'acide nitrilo-triacétique et l'EDTA [Zamariotto et coll., 2010]. Une rétention supérieure à 98% a été observée entre pH 4 et 9.

Cependant, plus l'ion métallique est encapsulé par l'agent chélatant, moins il est retenu parce que le nombre de ligands autour du métal diminue. L'excès de ligands libres, anioniques, fixés par le polycation est peu à peu déplacé par le métal, qui forme un complexe de coordination plus stable.

3.3 Espèces anioniques

En tant que polycation, le chitosane s'associe à des polyanions à $\text{pH} \leq 6$, avec les acides humiques et fulviques [Verbych et coll., 2005], les ions tartrate, citrate et avec les polyaminocarboxylates comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) [Gyliené et coll., 2006, 2008]. La stabilité de ces complexes dépend fortement de la concentration en polymères et du pH. Les interactions reposent sur l'attraction électrostatique mais la présence de nombreuses liaisons hydrogène peut également renforcer la stabilité de ces systèmes. Les ions métalliques à valence élevée, qui s'hydrolysent sous la forme d'anions, peuvent être capturés par le chitosane en milieu acide. Par exemple, Aroua et coll. [2007] rapporte un abattement de 70% du Cr(VI) à pH acide lors d'une filtration sur une membrane de PES en présence de chitosane tandis qu'il se rapproche de 100% dans le cas de la PEI.

4. Mécanismes de l'ultrafiltration assistée par polymère

En UF, les cations métalliques ne peuvent pas être retenus par la membrane puisque la taille des ions est inférieure au diamètre des pores de la membrane. Avec le procédé PAUF, la séparation est fonction de la force d'interaction entre les ions métalliques et les groupes fonctionnels des chaînes de polymère. Si ces interactions sont suffisamment fortes et si l'entité ainsi obtenue possède une taille suffisante, elle sera alors retenue par la membrane. Les ions métalliques non fixés sur le polymère traversent quant à eux la membrane. Les principes généraux et les concepts fondamentaux du procédé PAUF obtenus avec différents polymères fonctionnels hydrosolubles ont fait l'objet d'un examen approfondi par Rivas et coll. [2011].

Le procédé PAUF avec du chitosane associe également les deux mécanismes pour la récupération des ions métalliques, à savoir l'interaction polymère/ion en solution et la séparation par la membrane [Verbych et coll., 2006 ; Aroua et coll., 2007]. Le chitosane et la solution d'ions métalliques sont mis en contact dans le réservoir d'alimentation du pilote de filtration. Les chaînes macromoléculaires interagissent avec les ions métalliques conduisant à des chaînes polymère-métal, lesquelles sont ensuite retenues lors de la filtration par un

mécanisme d'exclusion de taille. Les espèces non liées au polymère, de taille inférieure à celle des pores, traversent quant à elles la membrane. En effet, le principe repose sur l'augmentation de la taille du soluté cible par interaction de ce dernier avec les chaînes macromoléculaires du chitosane.

Deux mécanismes sont clairement établis pour expliquer la rétention des ions métalliques par des membranes d'UF : les *interactions électrostatiques attractives* entre le polymère chargé et les ions métalliques de charge opposée et la *complexation/chélation* des ions métalliques par le polymère. Il est à noter que la formation de paires d'ions a également été évoquée dans la littérature [Guibal, 2004; Crini et Badot, 2008]. On suppose que la fixation des ions métalliques sur le polymère fait intervenir un ou plusieurs mécanismes, incluant la coordination par des groupes aminés pendants ou en combinaison avec des groupes hydroxyles, et l'échange d'ions avec des groupes aminés protonés par échange de protons ou échange d'anions, le contre-ion étant échangé avec l'anion métallique. D'autres interactions sont également évoquées comme des liaisons hydrogène, des interactions hydrophobes et des interactions physiques dues à la structure du réseau de chaînes macromoléculaires. La nature de l'interaction dépend de plusieurs paramètres liés au polymère (charge, DA, poids moléculaire, modification chimique), à la solution (pH, force ionique, quantité de polymère, concentration en ions métalliques) et à la chimie de l'ion métallique (charge ionique, capacité à être hydrolysé et à former des espèces polynucléaires).

Malgré un nombre important de publications consacrées à la fixation des ions métalliques par le chitosane, il y a encore débat sur les mécanismes mis en jeu [Monteiro et Airoidi, 1999 ; Rhazi et coll., 2002 ; Llorens et coll., 2004 ; Debbaudt et coll., 2004 ; Verbych et coll., 2006]. Suivant l'interaction entre l'espèce métallique et le chitosane, on observe la rétention des anions métalliques (Cr(VI), As(V),...) en milieu acide par la polycation, ou la rétention de cations métalliques à $\text{pH} \geq 3$. Comme l'UF est aussi capable d'éliminer très efficacement les hydroxydes métalliques colloïdaux [Juang et Chiou, 2000a,b], quantifier en milieu neutre et alcalin ce qui résulte de l'interaction avec le chitosane est souvent difficile et peu d'études offrent cet éclaircissement [Llorens et coll., 2004].

En étudiant la chélation du cuivre par du chitosane, Domard [1987] a été le premier à proposer un mécanisme dit modèle pendent (*pendent model*) qui considère que l'ion métallique est lié à une fonction amine tel un pendentif (le reste de la sphère de coordination du cuivre est occupée par des fonctions hydroxyle du chitosane ou la sphère d'hydratation). D'autres auteurs [Muzzarelli et coll., 1980 ; Schlick, 1986 ; Rhazi et coll., 2002] suggèrent un mécanisme par pontage (*bridging model*) qui met en jeu deux fonctions amines appartenant à deux chaînes

macromoléculaires ou à une même chaîne (la sphère de coordination est complétée par la contribution de deux groupes hydroxyle du chitosane ou de la sphère d'hydratation [Guibal, 2004]). Il est encore aujourd'hui difficile de trancher entre ces deux modèles [Monteiro et Airoidi, 1999 ; Debbaudt et coll., 2004]. En utilisant des résultats de modélisation moléculaire, Sabaté et co-workers [Llorens et coll., 2004 ; Sabaté et coll., 2006] ont proposé deux complexes pour le cadmium faisant intervenir les groupements amine du chitosane : $\text{Cd}(\text{R-NH}_2)^{2+}$ et $\text{Cd}(\text{R-NH}_2)_2^{2+}$.

Conclusion

Ce chapitre rend compte des travaux récents consacrés à l'utilisation du chitosane dans le procédé PAUF pour extraire, concentrer et séparer des métaux présents en solution. Les conclusions peuvent être résumées ainsi :

- Fixation d'une grande variété d'ions métalliques ;
- Concentration des solutions (même faiblement concentrées) ;
- Séparation sélective des cations métalliques ;
- Meilleure compréhension des mécanismes de fixation des ions métalliques grâce à la détermination de grandeurs thermodynamique (constantes d'équilibre, capacité de rétention maximale, etc.) et cinétique.

La grande capacité du chitosane à se lier aux ions métalliques, en plus de sa non-toxicité, sa recyclabilité et son prix, en font un bon substitut aux polyélectrolytes synthétiques conventionnels actuellement utilisés. Des résultats significatifs ont été obtenus à l'échelle du laboratoire. Cependant, le défi sera d'adapter les propriétés physico-chimiques du chitosane à la résolution de nouveaux problèmes (par exemple, le traitement de nouveaux mélanges industriels complexes). Bien que de nombreux travaux aient déjà été réalisés, les futures recherches doivent examiner certains des aspects suivants :

- Capture des ions métalliques issus d'eaux usées réelles avec des pH différents : par exemple, Zeng et coll. [2009a] ont montré que, par rapport au mercure, la complexation du cadmium était plus sensible à la modification du pH ;
- Influence des sels et des ligands sur les performances de la PAUF : les eaux usées chargées en métaux contiennent généralement de grandes quantités de sels et aussi des ligands (organiques) ;

- Influence du poids moléculaire et de la teneur en groupes aminés du chitosane sur les performances de la PAUF : peu de travaux relatent la façon dont ces facteurs affectent le comportement du chitosane.

Il ressort de cette revue bibliographique que le chitosane constitue un candidat très prometteur pour le procédé PAUF, et ce pour une large gamme d'applications.

Chapitre 3

MATERIAUX ET METHODES

Ce chapitre est consacré aux différents matériels et conditions expérimentales utilisés dans ce travail.

La *première partie* présente les quatre membranes étudiées, les deux polymères choisis pour mener l'ultrafiltration de solutions ioniques et les différentes solutions filtrées.

La *deuxième partie* présente la conduite des essais de filtration (pilote et conditions opératoires) et la troisième décrit les méthodes d'analyse chimique (ICP-AES, chromatographie ionique, COT) et de caractérisation de surface (potentiel zêta) mises en œuvre au cours de cette étude.

1. Matériels

1.1 Membranes

Trois types de membranes commerciales ont été utilisés :

- les membranes organiques d'ultrafiltration Desal GH et Desal GK (GE Water & Process Technologies (Trevose, Etats Unis))
- la membrane céramique d'ultrafiltration Ceram 60 (TAMI Industries, France)
- la membrane organique de nanofiltration AFC 40 (PCI Membrane Systems Ltd, Basingtoke, Royaume Uni).

Les membranes organiques (Desal GH, Desal GK et AFC 40) sont des membranes composites constituées de trois couches distinctes, à savoir une trame non tissée en polyester, une couche intermédiaire en polysulfone et une fine couche active en polyamide aromatique (Figure 3.1).

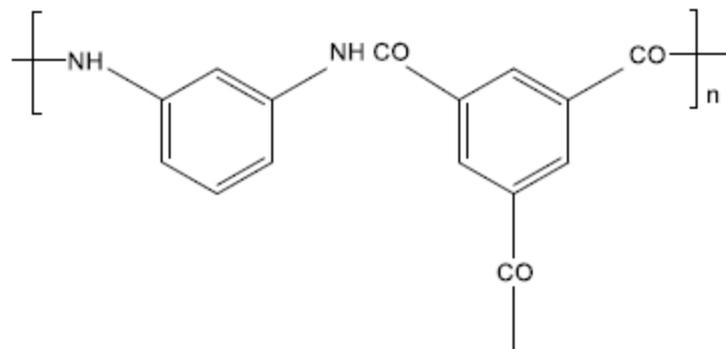


Figure 3.1 : Formules développées du polyamide.

Les membranes Desal sont des membranes planes alors que la membrane AFC 40 est une membrane tubulaire (diamètre externe de 12,7 mm et longueur de 1,22 m) monocanal. La

membrane Ceram 60 possède une couche active en dioxyde de titane. La nature chimique de son support n'est pas donnée par le fabricant. Il s'agit d'une membrane tubulaire (longueur de 600 mm) à 3 canaux (diamètre hydraulique de 3,6 mm par canal).

Les caractéristiques de ces membranes sont rassemblées dans le tableau 3.1.

Données fournies par le constructeur	Membranes	Desal GH	Desal GK	Ceram 60	AFC 40
	Domaine d'utilisation	UF	UF	UF	NF
	MWCO (Da)	2500	3500	8000	300
	Pression max. (bar)	27	27		60
	Intervalle de pH de travail	1-11	1-11	—	1,5-9,5
Taux de rejet*	CaCl ₂ (5 g.L ⁻¹)	—	—	—	60% (20-80 L.h ⁻¹ .m ⁻²)
	MgSO ₄ (5 g.L ⁻¹)	—	—	—	> 95% (20-80 L.h ⁻¹ .m ⁻²)
	Glucose (2 g.L ⁻¹)	—	—	—	83%
	Acide lactique (2 g.L ⁻¹)	—	—	—	39,2%
Données issues de travaux	Température maximale (°C)	70	70	—	60
	Lp ^{**} (10 ⁻¹⁴ m ³ .m ⁻²)	1,2	—	—	2,1 [±]
	Rayon de pore (nm)	0,85 ^{***}	1,15 [±]	—	0,53 ⁺
	Surface de filtration (m ²)	14x10 ⁻³	14x10 ⁻³	—	48,7x10 ⁻³

Tableau 3.1 : Principales caractéristiques des membranes utilisées.

* : taux de rejet pour une pression appliquée de 25 bars et une température de 25 °C ;

** : Efligenir et coll., 2014 ; *** : Déon et coll., 2013 ; ± : Déon et coll., 2017 ; + : Déon et coll., 2018.

On notera que les rayons de pore moyen des membranes Desal GH et Desal GK (déterminés respectivement à partir des mesures de taux de rejet du PEG 600 Da [Déon et coll., 2013] et 1000 Da [Déon et coll., 2017] à l'aide d'un modèle hydrodynamique) sont relativement petits par rapport aux seuils de coupure moléculaire (MWCO) fournis par le fabricant.

1.2 Polymères

L'ultrafiltration de solutions contenant des ions nickel (II) ou des oxyanions du sélénium (HSeO_3^- , SeO_3^{2-} , HSeO_4^- et SeO_4^{2-}) a été menée en présence de deux polymères naturels : le chitosane et la carboxyméthylcellulose (CMC).

Le chitosane est un polyoside obtenu par désacétylation chimique (en milieu basique) ou enzymatique partielle de la chitine qui constitue un déchet issu des produits de la mer. Il est extrait essentiellement de la carapace des crustacés (principalement crevettes et crabes). Le chitosane est caractérisé par la fraction de groupements acétylés retirés à la macromolécule de chitine, appelée degré de désacétylation, noté 1-DA, DA désignant le degré d'acétylation (Figure 3.2). La molécule est considérée comme étant du chitosane lorsque $\text{DA} < 50\%$. La structure du chitosane est donc caractérisée par la présence de groupements amine ($-\text{NH}_2$), acétamide ($-\text{NHCOCH}_3$) ainsi que par de nombreuses fonctions hydroxyle ($-\text{OH}$) qui lui confèrent un fort caractère hydrophile. Son pKa est proche de 6,3, ce qui signifie qu'il est chargé positivement au pH naturel ($5,4 \pm 0,2$) mais qu'il devient neutre pour des pH supérieurs à 6,3.

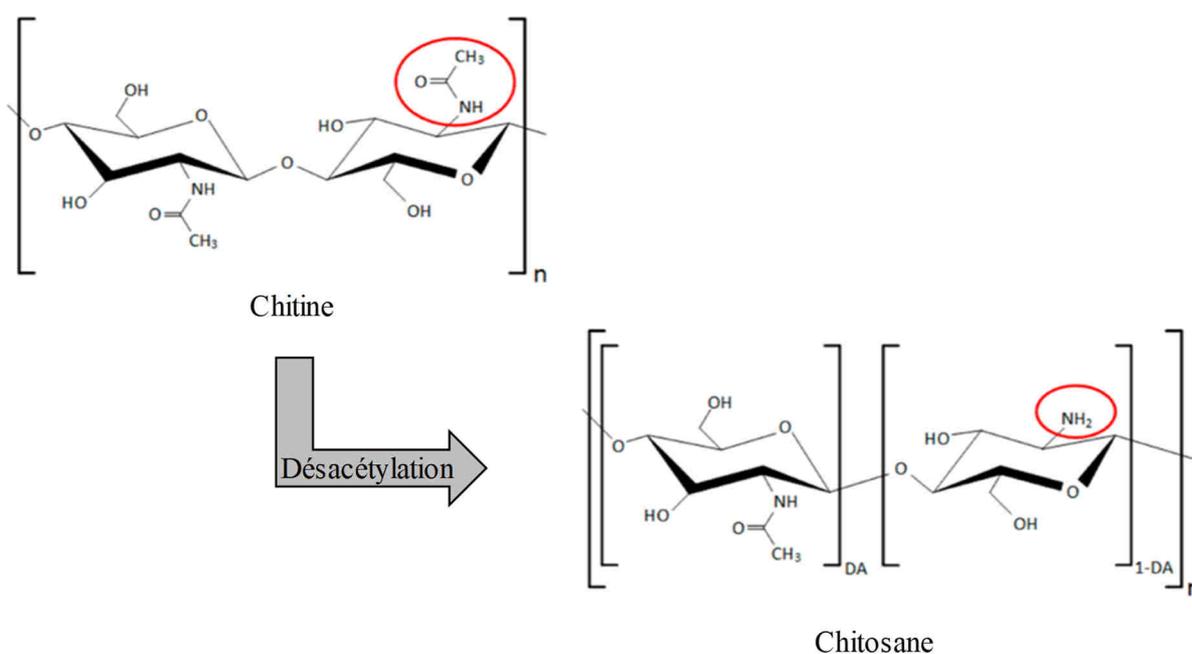


Figure 3.2 : Synthèse du chitosane par désacétylation de la chitine.

Le chitosane utilisé dans ce travail a été fourni par France Chitine (Orange, France). Il possède un poids moléculaire de 180 kg.mol^{-1} et un DA proche de 15%, ce qui signifie qu'il contient 85% de groupements amine et 15% de groupements acétamide.

La carboxyméthylcellulose est un éther de cellulose contenant des groupements carboxyméthyl ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) (Figure 3.3). La CMC utilisée dans ce travail a été fourni par

Sigma Aldrich sous la forme de son sel de sodium, la carboxyméthylcellulose de sodium, avec un degré de substitution de 0,7 et un poids moléculaire de 900 kg.mol⁻¹. Son pKa se situe entre 3,5 et 4,0, ce qui signifie qu'elle est chargée négativement au pH naturel (5,4 ± 0,2)

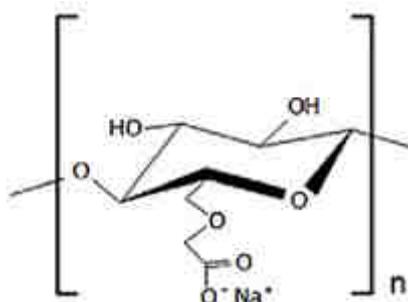


Figure 3.3 : Formule de la carboxyméthylcellulose de sodium.

1.3 Solutions

1.3.1 Solutions ioniques synthétiques avec et sans polymère

- **Solutions de Se(IV) et de Se(VI) en présence et en l'absence de chitosane**

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau déminéralisée de conductivité inférieure à 0,1 µS/cm. Les sels de Se(IV) et de Se(VI) proviennent de chez Acros Organics. Des concentrations en Se(IV) et en Se(VI) de 1,7x10⁻⁵ et 1,7x10⁻³ mol.L⁻¹ ont été choisies car elles correspondent aux concentrations trouvées dans les eaux usées industrielles avant et après traitement.

Le chitosane utilisé dans cette étude a été fourni par France Chitine (Orange, France). Son poids moléculaire est de 180 kg.mol⁻¹. Des concentrations en motifs monomère de 2x10⁻² et 2x10⁻¹ mol.L⁻¹ ont été fixées lorsque la solution renfermait 1,7x10⁻³ mol.L⁻¹ de Se(IV) ou de Se(VI) de façon à avoir un rapport [motif monomère] / [Se] = 12 et 120, respectivement.

Les solutions contenant du Se (Se(IV) ou Se(VI)) et du chitosane ont été préparées de la façon suivante : tout d'abord, le chitosane est dissous dans de l'acide acétique à pH = 3 et la solution est agitée pendant plusieurs heures pour s'assurer que les chaînes macromoléculaires de chitosane se déploient. Le pH de la solution est ensuite ajusté à la valeur souhaitée par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude. Enfin, les sels de sélénium sont ajoutés à la solution de chitosane et le tout est agité pendant 2 heures avant de passer aux essais de filtration.

L'influence de la concentration en Se(IV) et en Se(VI) a été étudiée avec les solutions suivantes :

- solutions de Na_2SeO_3 de concentration $1,7 \times 10^{-5}$ et $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$
- solutions de Na_2SeO_4 de concentration $1,7 \times 10^{-5}$ et $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$

L'influence de la force ionique (présence de NaCl à différentes concentrations) sur la rétention des oxyanions du Se(IV) et du Se(VI) a été étudiée avec les solutions suivantes :

- solutions de Na_2SeO_3 ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + NaCl (0,2 à 2 mol.L^{-1}) à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$
- solutions de Na_2SeO_4 ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + NaCl (0,2 à 2 mol.L^{-1}) à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$

L'influence du pH sur la rétention des oxyanions du Se(VI) a été examinée avec les solutions suivantes :

- solutions de Na_2SeO_4 ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) de pH variant de $1,5 \pm 0,1$ à $5,4 \pm 0,2$

La sélectivité de séparation du Se(IV) et du Se(VI) a été étudiée avec la solution suivante :

- solution de Na_2SeO_3 ($0,85 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + Na_2SeO_4 ($0,85 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 1,5 \pm 0,1$

L'influence de la présence de chitosane sur la rétention des oxyanions du Se(IV) et du Se(VI) a été étudiée avec les solutions suivantes :

- solutions de Na_2SeO_3 ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + chitosane (0 et $20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$
- solutions de Na_2SeO_4 ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + chitosane ($20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5 \pm 0,1$ et $4,5 \pm 0,1$
- solutions de Na_2SeO_4 ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + chitosane (0, 20×10^{-3} et $200 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 4,0 \pm 0,1$

Les solutions contenant du chitosane ou de la CMC et des ions nickel ont été préparées de la façon suivante : Tout d'abord, la CMC est dissoute dans 5L d'eau déminéralisée alors que le chitosane est dissous dans 5L d'acide acétique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les solutions sont agitées pendant 1h pour favoriser la dissolution et le déploiement des chaînes macromoléculaires. Ensuite, 30L de solution sont préparés en ajoutant à la solution de polymère la solution ionique. La solution ainsi obtenue est alors agitée durant une quinzaine d'heures pour optimiser les interactions entre les ions Ni_{2+} et le polymère.

Il est important de noter que le Se (IV) et le Se (VI) se présentent sous différentes formes selon le pH de la solution. La Figure 3.4 montre les courbes de distribution du Se (IV) et du Se (VI) en fonction du pH. Il apparaît qu'en milieu acide, le Se (IV) peut être sous la forme H_2SeO_3 (acide sélénieux) et/ou HSeO_3^- (ion hydrogénosélénite) alors qu'en milieu basique, il peut être

sous la forme HSeO_3^- et/ou SeO_3^{2-} (ion sélénite). Se (VI) est sous la forme d'ions SeO_4^{2-} (ion sélénate) à $\text{pH} > 4$ et sous les formes SeO_4^{2-} et HSeO_4^- (ion hydrogénéosélénate) à $\text{pH} < 4$.

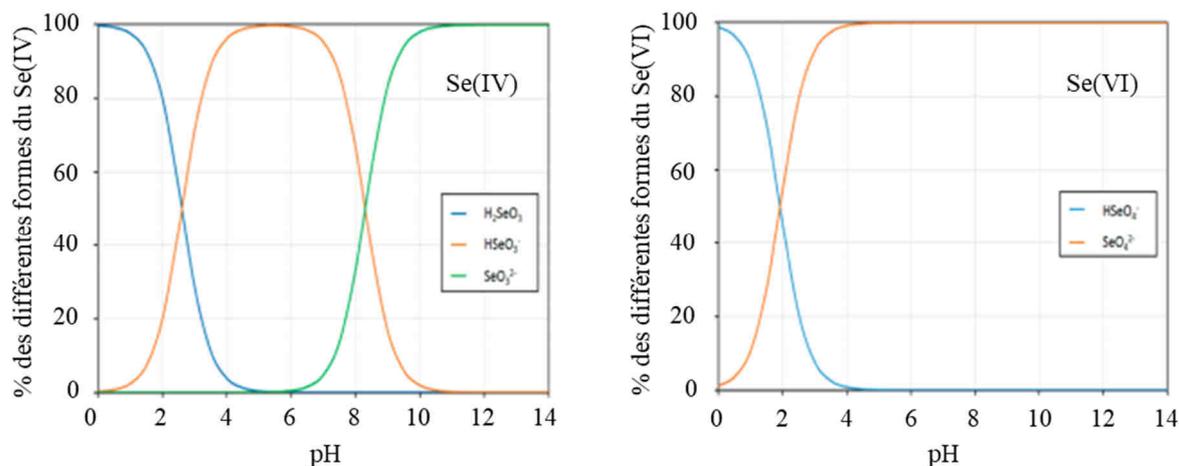


Figure 3.4 : Courbes de distribution du Se (IV) et du Se (VI) en fonction du pH.

$\text{pK}_{a1} (\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{HSeO}_3^-) = 2,6$ et $\text{pK}_{a2} (\text{HSeO}_3^-/\text{SeO}_3^{2-}) = 8,3$; $\text{pK}_{a1} (\text{HSeO}_4^-/\text{SeO}_4^{2-}) = 1,91$.

- **Solution de sels de nickel en présence et en l'absence de polymère (chitosane et CMC)**

Toutes les solutions ont également été préparées à partir d'eau déminéralisée de conductivité inférieure à $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Du chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de qualité « analytique » fourni par Acros Organics a été utilisé. Une large gamme de concentrations en nickel (1 à 100 ppm, soit $1,7 \times 10^{-5}$ à $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) correspondant aux valeurs trouvées dans les eaux usées industrielles avant et après traitement a été choisie.

Le chitosane est le même que celui utilisé pour les solutions de Se(IV) et de Se(VI). La CMC (degré de substitution de 0,7 et poids moléculaire de $900 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) a été achetée sous la forme de son sel de sodium à Sigma Aldrich.

Les concentrations de chitosane et de CMC ont été choisies de telle sorte que le rapport $[\text{motif monomère}] / [\text{Ni}^{2+}] = 12, 120$ et 1200 .

L'influence de la concentration en Ni^{2+} a été étudiée avec les solutions suivantes :

- solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration $1,7 \times 10^{-5}$ et $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$

L'influence de la force ionique (présence de NaCl à différentes concentrations) sur la rétention des ions Ni^{2+} a été étudiée avec les solutions suivantes :

- solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + NaCl (5×10^{-2} et $2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$

L'influence de la présence de chitosane ou de CMC sur la rétention des ions Ni^{2+} a été étudiée avec les solutions suivantes :

- solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) + NaCl ($2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) + chitosane (2×10^{-4} , 2×10^{-3} et $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$
- solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) + NaCl ($2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) + CMC (2×10^{-3} et $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$
- solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-5}$ à $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + NaCl ($2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) + chitosane ($2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$
- solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-5}$ à $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) + NaCl ($2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) + CMC ($2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 5,4 \pm 0,2$

L'influence du pH sur la rétention des ions Ni^{2+} (en présence de NaCl et de polymère) a été examinée avec les solutions suivantes :

- solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) + NaCl ($2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) + chitosane ($2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) de pH variant de $4,4 \pm 0,2$ à $7,4 \pm 0,2$
- solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) + NaCl ($2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) + CMC ($2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) de pH variant de $3,0 \pm 0,1$ à $9,0 \pm 0,2$

- **Solutions de NaCl , MgCl_2 et Na_2SO_4**

L'étude de l'évolution temporelle des concentrations en sel dans les rétentat et perméat lors de filtrations en modes concentration et diafiltration a été menée avec les solutions suivantes :

- solutions de NaCl ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), MgCl_2 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et Na_2SO_4 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) pour la filtration en mode concentration
- solutions de NaCl ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$), MgCl_2 ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et Na_2SO_4 ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) pour la filtration en mode diafiltration

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau déminéralisée de conductivité inférieure à $0,1 \mu\text{S/cm}$. Les sels utilisés, de qualité « analytique », ont été fournis par Acros Organics.

1.3.2 Effluent industriel

L'étude de l'influence de l'ajout de chitosane sur la rétention d'ions par une membrane d'UF fine a également été menée avec un effluent industriel. Celui-ci provient d'une industrie franc-comtoise dédiée au traitement de surface. Le rejet contient de nombreux ions métalliques, des composés minéraux et organiques. Les concentrations de certains éléments de cet effluent

sont répertoriées dans le tableau 3.2. On notera que la concentration en Ni est de $3,4 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

Ions	Al	B	Ca	Co	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Sr	Zn
Concentrations (mg/L)	1,58	1,50	752	1,52	0,59	37,4	3,46	0,19	1311	0,20	125	0,83	0,26	0,72

Tableau 3.2 : Concentrations de certains éléments de l'effluent industriel étudié.

1.3.3 Solutions de polymère seul

Des solutions de poly(éthylène glycol) (PEG) (qualité « analytique », Fluka) de masse 1000 Da à 2 g.L⁻¹ et de glucose (qualité « analytique », Fisher Scientific) à 2 g.L⁻¹ ont été filtrées pour déterminer le rayon de pore moyen, respectivement, des membrane Desal GK et AFC40.

Avant d'étudier l'influence de l'ajout de chitosane sur la rétention des oxyanions du Se(IV) et Se(VI) par des membranes d'UF, des solutions de chitosane seul ont été filtrées pour s'assurer que le polymère était totalement retenu par la membrane. Les essais de filtration ont été menés avec les solutions suivantes :

- solutions de chitosane (20×10^{-3} mol.L⁻¹) à pH = $1,5 \pm 0,1$; $3,0 \pm 0,1$ et $4,5 \pm 0,2$

La même démarche a été adoptée avant d'étudier l'influence de l'ajout de chitosane et de CMC sur la rétention des ions Ni²⁺ par des membranes d'UF. Les expériences de filtration ont été conduites avec les solutions suivantes :

- solutions de chitosane (2×10^{-4} mol.L⁻¹) ou de CMC (2×10^{-4} mol.L⁻¹) à pH = $5,4 \pm 0,2$

2. Conduite des essais de filtration

2.1 Pilote de filtration

Le pilote de filtration utilisé dans ce travail est une installation modulable fournie par la société T.I.A. (Techniques Industrielles Appliquées, France). La Figure 3.5 en donne une représentation schématique.

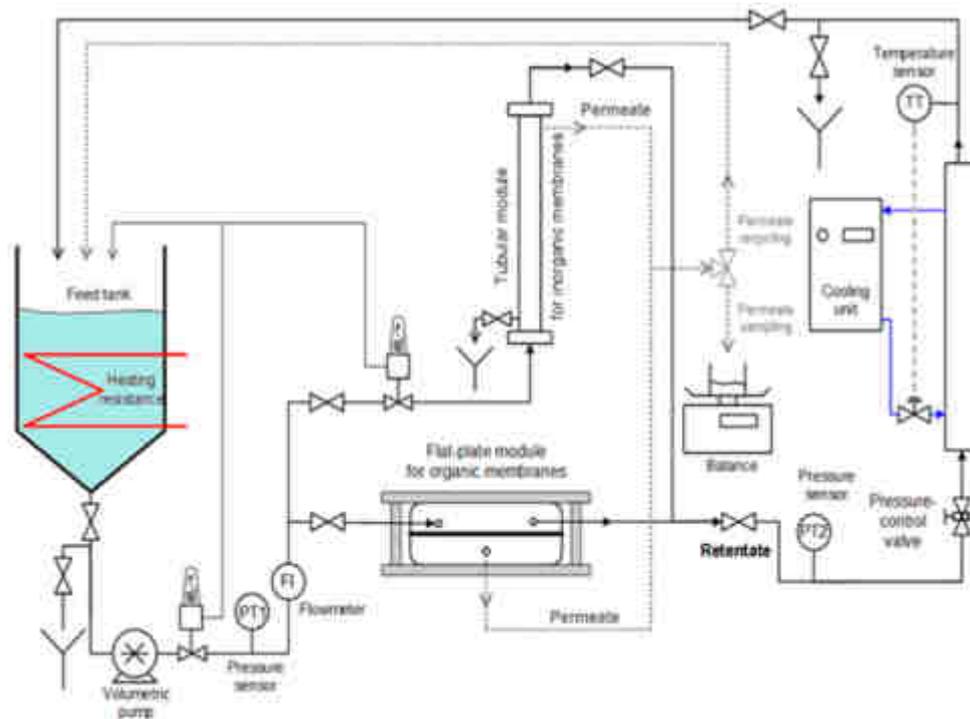


Figure 3.5 : Schéma du pilote de filtration utilisé dans ce travail.

Le pilote comprend :

- 4 modules pouvant accueillir des membranes organiques de configuration plane, tubulaire ou spiralee et des membranes céramiques de configuration tubulaire.

Le premier est un module Sepa CF II conçu par la société GE Osmonics et pouvant recevoir des membranes organiques planes (Desal GH et GK) d'une surface filtrante de 140 cm². 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.

Le deuxième est un module tubulaire fabriqué par l'entreprise T.I.A permettant d'accueillir des membranes organiques d'une longueur de 1,2 m et d'un diamètre de 18 mm.

Le troisième est un module TAMILAB fourni par la société TAMI Industries qui permet de recevoir des membranes tubulaires en céramique d'une longueur de 604 mm et d'un diamètre de 10 mm.

Le quatrième module, destiné à des membranes spiralees, n'a pas été utilisé dans ce travail.

- un réservoir d'alimentation de 50 L

- une pompe volumétrique CAT PUMPS dont le débit est ajusté manuellement grâce à un variateur de vitesse

- un débitmètre électromagnétique pour mesurer le débit produit par la pompe
- un groupe froid et une résistance située dans le bac d'alimentation permettant de réguler la température de la solution, soit en refroidissant la solution par circulation d'un liquide réfrigérant dans un échangeur tubulaire à contrecourant, soit en chauffant à l'aide de la résistance.
- une vanne pointeau de contre-pression dont la fermeture permet de régler la pression transmembranaire
- des capteurs de pression placés en amont et en aval des modules pour mesurer la pression transmembranaire
- Une vanne trois voies située en sortie perméat permet de prélever des échantillons pour effectuer des analyses et/ou calculer le débit de perméation par pesée.
- une vanne de purge pour évacuer la solution d'alimentation.

2.2 Conditions opératoires

2.2.1 Conditions de lavage des membranes

Toute membrane neuve (non utilisée) a été systématiquement soumise à un cycle de lavage afin de les débarrasser des additifs de conservation.

Les membranes Desal GH et GK ont été lavées avec une solution d'acide chlorhydrique (pH = 2,5) pendant 30 minutes puis avec de la soude (pH 10,5) pendant le même temps. La membrane Ceram 60 a été lavée, quant à elle, à pH 2 (HCl) pendant 30 minutes puis à pH 12 (NaOH) pendant la même durée. Après chaque lavage (acide ou basique), un rinçage à l'eau du réseau puis à l'eau déminéralisée a été effectué jusqu'à obtenir la conductivité de cette dernière.

La membrane AFC 40 a été lavée avec une solution d'Ultrasil 53 (5g/L) à 40 °C puis avec une solution d'Ultrasil 75 (3mL/L) à température ambiante. Après chaque solution de lavage (Ultrasil 53 et 75), un rinçage à l'eau du réseau puis à l'eau déminéralisée a été effectué jusqu'à obtenir la conductivité de cette dernière.

Après cette étape de lavage, le flux à l'eau (eau déminéralisée) a alors été mesuré à une pression transmembranaire de 25 bars pour les membranes Desal (GH et GK) et AFC 40, et de 7,5 bars pour la membrane Céram 60 jusqu'à ce que le flux de perméat soit quasi constant.

Il est à noter que la filtration d'une solution de polymère (avec ou sans ion) à travers les membranes Desal et Ceram 60 a été systématiquement suivie d'un lavage acide/eau/base/eau comme décrit précédemment. En revanche, aucun lavage acide/base n'a été réalisé après filtration d'une solution ionique. Seul un lavage à l'eau déminéralisée a été effectué. Une mesure de perméabilité à l'eau (mesure du flux à 25 ou 7,5 bars selon la membrane) a été systématiquement effectuée avant filtration d'une nouvelle solution afin de s'assurer que la membrane n'avait pas évolué au cours du temps. 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, une membrane neuve a alors été utilisée.

2.2.2 Conditions de filtration

La filtration d'une solution a toujours été précédée d'un flux à l'eau pour lequel la variation de la densité de flux d'eau pure est calculée pour différentes pressions transmembranaires (ΔP) à partir de l'équation suivante :

$$J_w = \frac{m}{\Delta t \rho S} \Delta P \quad (3.1)$$

où S désigne la surface de la membrane, ρ la masse volumique de l'eau, Δt le temps nécessaire pour récupérer une masse m de solvant. La perméabilité hydraulique L_p est ensuite calculée à partir de la pente de variation de la densité de flux de perméation avec la pression en considérant l'équation (1.5).

Les différentes solutions étudiées ont ensuite été filtrées. Pour chaque condition opératoire, la densité de flux de perméation a été calculée en utilisant l'équation I-1. Les solutions de perméat et de rétentat ont également été collectées pour analyse afin de déterminer leur concentration.

Les solutions ont été filtrées à des pressions comprises entre 5 et 28 bars pour les trois membranes organiques (Desal GH, GK et AFC 40) et entre 1,5 et 7,5 bars pour la membrane céramique (Ceram 60). Le débit d'alimentation a été fixé à la valeur maximale au niveau de chaque module, c'est-à-dire 800 L.h^{-1} pour les modules dédiés aux membranes organiques

planes et céramiques tubulaires, et 2000 L.h⁻¹ pour celui destiné aux membranes organiques tubulaires. Toutes les filtrations ont été effectuées à une température de 25±1°C.

Pour les travaux portant sur l'ultrafiltration assistée par polymère, les essais de filtration ont été menés en mode batch, c'est-à-dire que les solutions issues du rétentat et du perméat ont été réintroduites dans le réservoir d'alimentation (sauf lors des prélèvements) afin de conserver les concentrations constantes au cours du temps.

Pour prédire l'évolution temporelle des concentrations en sel dans les rétentat et perméat lors d'applications réelles, trois modes de filtration ont été utilisés :

- Le mode concentration pour lequel seul le rétentat est recyclé dans la cuve d'alimentation, le perméat étant soutiré en continu. Avec ce mode de fonctionnement, le volume de la solution d'alimentation diminue progressivement au cours de la filtration, entraînant une augmentation progressive de la concentration de la solution d'alimentation.
- Le mode diafiltration pour lequel le perméat est collecté tout au long de la filtration. Toutefois, un volume d'eau déminéralisée identique à celui du perméat est rajouté progressivement dans le réservoir d'alimentation pour maintenir le volume de la solution d'alimentation constant. La diafiltration a été effectuée à une pression transmembranaire de 15 bars.
- Le mode batch qui est décrit ci-dessus. Celui-ci a été utilisé pour pouvoir estimer les paramètres du modèle.

3. Méthodes d'analyse et de caractérisation

3.1 Dosage des ions

3.1.1 ICP-AES

La concentration des ions Ni²⁺ et des oxyanions du sélénium (lorsqu'un seul sel de sélénium est présent) dans les solutions synthétiques ainsi que la concentration des ions métalliques dans l'effluent industriel ont été déterminées par spectroscopie par torche à plasma (ICP-AES) au laboratoire Chrono-Environnement de Besançon. Cette technique permet de doser les cations à l'état de trace dans les eaux. L'installation utilisée est le modèle iCAP 6500 Series de la société ThermoFisher. Les échantillons à doser ont tout d'abord été minéralisés.

Pour cela, un volume de 7 mL d'acide nitrique concentré a été ajouté à 5 mL d'échantillon avant d'effectuer un programme de minéralisation par paliers (températures successives de 45, 70 et 100 °C) en tubes semi-fermés. Les tubes ont ensuite été complétés avec de l'eau ultrapure jusqu'à 50 mL puis le contenu a été filtré à 1 µm avant la lecture en ICP-AES.

Une pompe péristaltique permet de faire circuler les échantillons à analyser jusqu'à un nébuliseur qui permet, grâce à un gaz (argon), de produire un brouillard constitué de fines gouttelettes d'échantillon dans la chambre de nébulisation. Lors de cette nébulisation, deux types de gouttes sont produites, des gouttes lourdes qui sont évacuées par la force centrifuge à l'aide d'un drain et des gouttes plus fines qui sont entraînées vers l'injecteur qui permet la production d'un aérosol fin et homogène. Cet injecteur est inséré à l'intérieur d'une torche plasma qui, elle-même, est entourée d'une spire d'induction dans laquelle circule un courant électrique. L'argon qui circule à l'intérieur de la torche est transformé en plasma car il est soumis à un courant magnétique haute fréquence provenant de la spire à induction permettant ainsi de maintenir un flux d'ions du gaz et d'électrons. Ce plasma est caractérisé par une flamme bleue avec au centre des températures pouvant atteindre 7000 °C. C'est ainsi que l'énergie plasma permet d'atomiser et d'ioniser l'échantillon à doser. Une fois les atomes excités, ceux-ci émettent un photon lors de leur retour à l'état fondamental, dont l'énergie est caractéristique de l'élément à doser. Les photons sont séparés en fonction de leur longueur d'onde (une ou plusieurs longueurs d'onde propre(s) à chaque élément) grâce à un système dispersif. L'intensité des raies émises permet de déterminer la concentration des éléments dans l'échantillon car cette intensité est proportionnelle à la concentration en élément dans l'échantillon [Efligenir et coll., 2015].

3.1.2. Chromatographie ionique

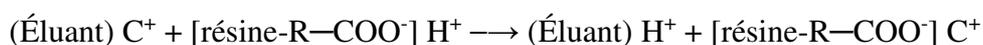
Les concentrations en ions Na^+ et Mg^{2+} des solutions de NaCl , MgCl_2 et Na_2SO_4 ainsi que les concentrations en ions Se (IV) et (VI) des mélanges ont été déterminées par chromatographie ionique.

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 négativement pour séparer des cations soit

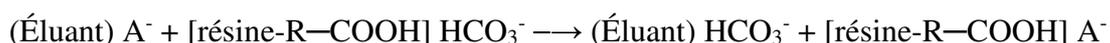
positivement pour séparer des anions. L'interaction plus ou moins forte des ions avec les sites ioniques de la phase stationnaire permet de les séparer.

L'installation utilisée est le modèle 883 Basic IC Plus de chez Metrohm (Courtabeuf, France). Pour doser les cations Na^+ et Mg^{2+} , 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 ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et d'acide dipicolinique ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ont été utilisées.

Dans ces conditions, les cations C^+ (Na^+ ou Mg^{2+}) présents dans l'éluant donnent lieu à l'équilibre suivant :



Pour séparer les anions HSeO_3^- et SeO_3^{2-} ou SeO_4^{2-} et HSeO_4^- , 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'hydrogénocarbonate ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et de carbonate de sodium ($1,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ont été utilisées. Dans ces conditions, les anions A^- présents dans l'éluant donnent lieu aux équilibres suivants :



Le chromatogramme présente 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'éluant 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 [Korzhova et coll., 2020].

3.2 Dosage des polymères

La concentration des solutions en chitosane, CMC et PEG a été déterminée en mesurant le carbone organique total (COT). Le COT représente la teneur en carbone liée à la matière

organique grâce à une mesure de CO₂ après oxydation complète. Le principe de la mesure repose sur l'oxydation des composés organiques (chitosane, CMC et PEG) présents dans la solution. Le CO₂ produit est ensuite détecté et fait l'objet d'une mesure quantitative. Dans ce travail, le COT a été mesuré à l'aide de l'analyseur HiPerTOC de Thermo Scientific. Le carbone organique a été oxydé à haute température et le CO₂ ainsi obtenu a été mesuré par spectroscopie IR non dispersif.

3.3 Mesure du potentiel zêta de membranes

Dans ce travail, le potentiel zêta de la membrane Desal GK a été déterminé à partir de mesures de courant d'écoulement tangentiel ainsi que de mesures couplées de potentiel d'écoulement tangentiel et de conductance électrique.

3.3.1 Zêta-mètre et cellule de mesure

Les mesures de courant/potentiel d'écoulement tangentiel ont été effectuées à l'aide d'un zêta-mètre ZetaCAD (CAD Inst., France). Cet appareil permet de mesurer soit la différence de potentiel électrique (potentiel d'écoulement) aux bornes d'une cellule dans laquelle deux membranes planes identiques, placées l'une en face de l'autre, forment un canal d'écoulement, soit le courant électrique (courant d'écoulement) créé dans le canal d'écoulement dû au déplacement des contre-ions excédentaires dans la double couche électrique. La solution électrolytique est poussée à travers la cellule par un gaz inerte (diazote) sous pression. Le dispositif expérimental comprend deux réservoirs de 1,5 L contenant la solution électrolytique, des capteurs de niveau (un dans chaque réservoir), une sonde thermique dans l'un des réservoirs pour mesurer la température, une vanne d'entrée et des vannes de distribution permettant d'appliquer la pression à l'un ou à l'autre des réservoirs, un capteur de pression différentiel (0–1 bar, sensibilité 0,25 mbar), une cellule de conductimétrie placée sur le circuit d'électrolyte pour mesurer la conductivité de la solution, un multimètre (Keithley) pour mesurer la différence de potentiel électrique ou le courant électrique (Figure 3.6).

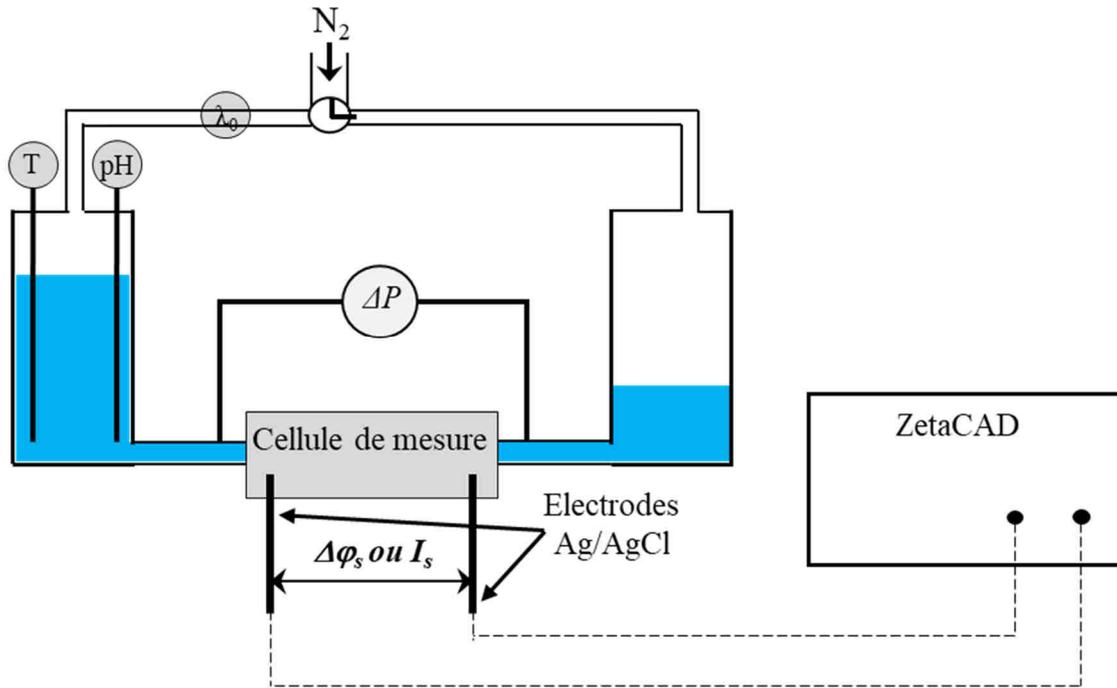
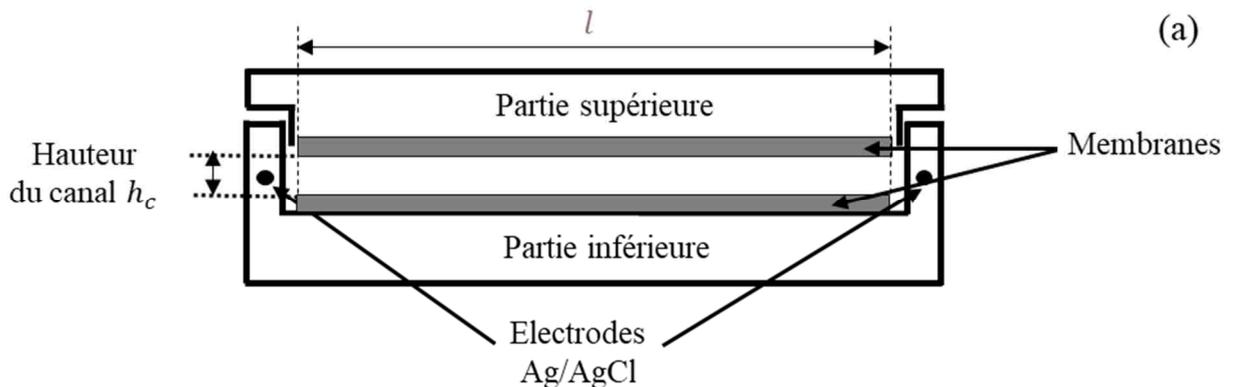


Figure 3.6 : Représentation schématique du zêta-mètre ZetaCAD.

La cellule utilisée est constituée de deux blocs (Figure 3.7) 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.



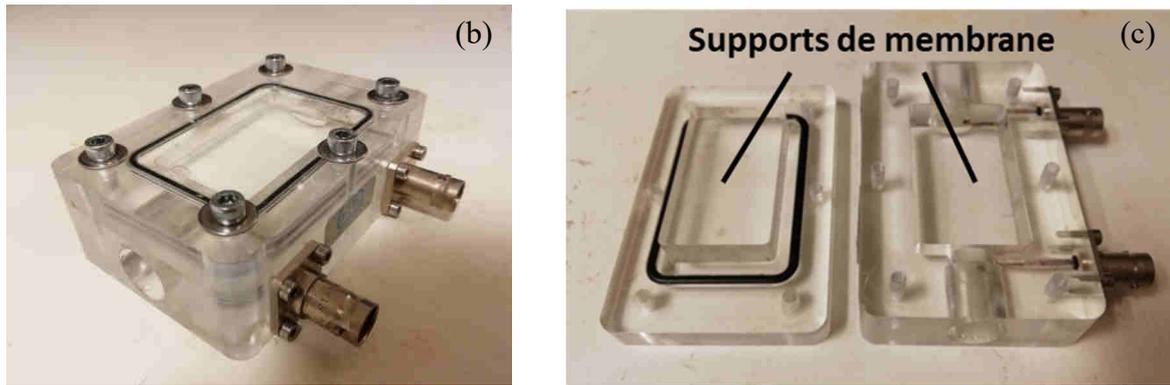


Figure 3.7 : Représentation schématique de la cellule de mesure (a) ; photographies de la cellule de mesure montée (b) et démontée (c).

Une expérience type consiste à faire circuler la solution électrolytique dans le canal d'écoulement séparant les deux membranes sous différentes pressions en alternant le sens de circulation de la solution. Le potentiel d'écoulement ou le courant d'écoulement induit par le déplacement de la solution par rapport aux surfaces des membranes chargées est mesuré à l'aide de deux électrodes Ag/AgCl placées aux extrémités de la cellule. Le changement du sens de circulation permet de limiter la polarisation des électrodes.

La hauteur du canal a été estimée à 155 ± 10 microns. Cette hauteur a été déterminée à partir des dimensions des deux blocs et de l'épaisseur de la membrane.

3.3.2 Spectromètre d'impédance

Les mesures de conductance électrique ont été effectuées avec un spectromètre d'impédance Solartron 1260A (Solartron, Farborough). Elles ont été réalisées en mode potentiostatique à deux électrodes (électrodes Ag/AgCl visibles sur la Figure 3.7c) sans circulation de la solution électrolytique. Elles ont été effectuées sur une large gamme de fréquences allant de 10^5 à 10^{-1} Hz. Le balayage en fréquences a permis de déterminer la conductance « vraie » (impédance pour laquelle la partie imaginaire est nulle) du système étudié membrane/canal/membrane.

Chapitre 4
RECUEIL DE PUBLICATIONS

Publications 1 et 2

Face à la sévérité croissante des législations sur le rejet des eaux usées industrielles contaminées notamment par des métaux lourds, le traitement de ces eaux est donc devenu une priorité au cours des dernières décennies. Parmi les solutions possibles, les procédés de filtration membranaire occupent une place privilégiée grâce à leur efficacité et vitesse de séparation mais aussi grâce à leurs nombreux avantages au regard des objectifs du développement durable et de la chimie verte. Les procédés d'OI ou de NF pourrait répondre à cette problématique. Toutefois, ces procédés exigent de travailler à des pressions élevées (30 à 80 bar pour l'OI et 10 à 30 bar pour la NF) pour obtenir une bonne productivité, c'est-à-dire un flux de perméation élevé, ce qui entraîne un coût de fonctionnement plus important. L'ajout de polymère à la solution contaminée suivie d'une étape d'ultrafiltration constitue une option pour réduire le coût de fonctionnement tout en conservant une bonne productivité et une efficacité de séparation.

Le **1^{er} article** évalue le potentiel de l'UF assistée par du chitosane ou de la CMC dans le cas du traitement de solutions contenant des polluants cationiques (solutions synthétiques de nickel ainsi qu'un effluent réel issu d'un atelier de traitement de surface). L'étude a été menée avec une membrane d'ultrafiltration en polyamide (Desal GK) de seuil de coupure 3,5 kDa.

Les résultats obtenus avec les solutions synthétiques montrent que la rétention des ions nickel dépend fortement des interactions électrostatiques, ce qui justifie l'ajout de polymère pour le traitement d'effluents industriels pour lesquels la force ionique peut être élevée. En effet, la complexation des ions consécutive à l'ajout de polymère permet de renforcer fortement la contribution de l'exclusion stérique dans le mécanisme global de rétention. La rétention des ions nickel augmente avec la concentration du polymère mais le flux de perméation, quant-à lui, diminue, probablement dû à l'augmentation de la viscosité de la solution. L'augmentation du pH améliore également la rétention des ions mais des quantités importantes de polymère sont nécessaires pour atteindre des performances satisfaisantes.

Contrairement aux essais réalisés avec les solutions synthétiques, les expériences avec l'effluent industriel n'ont pas montré un apport significatif de l'ajout de polymère, probablement en raison de la compétition entre les différents ions vis-à-vis du chitosane.

Publication 2

Le 2^{ème} article porte sur l'utilisation du chitosane pour le traitement de contaminants anioniques : sélénium IV sous les formes SeO_3^{2-} et HSeO_3^- et sélénium VI sous les formes SeO_4^{2-} et HSeO_4^- . Les expériences d'ultrafiltration assistée par polymère ont été réalisées avec deux membranes de polyamide de seuil de coupure 2,5 kDa (Desal GH) et 3,5 kDa (Desal GK) et une membrane céramique en dioxyde de titane de seuil de coupure 8 kDa (Ceram 60).

Les résultats mettent en évidence une contribution non négligeable des interactions électrostatiques dans la rétention des différentes formes du sélénium (influence de la valence des ions, de la force ionique et du pH de la solution sur la rétention des ions). Concernant le pH, celui-ci affecte à la fois la valence de la forme prédominante du sélénium mais aussi la densité de charge des membranes et du polymère. Les expériences menées avec la membrane Desal GK (3,5 kDa) montrent que l'ajout de chitosane ne conduit à aucune amélioration de la rétention du sélénium, quel que soit le pH (sur la gamme 1,5-4,5). En revanche, une amélioration est observée avec la membrane Ceram 60 (8 kDa). Des rétentions de 95% ont pu être obtenues avec cette membrane avec des flux de perméat supérieurs à ceux obtenus avec la membrane Desal GK tout en appliquant des pressions transmembranaires trois fois plus faibles, ce qui démontre l'intérêt potentiel du procédé PAUF.

Publication 3

Le 3^{ème} article concerne le développement d'un modèle dynamique pour l'étude du transport d'ions en NF. Ce modèle combine un modèle de transport classique (stationnaire) avec des bilans de matière afin d'estimer les variations temporelles des volumes et des concentrations de part et d'autre de la membrane. A la différence d'un modèle stationnaire, il peut être appliqué à des situations réelles de filtration, c'est-à-dire à des filtrations en mode concentration (recyclage du rétentat seulement) ou diafiltration.

Dans un premier temps, le modèle est utilisé en mode stationnaire (c'est-à-dire à partir d'expériences réalisées en mode recyclage complet) afin de déterminer le rayon de pore moyen, la perméabilité hydraulique, la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores et la charge volumique de la membrane. Celle-ci a été déterminée en ajustant le modèle sur les rétentions expérimentales obtenues avec des solutions de sels simples (NaCl, MgCl₂ et Na₂SO₄) à différentes concentrations. Le modèle dynamique est ensuite utilisé pour prédire l'évolution des volumes et des concentrations de part et d'autre de la membrane lors de la filtration des trois solutions de sels simples. Pour chaque sel, la variation de la densité de charge membranaire avec la concentration est modélisée par une isotherme de Freundlich qui est ensuite utilisée dans le modèle dynamique afin de recalculer la densité de charge à chaque pas de temps. Les prédictions théoriques sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus avec la membrane organique de NF AFC 40 et les trois solutions de sels simples.

Les résultats obtenus montrent que le modèle dynamique est capable de prévoir de manière très satisfaisante l'évolution temporelle des performances de séparation (en termes de flux de perméation et taux de rejet) aussi bien en mode concentration (solution de NaCl, MgCl₂ et Na₂SO₄) qu'en mode diafiltration (solution de NaCl).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

Ce travail de thèse avait pour objectif :

- d'explorer le potentiel de deux polymères biosourcés – le chitosane et la carboxyméthylcellulose (CMC) – dans le procédé hybride d'ultrafiltration assistée par polymère afin de traiter des effluents contenant des polluants cationiques ou anioniques.
- d'évaluer les qualités prédictives d'un modèle de transport dynamique en nanofiltration en comparant (en mode concentration ou diafiltration) les variations temporelles des volumes de rétentat et perméat ainsi que des concentrations des ions dans ces solutions, aux résultats expérimentaux.

Le potentiel du chitosane et de la CMC vis-à-vis de polluants cationiques a été étudié sur des solutions synthétiques de nickel et une eau de rejet issu d'un atelier de traitement de surface. Les essais ont été réalisés avec du chitosane de masse molaire 180 kg.mol^{-1} , présentant un degré de désacétylation proche de 85% et un pK_a d'environ 6,3. La CMC utilisée avait une masse molaire de 900 kg.mol^{-1} et un pK_a de 3,5-4,0. L'ultrafiltration a été menée avec une membrane de polyamide de seuil de coupure 3,5 kDa.

Les résultats obtenus montrent qu'en l'absence de polymère, la rétention des ions nickel diminue lorsque la force ionique de la solution augmente (par ajout de sel de nickel ou de chlorure de sodium). Ce résultat indique que la rétention des ions nickel est en partie contrôlée par les interactions électrostatiques répulsives entre les ions chlorure en solution et les charges négatives fixes de la membrane. Ce résultat est important car il signifie que les performances d'élimination des polluants ioniques seront nécessairement faibles dans le cas des eaux usées industrielles en raison des grandes quantités de sels minéraux généralement présents dans ces eaux. Dans ces conditions, l'ajout de polymère avant filtration est d'un grand intérêt puisque les mécanismes régissant la complexation des ions ne sont, a priori, pas impactés par la force ionique. Les essais ont donc été menés, par la suite, en présence de NaCl à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de façon à minimiser les interactions électrostatiques.

L'ajout d'une quantité suffisante de polymère (chitosane ou CMC) à la solution (concentration en motifs monomère supérieure à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) conduit à une augmentation de la rétention des ions nickel de 0 à environ 40%, indépendamment du rapport de concentration entre les motifs monomère et les ions nickel. Cela signifie que l'augmentation de la rétention de ces derniers est principalement régie par la quantité de polymère en solution et non par les

quantités relatives de polymère et d'ions nickel. Toutefois, cette augmentation de rétention s'accompagne d'une diminution du flux de perméation, probablement due à une augmentation de la viscosité de la solution.

Il a également été mis en évidence que le pH de la solution influence fortement les performances de rétention des ions nickel : plus la valeur du pH est élevée, meilleure est la rétention. Les deux polymères ont montré une amélioration des performances de rétention similaire au pH naturel. Toutefois, le chitosane s'avère être très efficace (rétention proche de 90% à pH = 7,4) à des pH supérieurs à son pK_a alors que la CMC se montre peu performante lorsque le pH est inférieur à son pK_a (rétention d'environ 5% à pH = 3).

Pour le chitosane, la rétention élevée à pH supérieur à son pK_a est probablement due à la déprotonation des groupes fonctionnels $-NH_3^+$ rendant ainsi disponible le doublet libre de l'azote pour complexer les ions nickel. Pour la CMC, la faible rétention à pH inférieur à son pK_a peut être expliquée par la protonation des groupes fonctionnels $-COO^-$ supprimant ainsi les interactions entre ces charges fixes négatives et les ions nickel.

En termes de rétention, parmi les deux polymères, le chitosane est donc probablement la meilleure option pour les conditions basiques ou fortement acides ($pH < 4$). En revanche, dans des conditions naturelles ($4 < pH < 8$), la CMC devrait être préférée au chitosane car son impact sur le flux de perméation est moins important. De plus, l'utilisation du chitosane est plus contraignante (dissolution dans l'acide acétique) pour une application à l'échelle industrielle.

Le procédé d'ultrafiltration assistée par chitosane a également été appliqué à une eau usée industrielle contenant plusieurs ions de métaux lourds dont le nickel à une concentration de $3,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ainsi que des sels minéraux fixant la force ionique à environ $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$. L'ultrafiltration de cette eau traitée et non traitée au préalable avec le chitosane a montré que l'augmentation de la rétention des ions induit par l'ajout de polymère est très faible à cause de la compétition entre les ions vis-à-vis du chitosane.

Le potentiel du chitosane pour la suppression de polluants anioniques a également été étudié. Les essais ont été conduits avec des solutions synthétiques de sélénium IV (SeO_3^{2-} , $HSeO_3^-$) et VI (SeO_4^{2-} , $HSeO_4^-$) de concentration $1,7 \times 10^{-3}$ et $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, correspondant aux concentrations trouvées dans une eau de rejet industrielle avant et après traitement. Les solutions de sélénium pouvaient contenir ou non un sel minéral ($NaCl$ $0,2$ à 2 mol.L^{-1}). Les concentrations de chitosane ont été choisies de telle sorte qu'il y ait 12 ou 120 mol de motifs monomère par mol de Se (soient 2×10^{-2} et $2 \times 10^{-1} \text{ mol}$ de motifs monomère par litre de solution).

Le chitosane fut le même que celui utilisé dans l'étude précédente. L'ultrafiltration a été menée avec deux membranes de polyamide de seuil de coupure 2,5 (GH) et 3,5 kDa (GK) et une membrane céramique en dioxyde de titane de 8 kDa.

Comparativement à la membrane GH, il a été constaté que la membrane GK retient moins fortement les ions séléniate SeO_4^{2-} , ce qui nous a conduits à sélectionner cette membrane pour la suite de l'étude afin d'avoir une variation de la rétention plus importante avec les conditions expérimentales. Bien que les pores soient beaucoup plus gros que les ions, il a été montré que la membrane organique GK est capable de retenir les oxyanions du Se(IV) et (VI) grâce aux interactions électrostatiques répulsives entre les anions du sélénium et la membrane chargée négativement. De fait, la force ionique de la solution impacte fortement les performances de rétention du sélénium puisque celle-ci écrante les interactions répulsives entre les anions du sélénium et la charge négative de la membrane. De même, le pH de la solution (5,5 à 1,5) joue un rôle majeur sur les performances de rétention du fait de son impact sur la charge de la membrane (diminution de la charge négative par abaissement du pH), les équilibres acido-basiques entre les différentes formes des oxyanions (Se (IV) et Se(VI) présents sous-forme d'anions divalents (SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}) ou monovalents (HSeO_3^- ou HSeO_4^- selon le pH) et la force ionique de la solution (augmentation de celle-ci due à l'ajout d'acide chlorhydrique).

L'ajout de chitosane à des solutions d'ions sélénium pour lesquelles le chitosane (chargé positivement) et les anions (divalents et/ou monovalents) étaient de charge opposée s'est avéré ne pas être bénéfique puisque la rétention des ions sélénium restait inchangée alors que le flux de perméation chutait de 30 à 50%. Le choix de la membrane, de faible seuil de coupure (3,5 kDa), n'étant peut-être pas optimisé pour le procédé PAUF, des essais ont alors été conduits avec une membrane possédant des pores plus gros (8 kDa) mais retenant totalement le chitosane. Le pH des solutions fut ajusté de façon à favoriser les interactions électrostatiques attractives entre le chitosane (chargé positivement) et les anions sélénium (HSeO_3^- ou SeO_4^{2-}). Dans ces conditions, l'ajout de chitosane s'est avéré être avantageux en termes de rétention, celle-ci est d'autant plus importante que le rapport [motif monomère] / [Se] est élevé. Une rétention proche de 95% a pu ainsi être obtenue pour le Se(VI). En revanche, cette augmentation de la rétention s'accompagne d'une chute du flux de perméation. Toutefois, les valeurs de flux restent supérieures à celles de la membrane organique bien que la pression appliquée soit trois fois plus faible (0–9 bar contre 0–25 bar).

A la lumière de ces résultats, l'ultrafiltration assistée par polymère apparaît donc comme une option possible pour éliminer les polluants anioniques des eaux usées à condition que la force ionique n'écrante pas les interactions électrostatiques.

Enfin, ce travail de thèse a également été l'occasion de participer à l'élaboration d'un modèle de connaissance qui puisse prédire l'évolution au cours du temps des performances de filtration lors de la collecte de la solution de perméat, c'est-à-dire soit pour la filtration à recyclage partiel (uniquement le rétentat) soit pour la diafiltration. Ce modèle est basé sur l'approche classique couplant l'équation étendue de Nernst-Planck à un équilibre de partage à l'interface membrane/solution décrivant les effets d'exclusion stérique, électrique et diélectrique. Ce modèle couramment utilisé dans la littérature a été associé à différents bilans de matière afin d'estimer les variations de volume et de concentration de la solution d'alimentation au cours de la filtration de solutions salines.

Cette étude a permis de mettre en évidence qu'un tel modèle dynamique était capable de décrire les évolutions de performances au cours de la filtration en recyclage partiel (concentration) ou de la diafiltration, pourvu que l'évolution de la charge de surface avec la concentration d'alimentation soit connue via des isothermes d'adsorption. Ces isothermes permettant d'estimer la variation de charge au cours de la filtration ont été aisément déterminés par ajustement sur des courbes expérimentales obtenues en recyclage total, c'est-à-dire avec une concentration d'alimentation constante.

Il a notamment été montré que le modèle développé permet de prédire l'évolution temporelle des performances de flux et de taux de rejet ainsi que celles cumulées de volume de perméat et de taux d'élimination du sel. Dans le cas du recyclage partiel, le modèle a permis de correctement prédire l'évolution des performances instantanées au cours de la filtration, et plus spécifiquement la différence de comportement entre un sel contenant un cation divalent ($MgCl_2$) pour lequel la rétention augmente au cours du temps et les autres sels ($NaCl$ et Na_2SO_4) pour lesquels elle diminue. A l'inverse, la diminution du taux de rejet calculé à partir du perméat cumulé au cours de la filtration, quel que soit le sel considéré, s'est également avérée être correctement prédite par le modèle.

Contrairement au recyclage partiel, une augmentation du taux de rejet instantané au cours de la diafiltration a été mise en lumière, ce qui était parfaitement prédit par le modèle même si une légère sous-estimation du flux de perméation a pu être observée en début de diafiltration. Malgré cet écart sur le flux instantané, il s'avère que le volume de perméat ainsi que l'augmentation du taux de rejet cumulé ont également été parfaitement prédits.

Pour conclure, ce travail a permis de mettre en lumière le fait que les modèles classiques à l'état d'équilibre ne permettent pas de décrire correctement les performances de filtration en conditions réelles, c'est-à-dire lorsque la concentration d'alimentation évolue au cours du

temps. Un modèle dynamique s'avère donc être un outil adéquat pour une application à une problématique réelle même s'il reste certains verrous scientifiques entravant une potentielle utilisation à grande échelle.

Perspectives

Les essais réalisés avec le chitosane ou la CMC ont montré la nécessité d'ajouter une quantité suffisante de polymère pour permettre une augmentation significative de la rétention des ions nickel ou des ions sélénites/sélénates. Toutefois, cette augmentation de la rétention s'est accompagnée d'une diminution du flux de perméat. Cette chute de productivité peut résulter d'une augmentation de la viscosité de la solution ou de la formation d'une couche de polymère à la surface de la membrane. Si ce deuxième phénomène s'avérait être responsable de l'abaissement du flux, il serait alors important de vérifier que ce colmatage soit bien réversible, c'est-à-dire qu'il puisse être éliminé in situ, rapidement, par exemple par un simple rinçage à l'eau.

Au-delà de la teneur en ions métalliques, la toxicité d'un effluent rejeté dans l'environnement est également un facteur essentiel pour définir la pertinence d'un procédé de traitement. Afin de déterminer le gain environnemental apporté par la PAUF, des tests écotoxicologiques (visant à étudier le comportement biologique d'organismes vivants lors d'un contact plus ou moins prolongé avec les contaminants ciblés) pourraient être envisagés sur les différentes espèces afin de cibler les éléments les plus toxiques et adapter la méthode PAUF (choix du biopolymère, des paramètres de la solution et du système de filtration) pour pouvoir les supprimer de manière optimale. Dans ce cadre, le choix du test écotoxicologique s'avère essentiel car les organismes vivants ne réagissent pas tous de la même façon face à une pollution identique.

Outre l'intérêt de pouvoir traiter des volumes importants de solutions d'ions métalliques à moindre coût (comparativement à la NF, l'électrodialyse, l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ions), un autre avantage de la PAUF est de pouvoir régénérer le polymère pour une réutilisation. Or, cet aspect n'a pas été abordé au cours de ce travail. En ce qui concerne les cations métalliques fixés sur le chitosane par complexation, il pourrait être envisagé de régénérer le polymère en mettant en œuvre une étape d'acidification ou d'électrolyse. En ce qui concerne les anions (sélénites et sélénates) liés au chitosane par interaction électrostatique, l'ajout d'un sel minéral à forte concentration ou l'application d'une électrolyse pourrait également être testé. Dans les deux cas, il faudrait s'assurer que le polymère ne se dégrade pas au cours de ces étapes et que son efficacité soit conservée pour un nombre important de cycles de fixation/désorption.

Du point de vue du développement du modèle dynamique, il paraît essentiel de s'assurer de la possibilité d'une utilisation afin de prédire les performances de séparation de mélanges ioniques. En effet, nous avons montré que les bilans permettaient de décrire l'évolution des concentrations et volumes au cours de la filtration. Cependant, le verrou scientifique concernant une application aux mélanges ioniques repose donc, à l'instar du modèle classique, sur la détermination d'isotherme d'adsorption compétitive permettant d'estimer la charge membranaire lorsque la membrane se trouve en contact avec plusieurs ions susceptibles de s'adsorber à la surface. La détermination de telles isothermes nécessiterait l'établissement d'une base de données importante permettant de tenir compte de la concentration globale en ions ainsi que de la proportion de chacun des ions dans le mélange et éventuellement du pH de la solution. Cette base de données pourrait être établie par ajustement numérique sur différents mélanges comme cela a déjà été réalisé sur des mélanges ternaires contenant un ion divalent ($Mg^{2+} / Na^+ / Cl^-$ ou $SO_4^{2-} / Cl^- / Na^+$) lors de précédentes études. Bien qu'il soit potentiellement envisageable de déterminer des isothermes d'adsorption compétitive à partir de la mesure du potentiel zêta, l'utilisation de cette technique risque de se heurter à des difficultés et une estimation par ajustement semble la perspective la plus accessible.

Enfin, il semble pertinent d'essayer d'investiguer la qualité de prédiction de ce modèle sur des polluants ioniques tels que les cations métalliques ou oxyanions, afin de vérifier qu'une application à une problématique industrielle de traitement d'effluent est également envisageable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aimar, P.; Meireles, M. J. *Membr. Sci.* 2010, 346, 233.

Albasi, C.; Bessière, Y.; Desclaux, S.; Remigy, J.C. *Desalination* 2002, 146, 427.

Anderson, J. L.; Quinn, J. A. *Biophys. J.*, 1974, 14, 130.

Aptel, P.; Buckley, C.A. *Categories of membrane operations*, chapitre 2 du livre *Water Treatment Membrane Processes*, AWWA-Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, McGraw-Hill, New York, NY., 1996.

Aptel, P.; Moulin, P.; Quemeneur, F. *Les cahiers du CFM*, N° 2 – Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes – Traitement des eaux et effluents, 2002.

Aroua, M.K.; Zuki, F.M.; Sulaiman, N.M. *J. Hazard. Mat.* 2007, 147, 752.

Arrascue, M.L.; Garcia, H.M.; Horna, O. *Hydrometallurgy* 2003, 71, 191.

Baker, R.W.; Wijmans, J.G.; Athayde, A.L.; Daniels, R.; Ly, J.H.; Le, M. *J. Membr. Sci.* 1997, 137, 159.

Bal, Y.; Bal, K.E.; Laarbi-Bouamrane, O.; Lallam, A. *Minerals Eng.* 2006, 19, 1456.

Barakat, M.A.; Schmidt, E. *Desalination* 2010, 256, 90.

Barakat, M.A. *Arabian J. Chem.* 2011, 4, 361.

Barron-Zambrano, J.; Laborie, S.; Viers, P.; Rakib, M.; Durand, G. *Desalination* 2002, 144, 201.

Belfort, G.; Davis, R.H.; Zydney, A.L. *J. Membr. Sci.*, 1994, 96, 1.

Ben-David, A.; Bason, S.; Jopp, J.; Oren, Y.; Freger, V. *J. Membr. Sci.* 2006, 281, 480.

Born, M. *Z Physik Chem.* 1920, 1, 45.

Bowen, W.R.; Sharif, A.O. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1994, 168, 2, 414.

Brant, J. A.; Johnson, K. M.; Childress, A. E. *J. Membr. Sci.*, 2006, 276, 286.

Brites, A.M.; De Pinho, M.N. *J. Membr. Sci.* 1991, 61, 9.

Brun, J.P. *Procédés de séparation par membranes*, Masson, 1989.

Buisson, H.; Lebeau, T.; Lelièvre, C.; Herremans, L. *Les membranes : point sur les évolutions d'un outil incontournable en production d'eau potable, L'eau, l'industrie, les nuisances*, 1998.

Bungay, P. M.; Brenner, H. *Int. J. Multiph. Flow* 1973, 1, 25.

Burns, D.B.; Zydney, A.L. *AIChE J.* 2001, 47, 1101.

Christoforou, C.C.; Westermann-Clark, G.B.; Anderson, J.L. *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, 106, 1.

Canizares, P.; Pérez, A.; Camarillo, R. *Desalination* 2002, 144, 279.

Chang, Y.C.; Chen, D.H. *Gold Bull.* 2006, 39, 98.

Chauffer, B.; Deratani A. *Nucl. Chem. Waste Manage* 1998, 8, 175.

Chen, X.; Lam, K.F.; Mak, S.F.; Yeung, K.L. *J. Hazard. Mat.* 2011, 186, 902.

Cojocar, C.; Zakrzewska-Trznadel, G. J. *Membr. Sci.* 2007, 298, 56.

Crini, G.; P.M., *Badot Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique Broché – 13 novembre, 2007.*

Crini, G.; Badot, P.M. *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 399.

Cyna, B.; Chagneau, G.; Bablon, G.; Tanghe, N. *Desalination* 2002, 147, 69.

Debbaudt, A.L.; Ferreira, M.L.; Gschaidner, M.E. *Carbohydr. Polym.* 2004, 56, 321.

Deen, W. M.; Satvat, B.; Jamieson, J. M. *Am. J. Physiol.-Ren. Physiol.* 1980, 238, F126.

Deen, W. M. *AIChE J.* 1987, 33, 1409.

Déon, S.; Dutournié, P.; Bourseau, P. *AIChE J.* 2007, 53 (8), 1952.

Déon, S.; Escoda, A.; Fievet, P.; Salut, R. *Desalination* 2013, 315, 37.

Déon, S.; Deher, J.; Lam, B.; Fievet, P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, 56, 10461.

Déon, S.; Lam, B.; Fievet, P. *Water Research* 2018, 136, 22.

Desmares, S. *Séparation or-cuivre par ultrafiltration assistée par complexation (in French).* Ph.D. Université Paris VI. 1993.

Diawara, C.K.; Lô, S.M.; Rumeau, M.; Pontié, M.; Sarr, O. J. *Membr Sci.*, 2003, 219, 103.

Domard, A. *Int. J. Biol. Macromol.* 1987, 9, 98.

Dorfman, L.M.; Adams, G.E. *Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions*, US Government Printing Office, Washington, DC, NSRDS-NBS 46, 1973.

Efligenir, A.; Déon, S.; Fievet, P.; Druart, C.; Morin-Crini, N.; Crini, G. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258, 309.

Efligenir, A. *Estimation des propriétés électriques/électrocinétiques/diélectriques et des performances de séparation d'ions métalliques de membranes d'ultrafiltration et/ou de nanofiltration.* Thèse de Doctorat, 22 octobre 2015.

Emara, A.A.A.; Tawab, M.A.; El-Ghamry, M.A.; Elsabee, M.Z. *Carbohydr. Polym.* 2011, 83, 192.

Ferry, J.D. *Chem. Rev.*, 1936, 18, 373.

Field, R. *Fundamentals of fouling, Membranes for Water Treatment* 2010, 4, 1.

Fievet P.; Sbaï M.; Szymczyk A.; Vidonne A. *J. Membr. Sci.* 2003, 226, 227.

Fievet, P.; Sbaï, M.; Szymczyk, A. *J. Membr Sci.* 2005, 264, 1.

Fievet P.; Crini G. *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, 211.

Frenzel, I.; Stamatialis, D.F.; Wessling, M., *Sep. Purif. Tech.* 2006, 49, 76.

Fu, F.; Wang, Q. *J. Environ. Manage.* 2011, 92, 407.

Gabelicha, C.J.; Rahardiantob, A.; Northrupc, C.B.; Yuna, T. I.; Cohenb, Y. *Desalination*, 2011, 272, 36.

Gaid, A.; Bablon, G.; Turner, G.; Franchet, J.; Protais, J.C. *Desalination* 1998, 117, 149.

Geckeler, K.E.; Shkinev, V.M.; Ya, Spivakov, B. *Sep. Purif. Methods*, 1988, 17, 105.

Geckeler, K.E.; Volchek, K.; *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 725.

Geckeler, K.E. *Macromol. Symp.* 2000, 156, 29.

Glover, F.A.; *Ultrafiltration and reverse osmosis for the dairy industry*. The National institute for research in dairying, Reading, England, 1985.

Glueckstern, P.; Priel, M. *Desalination* 1998, 119, 33.

Guibal, E. *Sep. Purif. Technol.* 2004, 38, 43.

Guizard, C. *Les cahiers du CFM, N° 1 – Guide de la nanofiltration*, 2000.

Guzman, J.; Saucedo, I.; Revilla, J.; Navarro, R.; Guibal, E. *Int. J. Biol. Macromol.* 2003, 33, 57.

Gyliené, O.; Nivinskiene, O.; Razmutè, I.; *J. Hazard. Mat.* 2006, B137, 1430.

Gyliené, O.; Nivinskiene, O.; Vengris, T. *Carbohydr. Res.* 2008, 1324.

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

Higuchi, A.; Kyokon, M.; Murayama, S.; Yokogi, M.; Hirasaki, T.; Manabe, S.I. *J. Membr. Sci.* 2004, 236, 137.

Hille, B. *Ion channels of excitable membranes*, Sinauer, Third Edition, Sinauer Associates, Inc, Sunderland, Massachusetts, USA, 2001.

Hojo, N.; Shirai, H.; Hayashi, S. *J. Polym. Sci. Symp.* 1974, 47, 299.

Hsieh, H.P. *Inorganic membranes for separation and reaction*, Elsevier, 1996.

Huang, C.; Chung, Y.C.; Liou, M.R. *J. Hazard. Mat* 1996, 45, 265.

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

Hunter, R.J. *Introduction to modern colloid science*. Oxford University Press, 1993.

Inoue, K.; Baba, Y.; Yoshizuka, K. *Bull. Chem. Soc. J.* 1993, 66, 2915.

Ishii, H.; Minegishi, M.; Lavitpichayawong, B.; Mitani, T.; *Int. J. Biol. Macromol.* 1995, 17, 21.

Islamoglu, S.; Yilmaz, L. *Desalination* 2006, 200, 288.

Jaffrin, M.Y.; Ding, L.H.; Defossez, M.; Laurent, J.M. *Chem. Eng. Sci.* 1995, 50, 907.

Jaluta, R.M.; Elkhatib; W.M.; Abufayed, A.A. *Desalination* 1998, 118, 23.

Jolivet, J.P. *De la solution à l'oxyde*. InterEdition / CNRS Editions, 1994.

Juang, R.S.; Chiou, R.C. *J. Membr Sci.* 2000a, 165, 159.

Juang, R.S.; Chiou, C.H. *J. Membr Sci.* 2000b, 177, 207.

Juang, R.S.; Chiou, C.H. *J. Membr Sci.* 2001, 187, 119.

Kaminski, W.; Tomczak, E.; Jaros, K. *Desalination* 2008, 218, 281.

Kiso, Y.; Nishimura, Y.; Kitao, T.; Nishimura, K. *J. Membr Sci.* 2000, 171, 229.

Korzхова. E. Influence de la modification de membranes commerciales par pulvérisation électrostatique et dépôt plasma de polymères chargés sur les performances de filtration. Thèse de Doctorat, 10 septembre 2020.

Koshijima, T.; Tanaka, R.; Muraki, E.; Akibumi, Y.; Yaku, F. *Cellulose Chem. Technol.* 1973, 7, 197.

Krajewska, B. *React. Funct. Polym.* 2001, 47, 37.

Kryvoruchko, A.; Yurlova, L.; Kornilovich, B. *Desalination* 2004, 144, 243.

Kuncoro, E.P.; Roussy, J.; Guibal, E. *Sep. Sci. Technol.* 2005, 40, 659.

Labbez, C.; Fievet, P.; Szymczyk, A., Aoubiza, B.; Vidonne, A.; Pagetti, J. *J. Membr Sci.* 2001, 184, 79.

Lanteri, Y.; Fievet, P.; Déon, S.; Sauvade, P.; Ballout, W.; Szymczyk, A. *J. Membr. Sci.* 2012, 411-412, 193.

Latimer, W. M.; Pitzer, K. S.; Slansky, C. M. *Molecular Structure and Statistical Thermodynamics. Volume 1*, 485 World Scientific, 1993.

Lefebvre, X. et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2003, 32, 117.

Lüdemann, A. *Amer. J. Enol. Vitic.* 1987, 38, 228.

Lobos, J., Wisniewski, C.; Heran, M.; Grasmick, A. *Desalination* 2006, 199, 319.

Li, Y.S.; Yan, L.; Xiang, C.B.; Hong, L.J. *Desalination* 2006, 196, 76.

Lin, C.F.; Wu, C.H.; Lai, H.T. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 60, 292.

Llorens, J.; Pujolà, M.; Sabaté, J. *J. Membr Sci.* 2004, 239, 173.

Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science - 1st Edition*, Academic Press., 1995.

Mafart, P.; Béliard, E. *Génie industriel alimentaire, Tome II*, Tech. et Doc. Lavoisier, 1992.

Maurel, A. *Osmose Inverse et Ultrafiltration-Technologie et Applications. Techniques de l'ingénieur*, 1988.

McAdam, E.J.; Judd, S.J.; *Desalination* 2006, 196, 135.

Mehiguene, K.; Taha, S.; Gondrexon, N.; Cabon, J.; Dorange, G. *Desalination* 2000, 127, 135.

Mehta, A.; Zydney, L. *J. Membr. Sci.* 2005, 249, 245.

Michaels, A.S. Ultrafiltration in advances in separation and purification. In: Perry E.S. (Ed.), John Wiley & Sons, New-York, 1968a.

Michaels, A.S. Ind. Res. 1968b, 10, 48.

Miretzky, P.; Fernandez Cirelli, A. J. Hazard. Mat. 2009, 167, 10.

Mitani, T.; Moriyama, A; Ishii, H. Biosci. Biotech. Biochem. 1992, 56, 985.

Molinari, R.; Gallo, S.; Poerio, T. Water Res. 2004a, 38, 593.

Molinari, R.; Argurio, P.; Poerio, T. Desalination 2004b, 162, 217.

Molinari, R.; Argurio, P.; Poerio, T.; Gullone, G. Desalination 2006a, 200, 728.

Molinari, R.; Argurio, P.; Poerio, T.; Macromol. Symp. 2006b, 235, 206.

Molinari, R.; Poerio, T.; Argurio, P. Chemosphere 2008, 70, 341.

Monteiro, O.A.; Airoidi, C. J. Colloid Int. Sci. 1999, 212, 212.

Muzzarelli, R.A.A. Natural chelating polymers. Pergamon Press, Oxford 1973.

Muzzarelli, R.A.A.; Tanfani, F.; Emanuelli, M.; Gentile, S. J. Appl. Biochem. 1980, 2, 380.

Nyström, M.; Aimar, P.; Luque, S.; Kulovaara, M.; Metsämuuronen, S. Coll. Surf. A 1998, 138, 185.

Palencia, M.; Rivas, B.L.; Pereira, E.; Hernandez, A.; Pradanos, P. J. Membr Sci. 2009, 336, 128.

Pastor, M.R.; Samper-Vidal, E.; Galvan, P.V.; Rico, D.P. Desalination 2002, 151, 247.

Porter, M.C. Handbook of industrial membrane technology. Edité par Porter M.C., Noyes Publications, 1990.

Rabiller-Baudry, M.; Chaufer, B.; Aimar, P.; Bariou, B.; Lucas, D. J. Membr. Sci. 2000, 179, 163.

Rahardianto, A.; Gao, J.; Gabelicha, C.J.; Williams, M.D.; Cohen, Y. J. Membr. Sci. 2007, 289, 123.

Rashin, A. A.; Honig, B. J. Phys. Chem. 1985, 89, 26, 5588.

Remigy, J.C.; Desclaux, S. Filtration Membranaire - Présentation des Membranes et Modules. Techniques de l'ingénieur, 2007.

Rhazi, M.; Desbrières, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.; Alagui, A. Polymer 2002, 43, 1267.

Rivas, B. L.; Pereira, E.D. Bol. Soc. Chil. Quim. 2000, 45, 165.

Rivas, B.L.; Pereira, E.D.; Moreno-Villoslada, I. Prog. Polym. Sci. 2003, 28, 173.

Rivas, B.L.; Pereira, E.D.; Maureira, A. Polym. Int. 2009, 58, 1093.

Rivas, B.L.; Pereira, E.D.; Palencia, M.; Sanchez, J. Prog. Polym. Sci. 2011, 36, 294.

Rohani, M.M.; Zydney, A.L. Adv. Colloid Interface Sci. 2010, 160, 40.

Rumeau, M.; Persin, F.; Sciens, V.; Persin, M.; Sarrazin, J. J. *J. Membr. Sci.* 1992, 73, 313.

Sabaté, J.; Pujolà, M.; Llorens, J. J. *J. Membr. Sci.* 2006, 268, 37.

Sancey, B.; Charles, J.; Trunfio, G.; Badot, P.-M.; Jacquot, M.; Hutinet, X.; Gavaille, S.; Crini, G. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50, 1749.

Sbaï M.; Szymczyk A.; Fievet P.; Sorin A.; Vidonne A.; Pellet-Rostaing S.; Favre-Reguillon A.; Lemaire, M. *Langmuir* 2003, 19 (21), 8867.

Schaep, J.; Van der Bruggen, B.; Uytterhoeven, S.; Croux, R.; Vandecasteele, C.; Wilms, D.; Van Houtte, E.; Vanlerberghe, F. *Desalination* 1998, 119, 295.

Schlick, S. *Macromolecules* 1986, 19, 192.

Schlogl, R. *Stofftransport durch Membranen*, Dr. Dietrich-Steinkopff-Verl. Darmstadt, 1964.

Staub, C.; Buffle, J.; Haerdi, W. *Anal. Chem.* 1984, 58, 2843.

Sudareva, N.N.; Kurenbin, O.I.; Alekperova, N.M. *J. Membr. Sci.* 1991, 62, 1.

Smoluchowski, M. *Phys. Z.* 1905, 6, 529.

Szymczyk, A.; Fievet, P.; Reggiani, J.C.; Pagetti, J. *Desalination*, 1998, 116, 81.

Szymczyk, A.; Labbez, C.; Fievet, P.; Aoubiza, B.; Simon, C. *AIChE J.* 2001, 47, 2349.

Szymczyk, A.; Fievet, P. *J. Membr. Sci.*, 2005, 252, 77.

Szymczyk, A.; Sbaï, M.; Fievet, P. *Langmuir*, 2005, 21, 1818.

Tanninen, J.; Mänttari, M.; Nyström, M. *J. Membr. Sci.*, 2006, 283, 57.

Tay, J.-H.; Liu, J.; Delai Sun, D. *Water Res.*, 2002, 36, 585.

Tabatabai, A.; Scamehorn, J.F.; Christian S.D. *J. Membr. Sci.* 1995, 100, 193.

Taha, S.; Bouvet P.; Corre G.; Dorange G. Study and modelisation of some heavy metal removal by ultrafiltration in presence of soluble chitosan. Domard A., Jeuniaux C., Muzzarelli R.A.A., Roberts G.A.F., eds. Jacques André Publishers 1996.

Trägårdh, G. *New Developments in Membrane Processing*, in A.D. Gaonkar (Ed.) Food Processing: Recent Developments, Elsevier, 1995.

Trivunac, K.; Stevanovic S. *Chemosphere* 2006, 64, 486.

Varma, A.J.; Deshpande, S.V.; Kennedy, J.F. *Carbohydr. Polym.* 2004, 55, 77.

Verbych, S.; Bryk, M.; Alpatova, A.; Chornokur, G.; *Desalination* 2005, 179, 237.

Verbych, S.; Bryk, M.; Zaichenko, M. *Desalination* 2006, 198, 295.

Volchek, K.; Krentsel, E.; Zhilin, Y.; Shtereva, G.; Dytnerky, Y. *J. Membr. Sci.* 1993, 79, 253.

Vold, I.M.N.; Vårum, K.M.; Guibal, E.; Smidsrød, O. *Carbohydr. Polym.* 2003, 54, 471.

Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S. *J. Environ. Manage.* 2010, 91, 798.

Yang, T.C.; Zall, R.R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1984, 23, 168.

- Yaroshchuk, A. E. Adv. Colloid Interface Sci., 2000, 85, 193.
- Yaroshchuk, A.E.; Boiko, Y.P.; Makovetskiy, A.L. Langmuir 2002, 18, 5154.
- Yaroshchuk, A.E; Ribitsch, V. Langmuir 2002, 18, 2036.
- Yaroshchuk, A.; Luxbacher, T. Langmuir 2010, 26(13), 10882.
- Yates, D.E.; Levine, S; Healy, T.W. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1974, 70, 1807.
- Zamariotto, D.; Lakard, B.; Fievet, P.; Fatin-Rouge, N. Desalination 2010, 258, 87.
- Zeng, J.X.; Ye, H.Q.; Hu, Z.; J. Hazard. Mat. 2009a, 161, 1491.
- Zeng, J.X.; Ye, H.Q.; Huang, N.D.; Liu, J.F.; Zheng, L.F. J. Hazard. Mat. 2009b, 76, 706.
- Zhang, G.; Shong, J. Desalination 1998, 119, 355.
- Zhang, J.; Giorno, L.; Drioli, E. Desalination 2006, 194, 101.
- Zhang, W.; He, G.; Gao, P.; Chen, G. Sep. Purif. Tech. 2003, 30, 27.

Sitographie :

S1:<https://synderfiltration.com/learning-center/articles/module-configurations-process/tubular-membranes/> (consulté le 11/10/2021).

S2:https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/37/185566/185566_doc.pdf (consulté le 11/10/2021).

S3: https://www.membrane-solutions.com/spiral_pvdf_UF_module.htm (consulté le 11/10/2021).

LISTES DES SYMBOLES, FIGURES ET TABLEAUX

Liste des symboles

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

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

ε_0	$8,854.10^{-12}$ (F.m ⁻¹)	permittivité du vide
ε_m		constante diélectrique du matériau
ε_p		constante diélectrique dans les pores
ε_r		constante diélectrique du solvant
ε_s		constante diélectrique de la solution
ζ	V	potentiel zêta
η	Pa.s	viscosité dynamique du fluide
θ	°	angle de contact
κ^{-1}	m	longueur de Debye
λ_i		Rapport des rayons de pore et de soluté
ρ	kg.m ⁻³	masse volumique de la solution
ρ_l	kg.m ⁻³	masse volumique du liquide
$\rho(x)$		densité de charge volumique
ϕ_i		coefficient de partage stérique du soluté et l'espèce i
ψ	V	potentiel électrostatique locale
$\bar{\Psi}$	V	potentiel électrique radial dû à la double couche électrique
Ψ_d	V	potentiel électrostatique dans le plan d'Helmholtz externe
Ψ_β	V	potentiel électrostatique dans le plan d'Helmholtz interne
Ψ_0	V	potentiel électrostatique de surface

Liste des figures

Figure 1.1 : Classification des procédés baromembranaires en phase liquide en fonction de la taille de pore des membranes et du type de solutés cibles.

Figure 1.2 : Représentation schématique des différentes structures de membrane.

Figure 1.3 : Représentation schématique d'une membrane asymétrique.

Figure 1.4 : Module tubulaire [S1].

Figure 1.5 : Représentation schématique de modules à fibres creuses.

Figure 1.6 : Représentation schématique d'un module plan.

Figure 1.7 : Représentation schématique d'un module spiralé [S3].

Figure 1.8 : Filtrations frontale (schéma de gauche) et tangentielle (schéma de droite). $Q_{v,a}$: débit volumique d'alimentation ; $Q_{v,p}$: débit volumique de perméat et $Q_{v,r}$: débit volumique de rétentat.

Figure 1.9 : Fonctionnement continu avec ou sans boucle de recirculation. P_1 : pompe de gavage assurant la mise en pression du fluide ; P_2 : pompe de circulation assurant une vitesse de circulation élevée.

Figure 1.10 : Fonctionnement discontinu (ou batch) avec ou sans boucle de recirculation. P_1 : pompe de gavage assurant la mise en pression du fluide ; P_2 : pompe de circulation assurant une vitesse de circulation élevée.

Figure 1.11 : Principe de la diafiltration. Q_d : débit de diafiltration ; Q_p : débit de perméat.

Figure 1.12 : Principe de l'opération de concentration. Q_p : débit de perméat.

Figure 1.13 : Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration.

Figure 1.14 : Flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire dans le cas d'une solution contenant une espèce moléculaire retenue par la membrane.

Figure 1.15 : Variation du taux de rejet observé et intrinsèque avec le flux volumique de perméation.

Figure 1.16 : Schéma illustrant le comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation des charges fixes de surface en fonction du pH du milieu extérieur [Guizard, 2000].

Figure 1.17 : Représentation schématique de la double couche électrique à l'interface solide-solution dans le cas d'une surface porteuse de charges négatives et de la variation du potentiel électrostatique (Ψ) à l'intérieur de celle-ci. 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.

Figure 1.18 : Origine du courant d'écoulement (I_s).

Figure 1.19 : Origine du potentiel d'écoulement ($\Delta\phi_s$).

Figure 1.20 : 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.

Figure 2.1 : Structure chimique de la chitine [poly(N-acétyl- β -D-glucosamine)], du chitosane [poly(D-glucosamine)] et du chitosane commercial (un copolymère caractérisé par son degré moyen d'acétylation (DA)).

Figure 3.1 : Formule développée du polyamide.

Figure 3.2 : Synthèse du chitosane par désacétylation de la chitine.

Figure 3.3 : Formule de la carboxyméthylcellulose de sodium.

Figure 3.4 : Courbes de distribution du Se (IV) et du Se (VI) en fonction du pH. pK_{a1} ($H_2SeO_3/HSeO_3^-$) = 2,6 et pK_{a2} ($HSeO_3^-/SeO_3^{2-}$) = 8,3 ; pK_{a1} ($HSeO_4^-/SeO_4^{2-}$) = 1,91.

Figure 3.5 : Schéma du pilote de filtration utilisé dans ce travail.

Figure 3.6 : Représentation schématique du zêta-mètre ZetaCAD.

Figure 3.7 : Représentation schématique de la cellule de mesure (a) ; photographies de la cellule de mesure montée (b) et démontée (c).

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Caractéristiques des principaux matériaux membranaires organiques [Maurel, 1988 ; Remigy et Desclaux, 2007 ; Fievet et Crini, 2009].

Tableau 1.2 : Caractéristiques des principaux matériaux céramiques [Hsieh, 1996 ; Dorfman et Adams, 1973].

Tableau 1.3 : Avantages et inconvénients des quatre géométries de membranes en fonction de différents critères (+ : avantageux ; - : désavantageux) [Mafart et Béliard, 1992 ; Aptel et coll., 2002].

Tableau 1.4 : Principales grandeurs caractéristiques du fonctionnement d'un procédé de filtration membranaire.

Tableau 2.1 : Principaux avantages et inconvénients de la PAUF.

Tableau 2.2 : Principaux polymère utilisés dans le procédé PAUF. ^a : concentration en mg.L⁻¹ ; ^b : rapport molaire entre polymère et métal ; ^c : rapport massique entre polymère et métal ; ^d : rapport molaire entre groupements fonctionnels et métal.

PEI : poly(éthylèneimine) ; PA : acide polyacrylique ; SPA : polyacrylate de sodium ; PVA : alcool polyvinylique ; PSS : poly(styrène sulfonate) de sodium ; PAA : poly(allylamine) ; CMC : carboxyméthylcellulose ; DEAE : cellulose diéthylaminoéthyle ; PDDAC : chlorure de polydiallyldiméthylammonium.

Tableau 2.3 : Propriétés physico-chimiques du chitosane.

Tableau 2.4 : Exemples d'affinité du chitosane pour des ions de métaux de transition.

Tableau 3.1 : Principales caractéristiques des membranes utilisées. * : taux de rejet pour une pression appliquée de 25 bars et une température de 25 °C ; ** : Efligenir et coll., 2014 ; *** : Déon et coll., 2013 ; ± : Déon et coll., 2017 ; + : Déon et coll., 2018.

Tableau 3.2 : Concentrations de certains éléments de l'effluent industriel étudié.

Titre : Ultra- et nano-filtration de solutions ioniques : influence de l'ajout de polymères biosourcés sur la rétention d'ions métalliques ou d'oxyanions du sélénium et prédiction de l'évolution des performances au cours de la filtration.

Mots clés : Ultrafiltration assistée, polymères biosourcés, complexation, interactions électrostatiques, rétention d'ions, modèle de transport dynamique.

Résumé : Ce travail comprend deux volets, l'un consacré à la récupération de polluants ioniques par ultrafiltration assistée par polymère et l'autre, à l'évaluation des qualités prédictives d'un modèle de transport dynamique en nanofiltration. L'originalité du travail réalisé dans le premier volet réside dans l'utilisation de polymères biosourcés pour supprimer des polluants cationiques mais aussi anioniques. Le potentiel du chitosane et de la carboxyméthylcellulose (CMC) a été exploré sur des solutions synthétiques de nickel, une eau de rejet industrielle issue du traitement de surface et des solutions synthétiques contenant des oxyanions du sélénium (IV) et (VI). Il a été montré que l'ajout de polymère en quantité suffisante permet d'améliorer la rétention des ions (métalliques et oxyanions) lorsque la force ionique est élevée mais diminue le flux de perméation.

Les performances de rétention des ions s'avèrent dépendre fortement du pH de la solution filtrée car celui-ci agit à la fois sur la charge de la membrane, la charge du polymère et la charge des oxyanions. L'amélioration de la rétention des ions par le chitosane est observée lorsque celui-ci peut complexer les ions ou les attirer électrostatiquement. La CMC s'avère également performante lorsque sa charge est opposée à celle des ions.

Le modèle de transport développé a démontré qu'il était possible de prédire l'évolution des performances de filtration (volumes filtrés, taux de rétention) au cours de la filtration de solutions salines en recyclage partiel ou en diafiltration. Il a notamment été mis en lumière que la prédiction des performances nécessitait l'estimation préalable d'isothermes d'adsorption décrivant l'évolution de la charge membranaire avec la concentration.

Title: Ultra- and nanofiltration of ionic solutions: influence of the addition of biosourced polymers on the retention of metal ions or selenium oxyanions and prediction of the evolution of performance during filtration.

Keywords : polymer-assisted ultrafiltration, biopolymers, complexation, electrostatic interactions, ion retention, dynamic transport model.

Abstract: This work consists of two parts, one devoted to the recovery of ion pollutants by polymer-assisted ultrafiltration and the other to the evaluation of the predictive qualities of a dynamic transport model in nanofiltration.

The originality of the work carried out in the first part lies in the use of biopolymers to remove cationic but also anionic pollutants. The potential of chitosan and carboxymethylcellulose (CMC) was explored on synthetic nickel solutions, industrial discharge water from surface treatment and synthetic solutions containing oxyanions forms of Se(IV) and (VI). It has been shown that adding polymer in sufficient quantities improves the retention of ions (metal ions and oxyanions) when the ionic strength is high but decreases the permeation flux.

The ion retention performance is highly dependent on the pH of the filtered solution because it impacts both the membrane charge, polymer charge and oxyanion charge. The improvement in ion retention by chitosan is observed when it can complex ions or attract them electrostatically. CMC is also efficient when its charge is opposite to that of ions. The transport model demonstrated that it was possible to predict the evolution of filtration performances (filtered volumes, retention rates) during the filtration of salt solutions in partial recycling or diafiltration mode. In particular, it was highlighted that prediction of performances required the prior estimation of adsorption isotherms describing the evolution of the membrane charge with concentration.