

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
جامعة عمار تليدي بالأغواط  
*Université Amar Téliidji de Laghouat*  
كلية العلوم  
*Faculté des Sciences*  
قسم علوم المادة  
*Departement Sciences de la Matière*



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière  
Filière : Physique  
Option : Physique des matériaux

Par: BELKHOUS LAMRI

Thème

**Etude des propriétés électriques d'une membrane  
céramique destinée à des processus d'ultrafiltration et  
de nanofiltration.**

Soutenue le 08 juillet ,2021 Devant le jury composé de :

<u>Mr. BOUCHENAF</u> Mohamed	M.C.A	Président
<u>Mr. ABDALLAH</u> Abdelouhab	M.A.A	Examineur
<u>Mr. KADIRI</u> Cheikh	M.C.B	Promoteur

Année Universitaire 2020/2021.

---



## ❖ Dédicaces

A mon père, que Dieu lui fasse miséricorde

A ma chère maman

A ma soeur

A toute ma famille

A mes amis

A ceux qui m'ont permis d'en arriver là

Je dédie ce travail

LAMRI

## ❖ Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été menés principalement au sein du **Laboratoire de département de physique.**

J'exprime mes remerciements à mon encadreur Mr: **KADIRI CHEIKH** pour avoir dirigé ce travail et pour ses nombreux et précieux conseils.

Mes remerciements aussi à Mr: **BOUCHENAF MOHAMED**, le président du jury de ma soutenance. Je tiens à remercier énormément l'examineur Mr: **ABDELLAH ABDELWAHAB** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui m'ont aidé en mettant à ma disposition le matériel et les appareillages dont j'avais besoin et sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir :

Je tiens à remercier Pr. **Bouzerara Ferhat** de l'université Mohammed Seddiki Ben Yahia De Jijel dont une partie de synthèse des membranes a été accomplie dans son laboratoire : << Laboratoire de physique de la matière condensée et Nanomatériaux .>>

Madame **Mostefaoui Fattoum** Ingénieur principale et chef des Laboratoires de physique; **Oubatti Walid** Technicien des Laboratoires Supérieur; **Djoubar Ali** chef d'atelier; **Rezzeoug Ahmed** Ingénieur des laboratoires; **Feidjel Brahim** Ingénieur principale de Laboratoire chimie; **Bennmoulai Sara** Ingénieur principale de Laboratoire chimie.

Mes derniers remerciements s'adressent à tous les enseignants qui ont assuré ma formation.

**LAMRI**

## Table des matières

Dédicaces . . . . .	I
Remerciements . . . . .	II
Introduction générale . . . . .	1
<b>Chapitre 1: Généralités sur la filtration membranaire</b>	<b>4</b>
1.1 Historique . . . . .	5
1.2 Principe de fonctionnement . . . . .	5
1.3 Caractérisation de la membrane . . . . .	6
1.3.1 Perméabilité . . . . .	7
1.3.2 Flux de filtration . . . . .	7
1.3.3 Taux de rétention . . . . .	8
1.3.4 Taux de conversion . . . . .	8
1.4 Différents procédés de séparation membranaire . . . . .	8
1.4.1 Procédés à transfert électrique . . . . .	8
1.4.2 Procédés à gradient de concentration . . . . .	9
1.4.3 Procédés à gradient de pression . . . . .	9
1.5 Classification des membranes . . . . .	10
1.5.1 Classification d'après la morphologie . . . . .	10
1.5.2 Classification d'après la géométrie des membranes . . . . .	11
1.5.3 Classification d'après la nature chimique . . . . .	15
1.6 Phénomènes limitant le transfert de matière . . . . .	18
1.6.1 Colmatage . . . . .	18
1.6.2 Polarisation de concentration . . . . .	19
<b>Chapitre 2: Theorie de Goüy-Chapman</b>	<b>21</b>
2.1 Theorie de Goüy-Chapman . . . . .	22
2.2 Les phénomènes d'exclusion . . . . .	24
2.2.1 L'exclusion stérique . . . . .	24
2.2.2 L'exclusion électrique (Donnan) . . . . .	26
2.2.3 L'exclusion diélectrique . . . . .	27
2.3 Le transport intramembranaire . . . . .	28
2.4 Charge de surface d'une membrane - propriétés électriques . . . . .	29
2.4.1 Origine de la charge de surface d'une membrane . . . . .	29
2.4.2 La double couche électrique . . . . .	30
2.4.3 Potentiel Zeta . . . . .	32

2.4.4	Potentiel d'écoulement . . . . .	33
<b>Chapitre 3:Etude expérimentale</b>		<b>35</b>
3.1	Elaboration de la membrane . . . . .	36
3.1.1	Matières brutes . . . . .	36
3.1.2	Procédure d'élaboration. . . . .	36
3.1.3	Traitement thermique. . . . .	37
3.2	Caractérisation de la membrane. . . . .	38
3.2.1	Microstructure de la membrane. . . . .	38
3.2.2	Perméabilité à l'eau de la membrane. . . . .	39
3.2.3	Forme du matériau . . . . .	39
3.3	Réalisation d'un montage de filtration . . . . .	40
3.3.1	Matériel d'expérimentation . . . . .	42
3.3.2	Calcul du flux . . . . .	44
3.3.3	Le flux de saturation . . . . .	44
3.4	Efficacité de la membrane. . . . .	46
3.4.1	Préparation des solutions. . . . .	47
3.4.2	Courbe d'étalonnage. . . . .	47
3.4.3	Pouvoir de filtration. . . . .	48
3.5	Mesure de potentiel d'écoulement ( Zeta ). . . . .	49
3.5.1	Le potentiel en fonction de la température. . . . .	50
<b>Chapitre 4:Discussion</b>		<b>56</b>
4.1	La dérivée du potentiel . . . . .	57
4.2	Calcul du potentiel Zeta . . . . .	60
4.3	Calcul de la charge de membrane . . . . .	64
<b>Conclusion Générale</b>		<b>69</b>
<b>Références</b>		<b>70</b>

# Liste des figures

1.1	Schéma simplifié du principe d'une membrane semi-perméable . . . . .	5
1.2	Modes de filtration d'une membrane [5] . . . . .	6
1.3	(a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense [11] . . . .	10
1.4	Membrane asymétrique [11] . . . . .	11
1.5	Image MEB de la coupe transversale d'une membrane composite polyamide / polysulfone [11] . . . . .	11
1.6	Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse [12] . . . . .	13
1.7	Module spiralé : schéma d'un module [12]. . . . .	13
1.8	Module tubulaire [12]. . . . .	14
1.9	Module à fibres creuses. Module MICROZA, PALL [12] . . . . .	15
1.10	Mécanismes simplifiés du colmatage des membranes poreuses. . . . .	19
1.11	Phénomène de polarisation de concentration sur une membrane. . . . .	20
2.1	Section d'accès d'un soluté à l'intérieur d'un pore cylindrique. . . . .	25
2.2	Représentation de l'équilibre de Donnan pour des membranes chargées. . . . .	27
2.3	Comportement de la surface d'un oxyde métallique lors de la mise en contact avec des molécules d'eau . . . . .	29
2.4	Représentation de la double couche électronique et du profil de potentiel électrique : exemple d'une surface chargée négativement en contact avec une solution électrolytique. . . . .	32
2.5	Représentation du potentiel d'écoulement dans un pore d'une membrane [67] . . . . .	33
3.1	Etapés suivis pour élaborer une membrane par la technique de collage. . . . .	37
3.2	Images MEB de la membranes avec différentes agrandissement. On y remarque les parties frontales (a) et transversales (b). . . . .	38
3.3	Forme tubulaire du matériau poreux . . . . .	40
3.4	Type de manomètre utilisé pour mesurer les pressions en bar. . . . .	41
3.5	Dispositif expérimentale pour la mesure de la perméabilité. . . . .	41
3.6	Photographie du montage utilisé en filtration. . . . .	42
3.7	Type de conductivity meter utilisé pour mesurer la conductivité . . . . .	42
3.8	Type de Thermometer utilisé pour mesurer la température . . . . .	43

3.9	Interface PasPort . . . . .	43
3.10	Variation de flux en fonction du temps pour différentes valeurs de pression. . .	45
3.11	Variation de flux de saturation en fonction de pression. . . . .	46
3.12	Courbe d'étalonnage de $Cr_2Cl_6, 6H_2O$ montrant la variation de conductivité en fonction de la concentration de la solution. . . . .	47
3.13	Le degré de rétention expérimentale des ions de Cr(III) en fonction de la pression appliquée. . . . .	48
3.14	Montage expérimentale utilisé pour la mesure du potentiel d'écoulement. . . .	49
3.15	Montage expérimentale utilisé pour la mesure du potentiel d'écoulement. . . .	49
3.16	acquisition des potentiels d'écoulement durant les expérience par le logiciel « DataStudio ». . . . .	50
3.17	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.1 bar. . . . .	50
3.18	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.2 bar. . . . .	51
3.19	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.3 bar. . . . .	51
3.20	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.4 bar. . . . .	52
3.21	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.5 bar. . . . .	52
3.22	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.6 bar. . . . .	53
3.23	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.7 bar. . . . .	53
3.24	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.8 bar. . . . .	54
3.25	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.9 bar. . . . .	54
3.26	Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 1 bar.	55
4.1	Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 32°C .	57
4.2	Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 34°C.	58
4.3	Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 36°C.	58
4.4	Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 38°C.	59
4.5	Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 40°C.	59
4.6	Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 42°C.	60
4.7	Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 32°C. . . . .	61

4.8	Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 34°C. . . . .	61
4.9	Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 36°C. . . . .	62
4.10	Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 38°C. . . . .	62
4.11	Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 40°C. . . . .	63
4.12	Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 42°C. . . . .	63
4.13	Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 32°C. . . . .	64
4.14	Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 34°C. . . . .	65
4.15	Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 36°C. . . . .	66
4.16	Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 38°C. . . . .	66
4.17	Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 40°C. . . . .	67
4.18	Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 42°C. . . . .	67

# Liste des tableaux

1.1	Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [14]	15
3.1	Composition chimique du DD3,	36
3.2	Les caractéristiques géométriques du matériau poreux élaboré par extrusion.	40
3.3	Variation du flux en fonction du temps pour une pression de 1 bar.	44
3.4	Variation de flux en fonction de temps et de pression: $p = 0,1, 1,4$ et $0,2$ bar.	45
3.5	Variation de flux de saturation en fonction de pression.	46
4.1	Variation de potentiel d'écoulement avec la pression	57
4.2	Variation de potentiel Zeta en fonction de pression.	60
4.3	Variation de la charge de membrane en fonction de pression.	64

# Introduction générale

Beaucoup d'études récentes ont montré que pendant les années prochaines la disponibilité de l'eau potable sera limitée et cela pour beaucoup de régions du monde. La question de la présence de l'eau et sa qualité dégradée sera un problème d'une grande importance pour la majorité des pays y compris les pays développés et sous-développés. L'augmentation de la salinité dans la nappe d'eaux et ainsi que la concentration des métaux lourds constituant une pollution altérante des sources d'eau dans le monde entier.

Tous cela a motivé les chercheurs à étudier beaucoup de méthodes de traitement des eaux afin de trouver des solutions innovantes aux problèmes de la pollution que ce soit les eaux industrielles ou les eaux des sources naturelles.

L'élaboration des membranes constitue un domaine de recherche qui commence à donner des résultats importants. Les chercheurs ont multiplié les travaux afin de trouver des procédures économiques et rentables permettant de mettre en œuvre la méthode de filtration membranaire.

Les membranes céramiques sont une classe des matériaux céramiques poreux (PCM) qui sont largement utilisés dans différentes industries, en particulier environnementale, biomédicale et plusieurs d'autres. On peut citer beaucoup d'applications: des supports de membranes pour microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration ainsi que les couches membranaires eux même. Les PCM sont aussi utilisés comme des isolants thermiques dans les constructions civiles et dans les usines pour empêcher le transfert de chaleur. Dans le domaine de l'ingénierie biomédicale les PCM sont largement utilisés comme des composants de pièces. Leur rôle dans le développement de nouveaux catalyseurs, porteurs et support de catalyseur est très important pour des nouvelles technologies dont les applications environnementales sont les plus connues.

Des considérations économiques consistant à diminuer le coût de fabrication des matériaux sont les principales motivations poussant les chercheurs à développer des PCM à partir des ressources naturelles. Comme un exemple, les membranes asymétriques utilisées dans des applications de filtration sont usuellement composées de deux couches. La première consistant d'une couche externe fine responsable de la séparation des composés, tandis que la deuxième est constituée d'un matériau poreux support important généralement la résistance mécanique nécessaire à la membrane. Par conséquent, plusieurs auteurs ont focalisé leurs recherches pour développer des membranes à faible prix fabriquées à partir des matériaux naturels brutes comme l'argile, la dolomite et la silice pour notre cas.

Les matériaux poreux sont caractérisés par leurs structures poreuses incluant: porosité, dimension des pores, morphologie et distribution des pores. Ces caractéristiques sont connues être les propriétés clés des matériaux poreux à cause de leur influence considérable sur les propriétés dites secondaires: perméabilité, surface spécifique, absorption des ions, charge de la membrane...etc.

Dans notre mémoire on va étudier les propriétés électriques d'une membrane céramique poreuse élaborée dans le Laboratoire de physique de la matière condensée et Nanomatériaux de l'université de Seddik Ben Yahia de la Willaya de Jijel à base de matériaux locaux. Cette étude est divisée en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les membranes et les modules membranaires. Tout d'abord, nous présentons les principaux types de membranes et modules présent sur le marché, la classification des membranes ainsi que leur caractéristiques, et présentation des différents procédés membranaires.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des phénomènes d'exclusion(exclusion stérique, exclusion électrique (Donnan) et exclusion diélectrique ) et les divers propriétés électriques des membranes.En particulier on a présenté une dérivation théorique de la formule de Gouy-Chapman.

Dans le chapitre trois on a exposé une étude expérimentale globale incluant la réalisation d'un montage expérimentale de filtration, l'étude de la perméabilité en utilisant la loi de Darcy, et réalisation d'un montage destiné à étudier des propriétés électriques. La partie expérimentale est initiée par une présentation de la matière brute et les différentes méthodes expérimentales utilisées pour élaborer et caractériser les diverses membranes. Dans ce chapitre les procédures d'élaboration, de caractérisation et de frittage des membranes sont explicitées. On a donné les différentes détails des méthodes expérimentales et de mesures des divers propriétés. Les divers résultats expérimentaux sont représentés.

Les propriétés électriques commencent par mesurer la différence de potentiel aux bornes de la membrane. Ce potentiel (potentiel d'écoulement) est directement enregistré par un micro-ordinateur en utilisant l'interface PasPort. Les valeurs obtenues sont utilisées pour calculer le potentiel Zeta ainsi que la densité de charge portée par la membrane. Cette étude est basée sur la variation de la pression appliquée et la température et en même temps la mesure de potentiel. Une adaptation de forme du matériau pour cette étude de flux tangentielle nous a obligé à choisir la forme tubulaire. Les différents paramètres de la structure influençant le

processus de filtration ont été mesuré où estimé. La porosité et les rayons des pores nécessitent l'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB).

Dans le dernier chapitre on a calculé la dérivé du potentiel d'écoulement en fonction de la pression pour diverses températures. Les résultats sont présentés par des graphes. Par suite le potentiel Zeta a été déduit. La densité de charge de la membrane a été calculé donc par utilisation de la formule de Goüy-Chapman.

En fin une conclusion générale termine notre mémoire. On a met l'accent sur les futures travaux en particulier l'utilisation des membranes élaborées pour la filtration des diverses solutions des ions polluants et l'étude des propriétés électriques en fonction de pH.



# Chapitre 1

## ~ Généralités sur la filtration membranaire ~



### Sommaire

---

1.1	Historique . . . . .	5
1.2	Principe de fonctionnement . . . . .	5
1.3	Caractérisation de la membrane . . . . .	6
1.4	Différents procédés de séparation membranaire . . . . .	8
1.5	Classification des membranes . . . . .	10
1.6	Phénomènes limitant le transfert de matière . . . . .	18

---

## 1.1 Historique

La première étude répertoriée sur l'utilisation de membrane est la découverte du phénomène d'osmose au milieu du 18<sup>ème</sup> siècle, lorsque l'abbé Nollet a remarqué que l'éthanol traversait préférentiellement la vessie de porc quand cette vessie était mise au contact d'un mélange eau / éthanol d'un côté et de l'eau pure de l'autre côté [1]. Toutefois, le développement de la technologie membranaire et sa utilisation à grande échelle sont relativement récentes et datent des années 1960. À cette époque, les membranes n'étaient pas considérées performantes pour certaines applications. La technologie des membranes s'est développée à partir des années 1970-1980. Aujourd'hui, la filtration membranaire a une place unique dans de nombreuses applications de traitement d'eau et d'effluents industriels [1, 2].

Les applications commerciales des membranes les plus importantes aujourd'hui sont notamment l'osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer, l'hémodialyse et l'hémofiltration pour des traitements du sang dans le domaine biomédical [1].

## 1.2 Principe de fonctionnement

Par définition, une membrane est une barrière (fine couche de matière) de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force motrice de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare (figure 1.1).

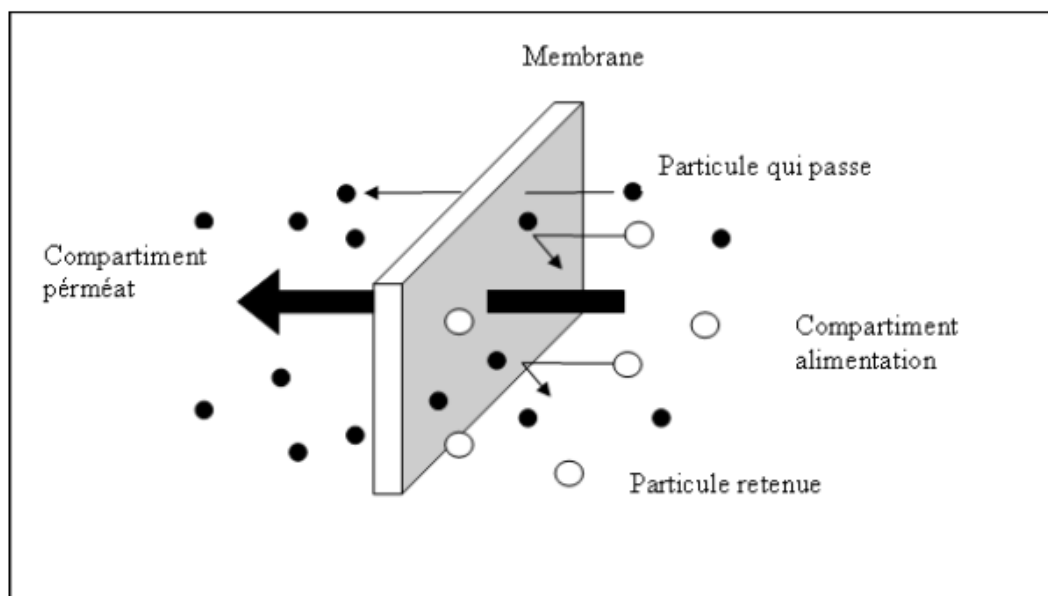


Figure. 1.1: Schéma simplifié du principe d'une membrane semi-perméable

Le fluide d'alimentation entrant dans la membrane se divise ensuite en deux fluides, le fluide qui traverse la membrane est appelé perméat ou filtrat et le fluide qui ne traverse pas la membrane est connu sous le nom de rétentat ou de concentrât [3, 4] (figure 1.1). La séparation membranaire permet donc de purifier, de concentrer ou de fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers une barrière sélective.

La sélectivité ou permselectivité d'une membrane correspond à l'ensemble des taux de perméabilité des différentes substances contenues dans une solution (figure 1.1).

Il existe deux types de fonctionnement des systèmes membranaires (figure 1.2):

**La filtration frontale** (« dead-end filtration ») où la solution d'alimentation traverse perpendiculairement la membrane, ce qui entraîne une formation de gâteau de filtration.

**La filtration tangentielle** (« cross-flow filtration ») où la solution d'alimentation circule parallèlement à la membrane, ce qui limite la formation de la couche de dépôt et réduit le colmatage des membranes.

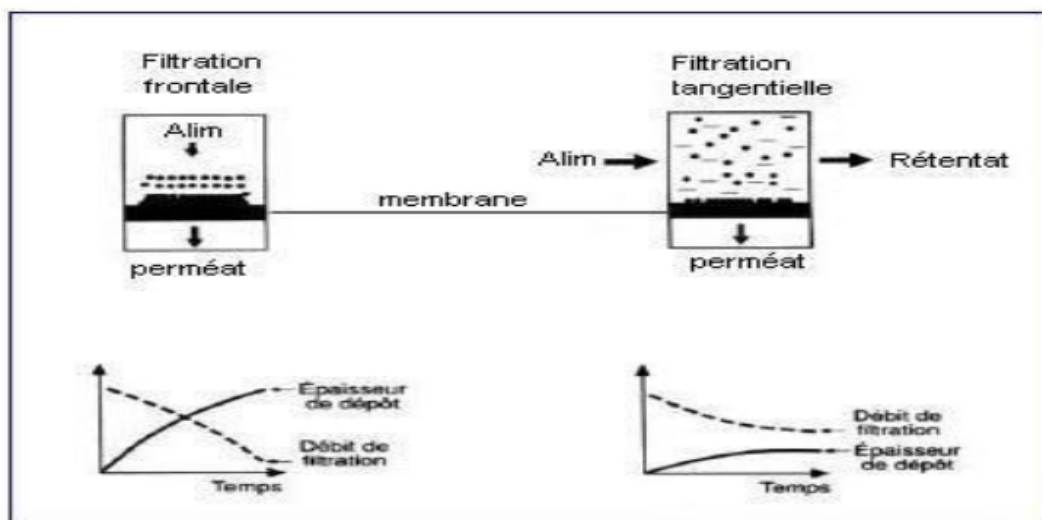


Figure. 1.2: Modes de filtration d'une membrane [5]

### 1.3 Caractérisation de la membrane

Dans cette partie, différents aspects relatifs aux membranes sont présentés, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en oeuvre, les différentes configurations des modules membranaires et leur caractérisation. Ensuite, le transfert de matière et les facteurs limitant (polarisation de concentration et colmatage) le flux de perméat en nanofiltration seront détaillés.

### 1.3.1 Perméabilité

La perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) est un paramètre important qui caractérise le transport du solvant à travers la membrane. Elle dépend principalement de la taille des pores, de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses ainsi que des propriétés chimiques des membranes.

La perméabilité absolue à l'eau, (L/h.m<sup>2</sup>.bar) est calculée comme suit:

$$L_p = \frac{J}{PTM} = \frac{V_p}{t \times S \times PTM} \quad (1.1)$$

Où J représente le flux de filtration (l/hm<sup>2</sup>),  $V_p$  (l) le volume de perméat, S la surface de la membrane (m<sup>2</sup>), t (h) le temps nécessaire pour collecter un volume  $V_p$  de perméat et PTM la pression transmembranaire (bar) exprimant la différence entre la pression côté alimentation et la pression côté perméat. Elle s'écrit:

$$PTM = \frac{P_a + P_r}{2} - P_p \quad (1.2)$$

Où,  $P_a$  et  $P_r$  représentent respectivement les pressions d'entrée (alimentation) et de sortie du côté alimentation (retentât).  $P_p$  représente la pression côté filtrat (perméat), généralement égale à la pression atmosphérique.

La perméabilité permet de tester la résistance de la membrane à l'eau et de mettre en évidence le changement dans sa structure poreuse. Ainsi, si la variation du flux de l'eau en fonction de la pression s'écarte de la linéarité, la perméabilité à l'eau de la membrane n'est pas constante, ce qui indique des changements dans sa structure [6].

Durant nos essais de filtration, la perméabilité à l'eau est déterminée par la pente de la courbe représentative du flux du perméat en fonction de la pression.

### 1.3.2 Flux de filtration

Selon Cui et al. [7], les procédés de séparation par membrane peuvent être évalués par deux paramètres importants, l'efficacité de rétention et le flux de perméat. Le flux d'une espèce donnée peut être défini comme le volume de cette espèce qui traverse la membrane pendant un temps donné [8]. Dans le cas particulier du traitement de l'eau, le flux d'eau (J exprimé en (l/h.m<sup>2</sup>)) est donné par la relation suivante :

$$J = \frac{Q_p}{S} = \frac{V_p}{t \times S} \quad (1.3)$$

où,  $J$  représente le flux de filtration à l'eau,  
 $Q_p$  représente le débit du perméat,  
et  $S$  représente la surface de la membrane ( $m^2$ ),  
 $V_p$  (l) volume de perméat,  
et  $t$  (h) le temps nécessaire pour collecter un volume  $V_p$  de perméat.

### 1.3.3 Taux de rétention

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rétention d'un soluté (sel, macromolécule ou particule) retenu par la membrane. Le taux de rétention est donné par l'expression suivante :

$$TR(\%) = \left( 1 - \left( \frac{C_p}{C_i} \right) \right) \times 100 \quad (1.4)$$

Avec :

- $C_i$  : concentration de l'espèce à retenir dans la solution initiale (mg/l).
- $C_p$  : concentration de la même espèce dans le perméat (mg/l).

### 1.3.4 Taux de conversion

Lors d'une filtration tangentielle, le taux de conversion  $Y$  est défini à partir du débit d'alimentation  $Q_0$  et un débit de perméat  $Q_p$  par la relation suivante :

$$Y = \frac{Q_p}{Q_0} \quad (1.5)$$

## 1.4 Différents procédés de séparation membranaire

Les procédés membranaires sont classés selon la force agissante à l'origine du transfert, qui peut être une différence de pression, une différence de concentration ou une différence de potentiel électrique.

### 1.4.1 Procédés à transfert électrique

Les procédés à transfert de gradient électrique sont l'électrodialyse simple, l'électrodialyse à membranes, l'électrodialyse à membranes bipolaires, l'électro-ultrafiltration et l'électro-osmose. La force de transfert des espèces chargées dans ce processus est fournie par une différence de potentiel électrique. Ces procédés ne peuvent être utilisés qu'en présence d'espèces chargées.

## 1.4.2 Procédés à gradient de concentration

Toute différence de concentration de part et d'autre d'une membrane engendre un transfert aussi bien des solutés que du solvant. Selon la perméabilité de la membrane, on peut observer, soit le transfert du solvant seul du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré, il s'agit de l'osmose ; soit, le transfert des solutés du milieu concentré vers le milieu dilué, il s'agit de la dialyse.

## 1.4.3 Procédés à gradient de pression

Il existe quatre procédés membranaires principaux à gradient de pression qui sont utilisés pour produire de l'eau potable : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Les différentes membranes se distinguent par leur structure poreuse et donc par la taille des particules et des molécules qui peuvent être retenues ainsi que par la pression transmembranaire requise.

### 1.4.3.1 Microfiltration (MF)

La MF est principalement utilisée pour la séparation des solides en suspension dans l'eau par tamisage à travers les macropores. Elle est caractérisée par une pression comprise entre 0.5 et 2 bars et une taille des pores de la membrane variant de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  [7].

### 1.4.3.2 Ultrafiltration (UF)

L'UF est principalement utilisée pour la séparation des solutés de poids moléculaire compris entre 500 et 100 000 Daltons tels que les colloïdes (protéines) et les petites molécules. La séparation se fait essentiellement par tamisage à travers les mésopores. La taille de pores des membranes est comprise entre 2 à 100 nm et des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 5 bars sont requises [7].

### 1.4.3.3 Nanofiltration (NF)

La NF est caractérisée par un seuil de coupure de 100 à 500 Daltons, une taille de pores des membranes comprise entre 0,5 à 2 nm et des pressions transmembranaires atteignant 30 bars [1]. La séparation par cette membrane se fait grâce à la combinaison de différents mécanismes: rejet électrostatique, solubilité-diffusion et tamisage à travers des micropores.

### 1.4.3.4 Osmose inverse (OI)

L'OI est utilisée pour retenir les solutés de poids moléculaires inférieurs à 100 Daltons tels que les sels et les acides aminés. La séparation se fait grâce à la différence de solubilité et au

taux de diffusion du solvant et du soluté dans la membrane. La taille de pores de la membrane est inférieure à 0,5 nm et la pression transmembranaire peut atteindre 100 bars [7].

## 1.5 Classification des membranes

Il existe une grande diversité de membranes. À chaque procédé correspond un type de membrane particulier. Les membranes sont classées en différentes familles selon leur nature chimique, leur morphologie et leur géométrie

### 1.5.1 Classification d'après la morphologie

On distingue principalement trois types de structures de membranes : symétriques, asymétriques et composites.

#### 1.5.1.1 Les membranes symétriques ou isotropes

Les membranes symétriques sont composées d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (micro-, méso- et macro-) [9]. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur. Comme par exemple, les membranes de microfiltration fabriquées par irradiation de particules chargées [10] ou par étirement. Les figures 1.3 (a) et (b) illustrent respectivement des coupes d'une membrane poreuse symétrique et d'une membrane dense [11].

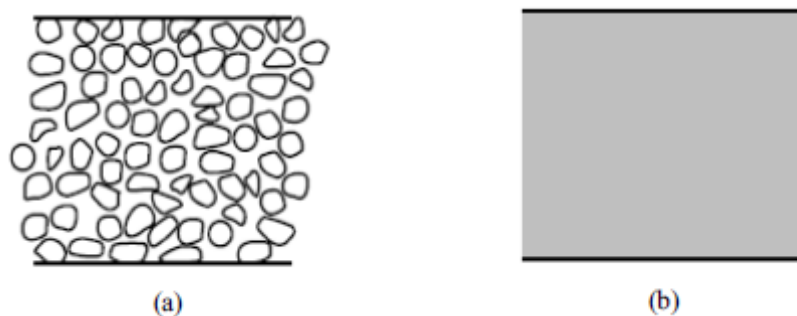


Figure. 1.3: (a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense [11]

#### 1.5.1.2 Les membranes asymétriques

Bien qu'elles puissent être préparées à partir du même matériau, les membranes asymétriques ou anisotropes ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. Elles présentent deux parties distinctes :

- la peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane,
- la sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance mécanique ; elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 % (Figure 1.4) [11].

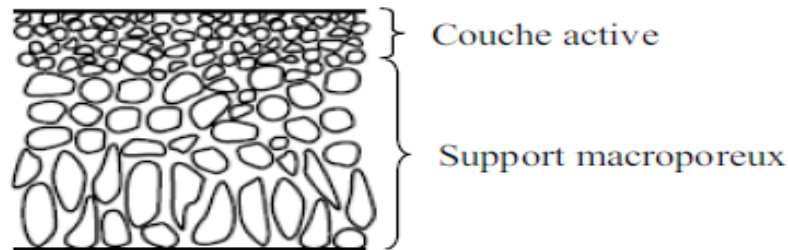


Figure. 1.4: Membrane asymétrique [11]

### 1.5.1.3 Les membranes composites

Elles sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents et présentant différentes porosités. Leur développement vise une optimisation de la perméabilité de la membrane pour une faible épaisseur (figure 1.5) [9]. Elles sont aussi appelées membranes "Thin Film Composite" (TFC). Il existe aussi des assemblages entre matériaux organiques et minéraux. Les membranes composites comportent deux types de couches : les couches actives (ou couche filtrante) et le support assurant de bonnes propriétés mécaniques.

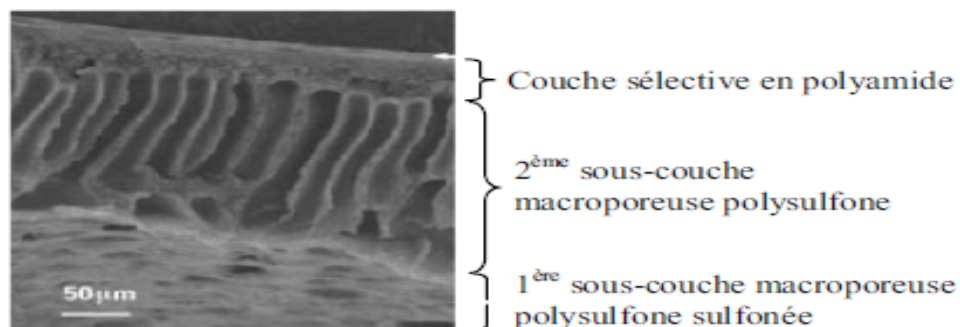


Figure. 1.5: Image MEB de la coupe transversale d'une membrane composite polyamide / polysulfone [11]

## 1.5.2 Classification d'après la géométrie des membranes

Les membranes de filtration se présentent soit de façon simple soit assemblées en module. Les membranes simples (planes, tubulaires, fibres creuses) sont rarement rencontrées dans les

installations à dimension industrielles, leur utilisation est souvent réservée pour les études de laboratoire. En général, les membranes sont assemblées en modules (plans, spiralés, fibres creuses ou tubulaires). Cette dernière configuration permet de gagner en compacité et en surface membranaire.

### **1.5.2.1 Membranes simples**

#### **Membranes planes**

Les membranes planes sont constituées de plaques planes généralement symétriques ou composites. Elles sont moins compactes et souvent utilisées en mode frontal. Ce type de membranes pose généralement un problème de rigidité, c'est ainsi que les pressions de service appliquées à ces membranes sont relativement faibles.

#### **Membranes tubulaires**

Ce sont des membranes à géométrie cylindrique avec un diamètre intérieur de l'ordre du centimètre. On distingue des membranes tubulaires monocanaux ou multicanaux. La couche active est située à l'intérieur alors que l'ossature extérieure représente le support. C'est ce type de membrane que nous avons utilisée lors de notre étude réalisée en filtration tangentielle dans une installation de laboratoire.

#### **Membranes en fibres creuses**

Les membranes en fibres creuses sont de véritables membranes tubulaires mais dont le diamètre extérieur est très faible (inférieur à 1 mm). Elles sont en général constituées d'un même matériau organique. Une fibre creuse est constituée de la peau (couche active) et d'une sous couche poreuse ; les deux étant intimement solidaires et ne présentant aucune frontière apparente, ce qui permet de filtrer dans les deux sens (Intérieur-Extérieur ou Extérieur-Intérieur) et même de faire des retrolavages.

### **1.5.2.2 Modules membranaires**

#### **Les modules plans**

Les modules plans sont des assemblages de membranes planes en forme de filtre-pressé, agencées en cellules. Chaque cellule du module plan membranaire est constituée d'un compartiment en amont dit d'alimentation dans lequel circule le rétentat sous pression et d'un compartiment en aval qui recueille le perméat. La membrane est alors logée entre les deux compartiments. Ces modules sont en général de faible efficacité car ils disposent d'une surface filtrante très faible par rapport à leur volume d'encombrement.

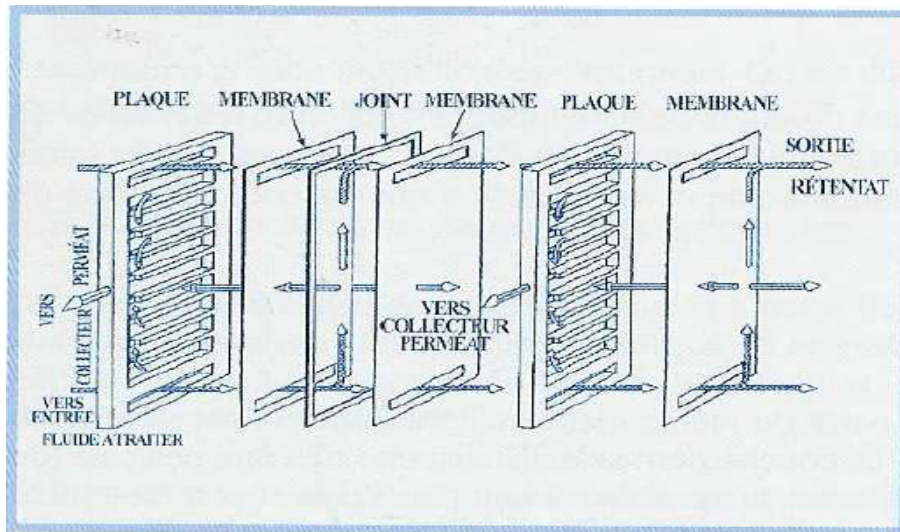


Figure. 1.6: Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-pressé [12]

### Les modules spiralés

Ces modules sont constitués de plusieurs assemblages élémentaires composés chacun d'un espaceur d'alimentation, d'une membrane et d'un espaceur de perméat. Cet empilement est enroulé autour d'un tube central perforé qui assure la collecte du perméat en provenance de tous les espaceurs. Une telle structure exige que les membranes soient souples. C'est pourquoi les modules spiralés sont constitués de membranes organiques, mais avec la particularité de travailler à des pressions transmembranaires élevées. Les modules spiralés représentent la majorité du parc mondial de membranes [9].

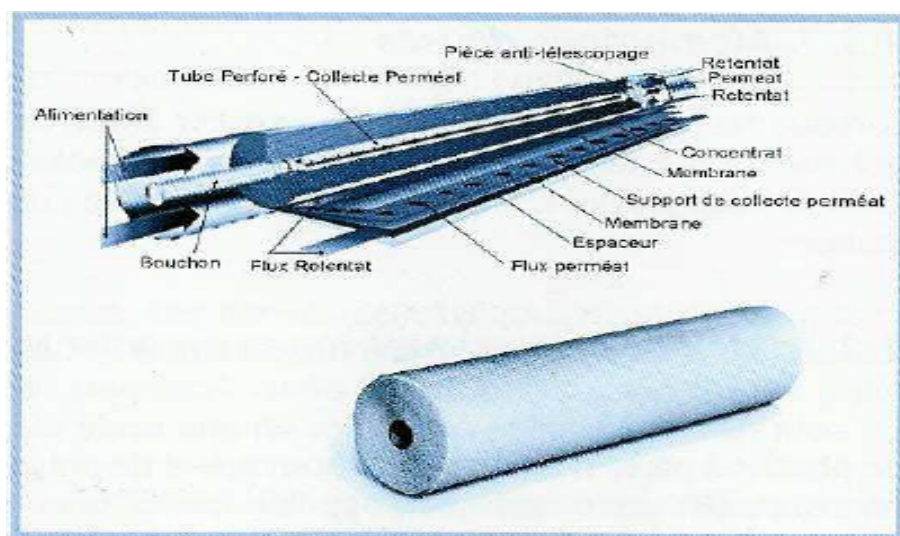


Figure. 1.7: Module spirale : schéma d'un module [12].

### Les modules tubulaires

A l'instar des échangeurs de chaleur tubulaires, les modules tubulaires sont constitués d'un faisceau de tubes disposés dans une calandre (carter), dans laquelle est collecté le perméat. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel et l'écoulement à l'intérieur de ces tubes est souvent turbulent (vitesse d'écoulement élevée) [13].



Figure. 1.8: Module tubulaire [12].

### Les modules en fibres creuses

Les fibres de ces modules sont disposées en série dans un carter tubulaire. Elles sont collées à leurs extrémités sur le carter. L'alimentation se fait à l'un des bouts et la sortie du rétentat dans l'autre. Le perméat est récupéré soit à l'extérieur soit à l'intérieur des fibres [9]. Ces modules présentent deux configurations de modules selon la position de la couche active (interne ou externe) :

- **la configuration Interne-Externe**, dans laquelle la couche active est interne. La filtration s'opère comme dans le cas des modules tubulaires ; l'alimentation se fait à l'intérieur des fibres et le perméat est collecté à l'extérieur des fibres ;

- **la configuration Externe-Interne** ; contrairement à la configuration précédente, la couche active est externe, la solution à traiter circule à l'extérieur des fibres et le perméat est recueilli à l'intérieur ;

Les modules à fibres creuses sont très utilisés en filtration membranaire à l'échelle industrielle car ils sont généralement compacts et moins onéreux.

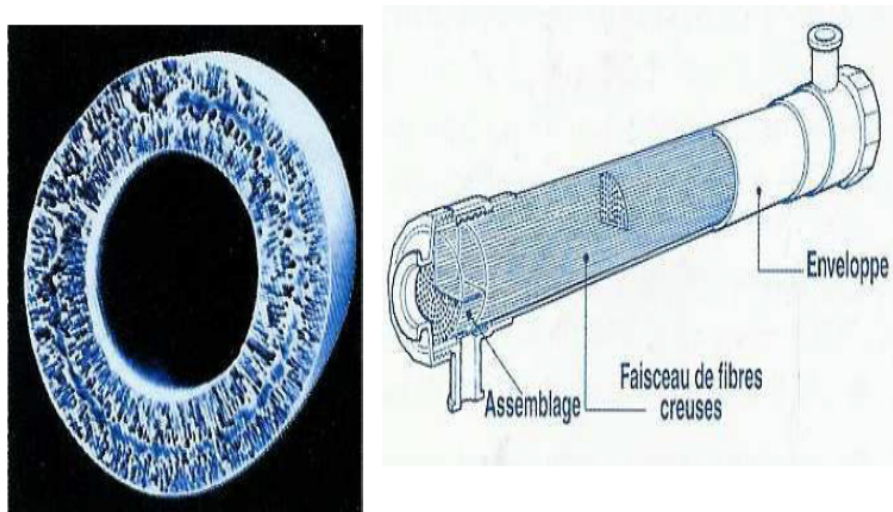


Figure. 1.9: Module à fibres creuses. Module MICROZA, PALL [12]

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau 1.1.

Table 1.1: Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [14]

Géométrie	(Avantages)	(Inconvénients)
Plane	Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	Compacité Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	Très peu d'exigences de pré-traitement Nettoyage in situ facilité	Consommation énergétique élevée Compacité limitée
Fibre creuse	Compacité élevée Faible consommation énergétique Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire en mode interne/externe

### 1.5.3 Classification d'après la nature chimique

Les matériaux membranaires doivent avoir des propriétés chimiques, thermiques et mécaniques compatibles avec le procédé mis en oeuvre et les fluides utilisés. Aussi, la mise en forme des matériaux membranaires doit être simple et permettre une fabrication facile des membranes fines, résistantes, perméables et sélectives. Il existe deux grandes familles de membranes : les membranes organiques et les membranes minérales.

### 1.5.3.1 Les membranes organiques

Les matériaux utilisés sont en général des polymères naturels ou synthétiques. Il s'agit en particulier d'acétates de cellulose, de polyamides, de polysulfones, de polycarbonates et de polymères fluorés. Les membranes organiques représentent plus de 80% du marché des membranes dans le monde. Ces membranes présentent de nombreux avantages :

- une mise en oeuvre aisée,
- une disponibilité dans toutes les tailles de pores,
- un faible coût de production.

Cependant, elles présentent certaines limitations d'utilisation en milieu industriel : tenue mécanique faible, mauvaises résistances chimique et thermique (à l'exception des polymères fluorés dont la résistance chimique est considérable).

Pour aller plus loin, les acétates de cellulose sont les premiers polymères à avoir été utilisés pour réaliser des membranes pour des applications en osmose inverse et en ultrafiltration. Elles présentent une bonne résistance au colmatage en raison de leur caractère hydrophile. Cependant, elles sont chimiquement et thermiquement sensibles (pH de fonctionnement compris entre 4 et 6, pour des températures n'excédant pas 35 °C).

Les membranes en polyamide sont plus résistantes chimiquement et mécaniquement que les membranes en acétate de cellulose car elles peuvent être utilisées pour des pH compris entre 4 et 11, et des températures pouvant atteindre 80 °C. En revanche, ces membranes sont généralement hydrophobes et présentent davantage de problèmes de colmatage. Généralement, elles sont utilisées en nanofiltration et en osmose inverse.

Enfin, les membranes en polysulfone ont des propriétés mécaniques intéressantes et une stabilité chimique importante. Elles sont souvent utilisées en ultrafiltration, nanofiltration ou en osmose inverse et peuvent travailler à des températures proches de 90 °C et dans une gamme de pH allant de 2 à 12 [15].

### 1.5.3.2 Les membranes minérales

Ce sont des membranes constituées de matériaux minéraux. Les plus répandues sont les membranes céramiques. On trouve également du carbone poreux, des métaux et du verre [9]. Les membranes minérales présentent en général de nombreux avantages, notamment, une grande résistance chimique (filtration de solvants organiques ou fluides agressifs tels que des acides, des bases et des oxydants), une résistance thermique assez importante (températures

d'utilisation pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés) et une résistance mécanique suffisamment élevée (autorisant des pressions de l'ordre de 10 à 100 bar). Par ailleurs leur forte rigidité limite la variabilité des formes à donner à ces membranes. Ainsi, elles sont disponibles uniquement sous formes planes, tubulaires ou hexagonales de diamètres plus ou moins importants.

### Les membranes métalliques

Ces membranes sont constituées principalement de deux types de métaux : les aciers inoxydables et l'aluminium. Elles sont généralement utilisées en microfiltration ou en ultrafiltration à haut seuil de coupure. Il existe aussi d'autres membranes métalliques en nickel, zirconium et vanadium. Elles sont constituées d'une fine couche dense de métal déposée sur un support poreux. Les supports peuvent être des tubes, des disques ou des feuilles perforées de verres poreux, de céramiques poreuses ou d'aciers inoxydables poreux. Généralement elles sont utilisées pour la déshydrogénation de mélanges gazeux et la purification de l'hydrogène [16].

### Les membranes à base de carbone

Ce sont des membranes composées uniquement de carbone ou ayant comme support le carbone. On divise généralement les membranes à base de carbone en deux catégories : les membranes supportées et les membranes non supportées. Les membranes à base de carbone sont utilisées dans la production d'azote, de grande pureté et à faible coût, à partir de l'air [17]. Elles sont aussi employées pour la séparation des mélanges alcènes / alcanes légers, plus spécifiquement pour la séparation du mélange propène / propane [18]. Elles possèdent de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques.

### Les membranes céramiques

Les matériaux céramiques sont de plus en plus utilisés pour la réalisation de membranes minérales. Les matériaux les plus souvent rencontrés sont les oxydes métalliques (oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ), de titane ( $TiO_2$ ), de zirconium ( $ZrO_2$ )) ainsi que les aluminosilicates. Ces matériaux constituent la phase active des membranes minérales asymétriques dont les supports sont composés d'alumine alpha ( $\alpha - Al_2O_3$ ) ou d'acier inoxydable. Cependant, il existe sur certaines membranes céramiques une couche intermédiaire constituée d'alumine gamma ( $\gamma - Al_2O_3$ ).

Dans l'ensemble, leur utilisation présente des avantages et des inconvénients qu'il convient de souligner [19] :

- **Avantages** : les membranes céramiques présentent une bonne résistance thermique

(jusqu'à 300 °C), une très bonne résistance chimique, un pH compris entre 0 et 14 (exception fait des membranes  $TiO_2$  et zéolithes qui sont plus sensibles), une bonne compatibilité avec les solvants organiques et les rayonnements ionisants et une bonne tenue mécanique (pression transmembranaire pouvant atteindre 40 bar).

- **Inconvénients** : elles ont un coût élevé et n'existent commercialement que sous formes planes, tubulaires ou hexagonales avec un seuil de coupure minimal de 1 kDa pour les membranes d'UF.

La mise en oeuvre des membranes d'oxyde métallique est souvent réalisée selon deux modes d'élaboration : le frittage, qui consiste à recouvrir un support poreux avec une suspension contenant de fines particules de matériaux (particules de zircons par exemple) dans une solution de polymère (la cellulose par exemple) avant de la calciner, et la méthode sol-gel qui consiste à enduire le support membranaire d'une suspension préalablement préparée par hydrolyse d'un alcoxyde métallique.

Plusieurs auteurs [11, 20, 21, 22, 23] ont étudié les propriétés sélectives des membranes céramiques. En particulier, Dutournié et al. qui ont mené une étude expérimentale et numérique du transport des solutés ioniques divalents, sur une membrane tubulaire  $TiO_2$ , pour estimer les paramètres physiques de sa sélectivité [24]. D'autres auteurs, Benfer et al. ont développé et caractérisé des membranes céramiques de nanofiltration avec des couches actives de  $ZrO_2$  et de  $TiO_2$  [25].

## 1.6 Phénomènes limitant le transfert de matière

### 1.6.1 Colmatage

Le colmatage est un phénomène qui intervient à l'interface membrane / solution ou dans le volume poreux (formation d'un gâteau, adsorption, bouchage de pores) et dont la conséquence est une diminution de la perméabilité et une variation de la sélectivité de la membrane au cours du temps [26]. Le colmatage peut être contrôlé et limité dans des conditions expérimentales adaptées. Parfois, c'est le colmatage qui permet la séparation des solutés.

Deux types de colmatages sont à distinguer :

- le colmatage réversible, dû à l'accumulation de matière à la surface de la membrane, qui est éliminé simplement en supprimant la pression transmembranaire ou par simple rinçage avec le solvant. Pour ce type de colmatage, les propriétés de la membrane ne sont pas modifiées ;
- le colmatage irréversible, plus contraignant, caractérisé par un bouchage des pores en

surface ou en profondeur, qui nécessite un lavage chimique de la membrane.

Généralement, quatre mécanismes de colmatage des membranes poreuses peuvent être observés comme l'indique la figure 1.10 [27]

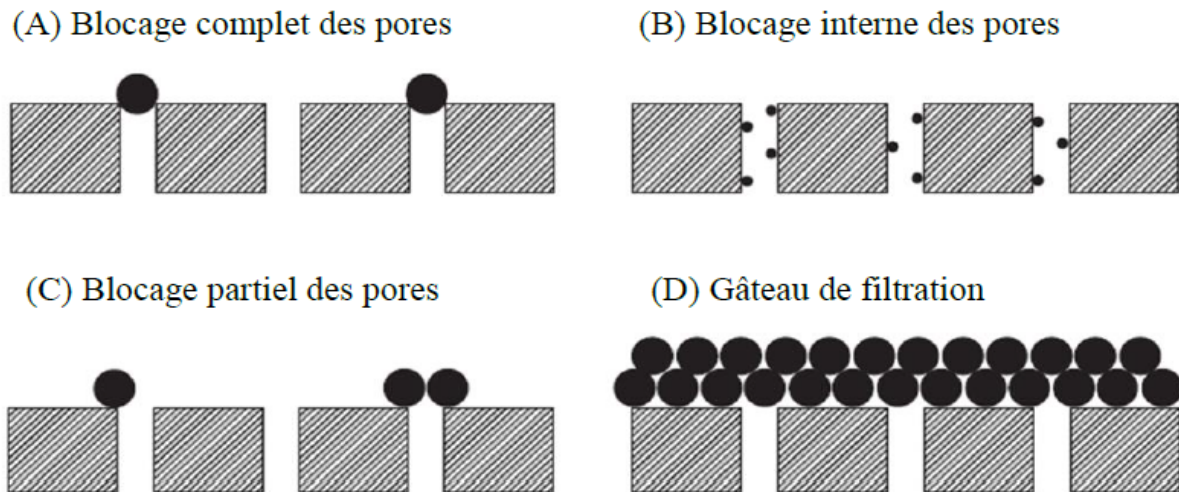


Figure. 1.10: Mécanismes simplifiés du colmatage des membranes poreuses.

## 1.6.2 Polarisation de concentration

La polarisation de concentration est liée à l'accumulation des solutés totalement ou partiellement retenus à la surface amont de la membrane [28]. En effet, la concentration en soluté à proximité de la surface de la membrane est généralement plus élevée que la concentration au cœur de la solution en raison de la rétention des solutés par la membrane. Le gradient de concentration au voisinage de la surface de la membrane conduit à une rétrodiffusion des molécules de soluté vers le cœur de la solution. Lorsque la rétrodiffusion s'équilibre avec le transport convectif des solutés vers la membrane, un profil de concentration de polarisation constante est établie (figure 1.11) [8]. C'est une conséquence naturelle de la sélectivité de la membrane et correspond à la limite de transfert de masse. Si la force motrice est stoppée, la perméation cesse, et le phénomène de polarisation de concentration disparaît [27]. A l'équilibre, le flux total du perméat correspond à la somme du flux rétro-diffusif et du flux convectif en supposant que la concentration varie de façon unidirectionnelle selon un axe perpendiculaire à la membrane [29]. Dans ces conditions l'expression du flux ( $J_V$ ) est donnée par la relation :

$$J_V = \frac{D}{\delta} \ln \left( \frac{C_m - C_p}{C_r - C_p} \right) \quad (1.6)$$

Avec,  $\delta$ , l'épaisseur de la couche de polarisation ;  $C_r$ , concentration dans le rétentat ;  $C_m$ , concentration à la membrane ;  $C_p$ , concentration dans le perméat ;  $D$ , le coefficient de diffusion

des solutés dans la couche limite (souvent considéré comme égal au coefficient de diffusion en solution  $D_{\infty}$ ).

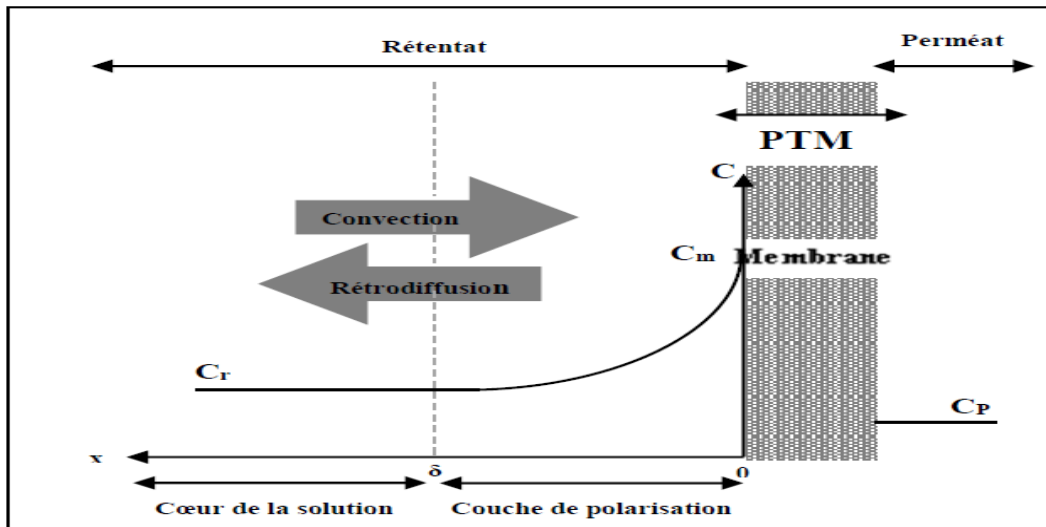


Figure. 1.11: Phénomène de polarisation de concentration sur une membrane.

En raison de l'augmentation de la concentration en solutés à surface de la membrane, le phénomène de polarisation de concentration entraîne une modification du transfert des particules solubles. Par contre, dans le cas où la suspension contient également des particules plus grosses non soumises à la diffusion, la couche de polarisation qui offre une résistance supplémentaire au transfert est susceptible de limiter le passage de ces particules à travers la membrane. Contrairement au phénomène de colmatage, la polarisation de concentration est un phénomène réversible qui peut être contrôlée en ajustant la conception de l'appareil et les conditions opératoires [30].



# Chapitre 2

## ∞ Theorie de Goüy-Chapman ∞



### Sommaire

---

2.1	Theorie de Goüy-Chapman . . . . .	22
2.2	Les phénomènes d'exclusion . . . . .	24
2.3	Le transport intramembranaire . . . . .	28
2.4	Charge de surface d'une membrane - propriétés électriques . . . . .	29

---

## 2.1 Théorie de Gouy-Chapman

Gouy(1910) et Chapman(1913)ont proposé indépendamment un modèle des interfaces chargées métal électrolyte. Ce modèle reprend les hypothèses de la théorie de Debye-Hückel (bien qu'antérieur de plus de 10 ans),c'est-à-dire:[31]

- Les interactions sont purement électrostatiques.
- Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles. La polarisabilité des ions est négligée.
- Le modèle considère aussi que le métal peut être représenté comme une surface plane de dimension infinie supportant une densité surfacique de charge  $\sigma$ .
- La distribution des ions suit la loi de Boltzmann [31]

$$N_i(x) = N_i^\infty e^{-z_i e(\phi(x) - \phi^\infty)/KT} \quad (2.1)$$

où  $\phi^\infty$  représente le potentiel interne de la solution quand  $x \rightarrow \infty$ .  $N_i(x)$  représente la densité volumique d'ions pour le volume élémentaire défini par les plans d'abscisse  $x$  et  $x+dx$ .

L'équation de Poisson et défine à partir de la première équation de Maxwell :

$$\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.2)$$

pour ce volume élémentaire elle s'écrit comme siut:

$$\Delta \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.3)$$

où dans le cas présent, seul l'axe des  $x$  perpendiculaire à la surface de l'électrode importe et l'équation (2.3) se réduit à,

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial^2 x} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.4)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide, et  $\epsilon_r$  la permittivité relative du milieu.

La densité volumique de charge en solution s'exprime simplement par

$$\rho(x) = \sum_i z_i e N_i(x) \quad (2.5)$$

$e$  : charge élémentaire de l'électron( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Coulombs),  $z_i$  : Valence des ions

En remplaçant dans l'équation de poisson(2.4),nous avons

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial^2 x} = \frac{-1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i e N_i^\infty e^{-z_i e(\phi(x) - \phi^\infty)/KT} \quad (2.6)$$

Cette équation différentielle est connue sous le nom de **l'équation de Poisson-Boltzmann**. La condition limite pour  $x \rightarrow \infty$  est

$$\phi(x) = \phi^\infty \quad \text{et} \quad \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \rightarrow 0 \quad (2.7)$$

Bien qu'il soit possible de résoudre cette équation différentielle pour différents types d'électrolytes, nous nous contenterons d'étudier les systèmes d'électrolytes univalents 1:1. Dans ce cas, l'équation de Poisson-Boltzmann se réduit à

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} &= \frac{eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[ e^{\frac{\phi(x) - \phi^\infty}{KT}} - e^{-\frac{\phi(x) - \phi^\infty}{KT}} \right] \\ &= \frac{2eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh \left[ \frac{e[\phi(x) - \phi^\infty]}{KT} \right]\end{aligned}\quad (2.8)$$

car

$$2 \sinh x = e^x - e^{-x} \quad (2.9)$$

En utilisant l'identité

$$2 \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) = 2 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = 2 \left[ \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right] \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial \phi} \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (2.10)$$

l'équation différentielle (2.8) devient

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right] = \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh \left[ \frac{e}{KT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right] \quad (2.11)$$

En intégrant entre  $x$  et  $\infty$ , on obtient ainsi

$$\begin{aligned}-\left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 &= \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{\phi(x)}^{\phi^\infty} \sinh \left[ \frac{e}{KT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right] d\phi \\ &= \frac{4N^\infty KT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[ 1 - \cosh \frac{e}{KT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right]\end{aligned}\quad (2.12)$$

Puisque

$$1 - \cosh 2x = -2(\sinh x)^2 \quad (2.13)$$

on a finalement

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \left[ \frac{8N^\infty KT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right]^{1/2} \sinh \left[ \frac{e}{2KT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right] \quad (2.14)$$

Le choix du signe en prenant la racine carré de l'équation (2.12) est dû au fait que si la différence de potentiel  $\phi(x) - \phi^\infty$  est positive, la pente doit être négative.

L'équation (2.14) nous donne la variation du champ électrique en fonction de la distance

normale à l'électrode. L'interphase doit être électriquement neutre. Ainsi, la charge électronique sur le métal  $\sigma^M$  est égale à l'opposé de la charge ionique en solution [31]

$$\sigma^M = - \int_0^{\infty} \rho(x) dx \quad (2.15)$$

soit en remplaçant par l'équation de Poisson

$$\sigma^M = \int_0^{\infty} \epsilon_0 \epsilon_r \left( \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} \right) dx = -\epsilon_0 \epsilon_r \left( \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.16)$$

Connaissant le champ électrique à l'interface, nous obtenons ainsi

$$\sigma^M = [8N^\infty K T \epsilon_0 \epsilon_r]^{1/2} \sinh \left[ \frac{e}{2KT} (\phi(0) - \phi^\infty) \right] \quad [31] \quad (2.17)$$

## 2.2 Les phénomènes d'exclusion

Lors d'une filtration, la solution et la membrane peuvent être considérées comme deux phases d'un même système. Dans ce cas, un coefficient de partage ( $\phi_i$ ) est défini comme le rapport des concentrations d'un ion à l'intérieur de la membrane dans les pores ( $c_i$ ) et dans la solution ( $C_i$ ) :

$$\phi_i = \frac{c_i}{C_i} \quad (2.18)$$

Le coefficient de partage décrit les effets de la discontinuité physique entre la membrane et la solution. La sélectivité d'une membrane est régie par trois phénomènes d'exclusion : les effets stériques, les effets électrostatiques et les effets diélectriques. Alors,  $\phi_i$  peut être représenté par le produit de composantes stériques, électriques (Donnan) et diélectriques [32] :

$$\phi_i = \frac{c_i}{C_i} = \phi_{i, \text{Stérique}} \cdot \phi_{i, \text{Donnan}} \cdot \phi_{i, \text{diélectrique}} \quad (2.19)$$

### 2.2.1 L'exclusion stérique

Le principe d'exclusion stérique est basé sur le fait que quelle que soit la nature de l'espèce, celle-ci ne peut passer à travers la membrane que si sa taille est inférieure au diamètre des pores de celle-ci. Dans un travail portant sur la filtration des solutions colloïdales ou protéiques, Ferry [33] a proposé un modèle d'exclusion stérique. Il a développé le concept de coefficient de partage.

Le coefficient de partage traduit le fait qu'à l'intérieur d'un pore, le centre des espèces est exclu d'une région annulaire d'épaisseur égale à leur rayon (Figure 2.1) et l'aire accessible au

soluté est donc inférieure à celle du pore.

Le coefficient de partage s'écrit pour une géométrie cylindrique :

$$\phi_{i,Stérique} = \left(1 - \frac{r_i}{r_p}\right)^2 = (1 - \lambda_i)^2 \quad (2.20)$$

Le coefficient de partage ne dépend ni de la concentration, ni des conditions opératoires mais seulement du rapport du rayon du soluté ( $r_i$ ) sur le rayon du pore ( $r_p$ ) comme le montre l'équation (2.21).

$$\lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (2.21)$$

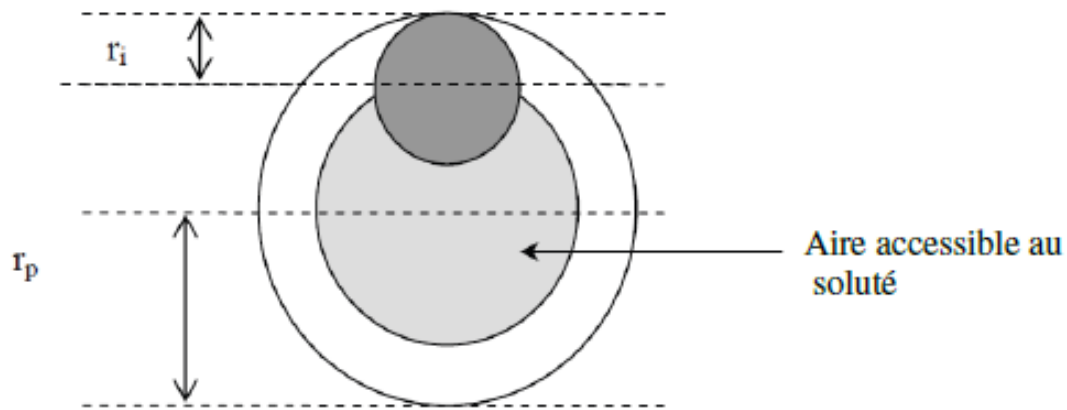


Figure. 2.1: Section d'accès d'un soluté à l'intérieur d'un pore cylindrique.

$r_i$  correspond généralement au rayon hydrodynamique du soluté donné par l'équation de Stokes-Einstein :

$$r_{i,Stokes} = \frac{K_B T}{6\pi\eta D_{i,\infty}} \quad (2.22)$$

Où  $r_i$  est le rayon de Stokes du soluté (m),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $\eta$  la viscosité dynamique (Pa.s) et  $D_{i,\infty}$  le coefficient de diffusion du constituant  $i$  à dilution infinie ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Parallèlement aux techniques classiques, des méthodes à la fois expérimentales et numériques ont été développées pour quantifier les effets stériques à travers la détermination du rayon de pore moyen [34, 35].

Pour cela, des mesures de filtration de solutés neutres sont réalisées sur les membranes étudiées. Différents solutés neutres ont été utilisés dans la littérature (glycérine,  $\alpha$ -D-glucose, raffinose, vitamine B12,) en fonction de leurs tailles respectives. Classiquement, les auteurs Bowen et al. [36] ; Déon et al. [37] ; Chevereau et al. [38] utilisent deux modèles mathématiques

pour représenter le transfert d'un soluté neutre à travers une membrane : le modèle de Nernst-Planck et le modèle de Speigler et Kedem (non présenté par la suite).

Dans le cas de la filtration d'un soluté neutre, l'équation de Nernst-Planck peut s'écrire [36, 39]

$$j = C_p V = -K_d D_\infty \frac{dc}{dx} + K_c c V \quad (2.23)$$

Où  $j$ ,  $K_d$ ,  $K_c$ ,  $D_\infty$ ,  $c$ ,  $V$  sont respectivement le flux ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^2$ ), le facteur correctif du transfert convectif (sans dimension), le coefficient de diffusion en milieu dilué ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), la concentration dans la solution ( $\text{mol.m}^{-3}$ ), la vitesse convective dans le pore ( $\text{m.s}^{-1}$ ). L'intégration de cette équation différentielle conduit à l'expression de la rétention d'un soluté neutre en fonction de la pression transmembranaire appliquée (Équation 2.24) :

$$R = 1 - \frac{\phi K_c}{(1 - \phi K_c)e^{-Pe}} \quad \text{avec} \quad Pe = \frac{K_c \cdot r_p^2 \cdot \Delta P_e}{8K_d \cdot D_{i,\infty} \cdot \eta} \quad (2.24)$$

Avec  $Pe$ , le nombre de Péclet et  $\phi$ , le coefficient d'exclusion stérique.

L'ajustement des courbes de rétention observé, du soluté neutre à l'aide de cette équation permet la détermination du rayon de pore moyen.

## 2.2.2 L'exclusion électrique (Donnan)

En plus des effets stériques, le soluté peut être retenu par des **interactions électrostatiques**. La membrane de filtration, placée dans une solution électrolytique, peut acquérir une charge électrique. Due à la taille réduite des pores de la membrane, cette charge membranaire provoque une très forte superposition des doubles couches électriques à l'intérieur des pores de la membrane. Ceci a comme conséquence l'attraction électrique des contre-ions (ions de charge opposée à celle de la membrane) et la répulsion des co-ions (ions de même charge que la membrane) [40].

La rétention préférentielle des ions de même charge que la membrane est à l'origine d'un potentiel (**potentiel de Donnan**) qui contribue à l'exclusion électrique des ions ( $\phi_{i,Donnan}$ ). Vu que la membrane est chargée dans toute son extension, le coefficient de partage électrique peut être défini par l'équation (2.25) [41] :

$$\phi_{i,Donnan} = \frac{\gamma_{i,s}}{\gamma_{i,m}} \exp \left[ -\frac{z_i F \Delta \psi_D}{RT} \right] \quad (2.25)$$

Où  $z_i$  correspond à la charge de l'ion,  $R$  constante universelle des gaz parfaits, ( $8,31\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  température (K),  $F$  constante de Faraday ( $96485,34\text{C.mol}^{-1}$ ),  $\gamma_{i,s}$  et  $\gamma_{i,m}$  les coefficients d'activités de l'espèce  $i$  dans la solution et dans la membrane et  $\Delta \psi_D$  est la variation du potentiel électrique dans l'interface solution/membrane correspondant au potentiel Donnan.

Ces interactions entre les charges de la membrane et celles de la solution dépendent principalement de la densité de charge de la membrane vis-à-vis de la concentration en sel de la

solution. La figure 2.2 représente l'influence de la densité de charge de la membrane sur la rétention de soluté chargé [42].

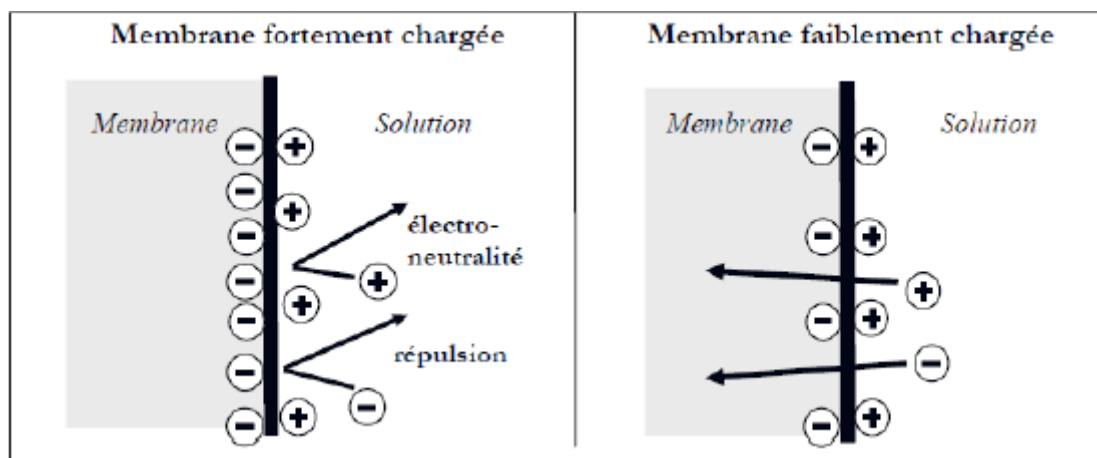


Figure. 2.2: Représentation de l'équilibre de Donnan pour des membranes chargées.

### 2.2.3 L'exclusion diélectrique

La différence entre les **constantes diélectriques** de la membrane et de la solution (typiquement de la veine liquide et à l'intérieur du pore), sont à l'origine de 2 effets d'exclusion connus sous les noms d'**effets de « Born »** et d'**effet de « charge d'image »**.

Un solvant confiné dans une cavité nanométrique, comme celles des pores d'une membrane de NF, devient un milieu beaucoup plus organisé qu'un solvant dit « libre » (hors de la cavité). Cette organisation conduit à une réduction de la valeur de la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon$ ) lors de son passage au travers des pores de la membrane. **L'exclusion de Born** ( $\Delta W_{i,Born}$ ) est liée à une barrière d'énergie libre subie par un ion quand celui-ci traverse deux milieux de constantes diélectriques différentes [43].

En plus, le solvant utilisé dans le transport des ions à travers la membrane a une constante diélectrique ( $\epsilon$ ) plus forte que celle du matériau membranaire. Cette différence est à l'origine d'une charge (de polarisation) à la surface des pores quand le solvant traverse la membrane. La charge acquise, « **charge image** » ( $\Delta W_{i,image}$ ), est toujours de même signe que celle de l'ion transporté par le solvant [44]. Les ions subiront des forces répulsives par ces charges créées et seront repoussés ou à minima auront une vitesse de déplacement réduite. Ceci est différent de l'effet Donnan où seulement les ions de même charge que la membrane sont repoussés. L'exclusion diélectrique par des « charges images » est un phénomène qui augmentera toujours la rétention ionique, contrairement à l'effet Donnan.

Les deux effets sont intégrés dans le coefficient diélectrique :

$$\phi_{i,dielectrique} = \exp(\Delta W_{i,Born}) \cdot \exp(-\Delta W_{i,image}) \quad (2.26)$$

Où le paramètre  $\Delta W_{i,Born}$  a est donné par [45]

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{Z_i^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 K_B T r_i} \left( \frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (2.27)$$

Avec,

$Z_i$  charge de l'ion,

$e$  charge élémentaire de l'électron ( $1,60.10^{-19}$  Coulombs),

$\epsilon_0$  constante diélectrique du vide ( $F.m^{-1}$ ),

$K_B$  constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$ ),

$T$  température (K),

$r_i$  rayon ionique (m),

$\epsilon_b$  la constante diélectrique de la solution en masse,

$\epsilon_p$  la constante diélectrique de la solution électrolyte dans le pore.

Finalement, l'équation globale d'équilibre reliant les concentrations des deux interfaces pores-solution libre tenant compte des trois mécanismes fondamentaux d'exclusion peut s'écrire [43, 45] :

$$\phi_i = \frac{c_i}{C_i} = \frac{\gamma_{i,s}}{\gamma_{i,m}} (1 - \lambda_i)^2 \exp(-\Delta W_i) \exp\left[-\frac{z_i F \Delta \psi_D}{RT}\right] \quad (2.28)$$

Dans cette dernière équation d'équilibre aux interfaces, les trois termes représentant les différents effets sont :

- effets stériques :  $(1 - \lambda_i)^2$
- effets électriques ou Donnan :  $\exp\left[-\frac{z_i F \Delta \psi_D}{RT}\right]$
- effets diélectriques :  $\exp(-\Delta W_i)$

Le terme relatif aux effets diélectriques,  $\Delta W_i$ , peut correspondre à la somme des énergies calculée selon Born  $\Delta W_{i,Born,Born}$  [39] et/ou celle due au forces images  $\Delta W_{i,image,image}$ . Cependant, lors de la filtration de l'eau pure ou d'une solution non chargée, les forces images n'interviennent pas.

## 2.3 Le transport intramembranaire

Le transport d'un ion à travers des pores d'une membrane de nanofiltration est associé à une densité de flux ionique ( $J_i$ ) qui est considérée comme le résultat de trois composantes [46]

- La **diffusion ionique**, originaire du gradient de concentration ionique à l'intérieur de la membrane. Elle favorise généralement le transport de tous les ions vers le perméat (si  $c_i^p < c_i^r$ ).
- Une force **d'électro-migration**, suite au gradient du potentiel électrique créé par la charge membranaire et le déplacement d'une espèce chargée (l'ion). Cette force favorise le déplacement des co-ions (charge de même signe que la membrane) et ralentit les contre-ions (charge

opposée à la membrane).

- La **convection**, suite au flux du solvant et favorable au déplacement de tous les ions vers le perméat.

$j_i$  est décrit par l'équation de Nernst-Planck étendue (NPE) suivant la relation [47, 48, 49]

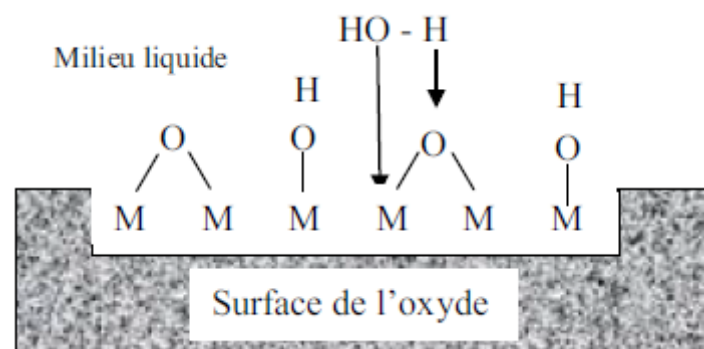
$$j_i = -K_{i,d}D_{i,\infty}\frac{dc_i}{dx} + K_{i,c}c_iV - \frac{Z_i c_i K_{i,d} D_{i,\infty}}{RT} F \frac{d\psi}{dx} \quad (2.29)$$

Où :  $j_i$  densité de flux ionique ( $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ),  $K_{i,c}$ , et  $K_{i,d}$ , sont des coefficients hydrodynamiques traduisant l'influence des parois des pores sur la diffusion et la convection respectivement,  $V$  est la vitesse du fluide.  $D_{i,\infty}$  coefficient de diffusion ionique « effectif » à l'intérieur de la membrane ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $c_i$  concentration ionique « locale » à l'intérieur de la membrane ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $Z_i$  charge de l'ion,  $R$  constante universelle des gaz parfaits,  $8,31 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ ,  $T$  température (K),  $F$  constante de Faraday ( $96485,34 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $\psi$  potentiel électrique « local » à l'intérieur de la membrane, et  $x$  la section transversale de la membrane (m), ( $0 \leq X \leq L_m$ ).

## 2.4 Charge de surface d'une membrane - propriétés électriques

### 2.4.1 Origine de la charge de surface d'une membrane

La plupart des membranes, qu'elles soient organiques ou inorganiques acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Cette charge peut être due au caractère acide ou basique des groupements de surface (par exemple des membranes organiques possédant, des groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques) ou aux propriétés amphotères des sites de surfaces (fonctions hydroxyles à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes minérales) (figure 2.3).



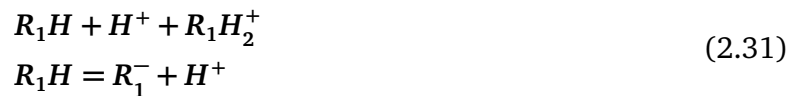
**Figure. 2.3:** Comportement de la surface d'un oxyde métallique lors de la mise en contact avec des molécules d'eau

Dans le cas où la surface des membranes est en contact avec une solution électrolytique, la charge de surface des membranes peut aussi trouver son origine lors de l'adsorption d'espèces chargées telles que des ions, des polyelectrolytes ou des surfactants ioniques présents à la surface du matériau membranaire. La charge de surface d'une membrane dépend donc de la nature chimique du matériau membranaire ainsi que de l'environnement physico-chimique dans lequel la membrane se trouve (pH et composition du milieu). La densité de charge de la membrane est généralement décrite par la densité de charge de la couche diffuse,  $\sigma_d$ , au sein de la double couche électrique (détaillée ultérieurement dans la sous-section 2.3.2). Selon Morão et al. [50], cette charge résulte de la charge fixe de la membrane ( $\sigma_0$ ), et de la charge adsorbée ( $\sigma_s$ ) (ou charge de la couche de Stern) :

$$\sigma_d + \sigma_0 + \sigma_s = 0 \quad (2.30)$$

La charge globale de la membrane peut résulter de trois phénomènes [51]

- **La dissociation acido-basique des sites fonctionnels hydrophiles**  $R_1H$ , supposés dépendre étroitement du pH qui dans un environnement acide, est représentée par les deux équations suivantes :



où  $R_1H_2^+$  représente un site protoné et  $R_1^-$ , un site déprotoné ;

- **les liaisons chimiques sur les sites hydrophiles.** Ce phénomène est la conséquence de la dissociation acido-basique des groupes fonctionnels hydrophiles. Il s'agit d'interactions électrostatiques pouvant apparaître entre les sites hydrophiles ionisés  $R_1^-$  et des ions libres provenant de la dissociation d'électrolytes (cations  $C^{Z+}$  par exemple) :



où  $(R_1C)^{(Z-1)+}$  est un complexe physico-chimique qui traduit la fixation des cations à la surface de la membrane ;

- **l'adsorption compétitive des ions sur des sites hydrophobes non chargés**  $RH$ , traduit l'équilibre d'adsorption établi entre les ions libres  $M^{Z_i}$  et les ions adsorbés  $RHM^{Z_i}$  sur les sites hydrophobes  $RH$  :



où  $RHM^{Z_i}$ , représente un site hydrophobe chargé et  $RH$ , un site hydrophobe non chargé.

## 2.4.2 La double couche électrique

La présence de charges propres à la membrane modifie la distribution des ions au voisinage de la surface de la membrane en contact avec une solution électrolytique. Cet effet est décrit

par la théorie de Goüy-Chapman présentée, entre autre, par Grahame en 1947 [25] et Overbeek en 1952 [31]. D'après cette théorie, il existe à proximité de la surface de la membrane chargée, un milieu au sein duquel le potentiel électrostatique varie progressivement lorsqu'on s'éloigne de la surface : c'est la double couche électronique (DCE) (figure 2.4). La DCE est constituée de deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse.

**La couche compacte (CC)** est constituée en général de contre-ions adsorbés à la surface du matériau, le plan fictif passant par les centres de ces ions est appelé plan d'Helmholtz Interne (PHI). Cette couche comporte également des contre-ions solvatés qui, sous l'influence des interactions purement électrostatiques, sont susceptibles de s'approcher plus ou moins près de la surface, ce sont des ions dits indifférents, leurs centres sont situés dans un deuxième plan fictif parallèle au PHI, appelé plan d'Helmholtz externe (PHE). Ce dernier plan marque la limite entre la couche de Stern et la couche diffuse. Dans cette couche compacte le potentiel électrique est important à cause de l'accumulation des charges.

**La couche diffuse (CD)** est majoritairement constituée de contre-ions de la solution électrolytique qui subissent une influence électrostatique plus ou moins faible. Cette couche est adjacente à la solution de coeur où le potentiel électrique est nul. L'épaisseur de la couche diffuse est égale à la longueur de Debye,  $k^{-1}(m^{-1})$  :

$$k^{-1} = \left( \frac{2F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} I \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

où  $I$  est la force ionique de la solution électrolytique ci.

$F$ : est la constante de Faraday;  $\epsilon_0$ : la permittivité du vide;

$\epsilon_r$ : la constante diélectrique du solvant;

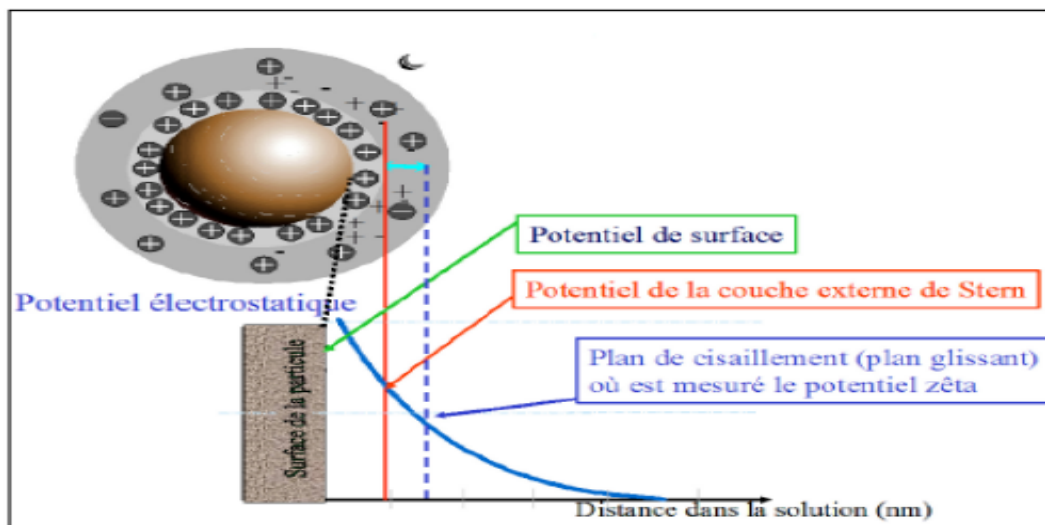
$R$ : la constante des gaz parfaits;  $T$ : la température.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i Z_i^2) \quad (2.35)$$

Où  $C_i$  et  $Z_i$  sont respectivement la concentration et la valence de l'ion  $i$ .

La figure 2.4 illustre la DCE dans une solution électrolytique en contact avec la surface du matériau et le profil du potentiel électrique,  $\Psi$ , suivant la direction radiale,  $r$ .

$\Psi_0$  est le potentiel de surface,  $\Psi_\beta$  est potentiel au PHI,  $\Psi_d$  est le potentiel au PHE et  $\zeta$  est le potentiel Zeta.



**Figure. 2.4:** Représentation de la double couche électronique et du profil de potentiel électrique : exemple d'une surface chargée négativement en contact avec une solution électrolytique.

### 2.4.3 Potentiel Zeta

C'est un potentiel électrocinétique qui représente la charge électrique qu'une particule (ou un solide) acquies grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en contact avec une solution. C'est le potentiel mesuré dans le plan de cisaillement hydrodynamique entre la couche compacte et la couche diffuse comme l'indique la figure 2.4. Le potentiel Zeta d'une membrane, noté  $\zeta$  (mV), peut s'annuler pour un pH dont la valeur est appelée point isoélectrique (PIE). Le PIE correspond en effet au pH pour lequel la charge nette de la surface est globalement nulle. A ce point, la répulsion électrostatique n'existe pas, le flux est au maximum et la rétention est minimale si les seuls effets électriques opèrent [54, 20].

Plusieurs auteurs ont réalisé des mesures du potentiel Zeta afin de déterminer de façon qualitative la charge nette de leurs membranes [55, 56]. Fievet et Szymczyk ont montré que c'est le caractère amphotère des groupements hydroxyles présents à la surface d'une membrane minérale (bicouche  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) qui induit des valeurs positives ou négatives du potentiel Zeta selon la valeur du pH [57]. Toute variation de pH du rétentat implique un déplacement des équilibres acido-basiques de surface, modifiant ainsi la charge de surface de la membrane.

Le potentiel Zeta d'une membrane, peut être mesuré par microélectrophorèse [58, 59], par potentiel d'écoulement [60] ou par électrosmose [61]. Les deux dernières méthodes peuvent être appliquées directement sur la membrane. La technique la plus utilisée est celle qui consiste à mesurer la mobilité électrophorétique des particules en suspension correspondant

au matériau constituant la phase active (couche filtrante) de la membrane. Pour déterminer le potentiel Zeta à partir de la mobilité électrophorétique de particules en suspension dans un milieu ( $U_e$ , en volt), l'approximation de Smoluchowski est utilisée :

$$\zeta = \frac{4\pi \times \mu}{\epsilon_0 \times \epsilon_r} U_e \quad (2.36)$$

Avec ;

$U_e$  : mobilité électrophorétique ( $V.m^{-1}$ )

$\mu$  : viscosité dynamique du perméat (Pa.s)

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,854 \times 10^{-12} F.m^{-1}$ )

$\epsilon_r$  : constante diélectrique du matériau (sans dimension)

En somme, le potentiel Zeta correspond à la valeur du potentiel électrostatique au plan de cisaillement. La position de ce plan n'est cependant pas connue exactement, mais il est généralement admis que celui-ci est pratiquement confondu avec le plan de cisaillement qui sépare la couche compacte de la couche diffuse.

#### 2.4.4 Potentiel d'écoulement

Le potentiel d'écoulement ( $\Delta\phi$ ) est une grandeur souvent utilisée pour la détermination du potentiel Zeta de la surface d'une membrane car cette technique présente l'avantage de suivre l'évolution des propriétés électrocinétiques d'une membrane au cours du processus de filtration [62]. Le potentiel d'écoulement peut aussi être utilisé pour étudier l'influence des phénomènes de colmatage sur les propriétés de surface d'une membrane [63, 64], pour contrôler l'efficacité d'un cycle de nettoyage d'une surface membranaire [65] mais aussi pour suivre le vieillissement d'un matériau membranaire au cours du temps [66]. La figure 2.5 illustre le mécanisme de création du potentiel d'écoulement dans le pore d'une membrane en contact avec une solution électrolytique.

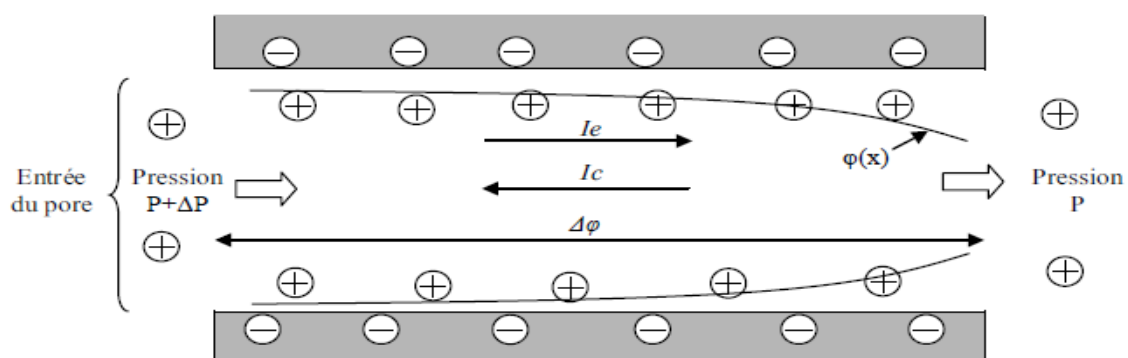


Figure. 2.5: Représentation du potentiel d'écoulement dans un pore d'une membrane [67]

Le potentiel d'écoulement permet de calculer le potentiel Zeta à partir de l'équation (2.37) d'Helmholtz-Smoluchowski (Smoluchowski, 1905) :

$$\zeta = \frac{\Delta\phi}{\Delta P} \times \frac{\mu \times k}{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r} \quad (2.37)$$

Avec ;

$\Delta\phi$  : potentiel d'écoulement (V)

$\Delta P$  : pression transmembranaire (Pa)

$\mu$  : viscosité dynamique du perméat (Pa.s)

$k$  : conductivité électrique de la solution ( $S.m^{-1}$ )

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,854 \times 10^{-12} F.m^{-1}$ )

$\varepsilon_r$  : constance diélectrique du milieu (sans dimension).

Dès que la solution électrolytique est en contact avec la surface du pore, un excès de charges s'installe à l'interface solide-liquide créant ainsi la double couche électronique. Lorsqu'un gradient de pression (P) est exercé à travers les pores de la membrane, les charges présentes dans la couche diffuse sont entraînées avec la solution vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement  $I_e$  (figure 2.5). Le gradient de potentiel électrique résultant du déséquilibre de charge produit entre les extrémités du pore par la différence de pression génère un courant de conduction  $I_c$ , opposé au flux convectif de charges. Un état stationnaire se traduisant par l'égalité des courants d'écoulement et de conduction est rapidement atteint :

$$I_e + I_c = 0 \quad (2.38)$$

La détermination quantitative de la charge de surface de la membrane peut être réalisée via la mesure du potentiel Zeta puis du potentiel d'écoulement. Limousy et al. [59]

La charge de surface est un paramètre nécessaire pour l'étude du transfert des solutés ioniques dans une membrane d'ultra/nanofiltration.



# Chapitre 3

## Etude expérimentale



### Sommaire

---

3.1	Elaboration de la membrane	36
3.2	Caractérisation de la membrane.	38
3.3	Réalisation d'un montage de filtration	40
3.4	Efficacité de la membrane.	46
3.5	Mesure de potentiel d'écoulement ( Zeta ).	49

---

## 3.1 Elaboration de la membrane

### 3.1.1 Matières brutes

La matière première utilisée dans l'élaboration des membranes est d'origine locale. Le DD3 est un matériau qui a été extrait de la région de Guelma en particulier de La montagne (Dj-bel ) Dabaghe dont 3 indique la portion de ce montagne. Le nom communément utilisé pour distinguer ces matériaux est le kaolin. Le choix particulier de ce matériau pour élaborer les membranes est dicté par la diversité de ses bonnes propriétés adaptées à l'application de filtration. On peut citer la petitesse de ses particules et sa stabilité thermique en plus de sa stabilité chimique dans les solutions acides et basiques.

Le kaolin (DD3) est essentiellement composé de silice (45.90%) et d'alumine (37.49%), comme le montre le tableau 3.1 donnant le pourcentage des divers constituants de ce matériau. On peut aussi remarquer que les principaux impuretés sont **CaO**, **MnO** et **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

**Table 3.1:** Composition chimique du DD3,.

matériau	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	I.L
DD3(%)	45.90	37.49	0.44	0.40	0.41	0.07	0.41	0.01	1.52	16.5

### 3.1.2 Procédure d'élaboration.

La matière première est finement broyée et passée à travers des tamis dont le rayon des trous peut aller jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ . La membrane est préparée suivant des étapes successifs illustrés dans le schéma de la figure 3.1. On peut les résumer dans les trois notes suivantes.

1. On ajoute 4 g de kaolin à 61 ml de l'eau distillé, le mélange obtenu est bien agité à température ambiante.
2. La deuxième étape consiste à ajouter 30% massique de la solution HEC(Hydroxy éthyl cellulose) et 5% de la solution PEG(Poly éthylène glycol), on fait agiter la solution obtenu pendant 24 h ou si nécessaire plus longtemps jusqu'à obtenir une solution de suspension homogène.
3. La solution obtenu est ensuite verser dans le tube dont le matériau est le support rigide de la membrane, le tube est aménagé de telle façon une partie est ouverte et l'autre est fermée. Pendant un certain temps bien déterminé ( 1.5 min ) la solution diffuse dans les pores du matériau support, le tube est ensuite vider de la solution et sécher la partie ouverte en bas pendant 24 h à température ambiante.

4. La dernière étape est le traitement thermique des tubes dans un fours pendant des temps et températures bien déterminés.

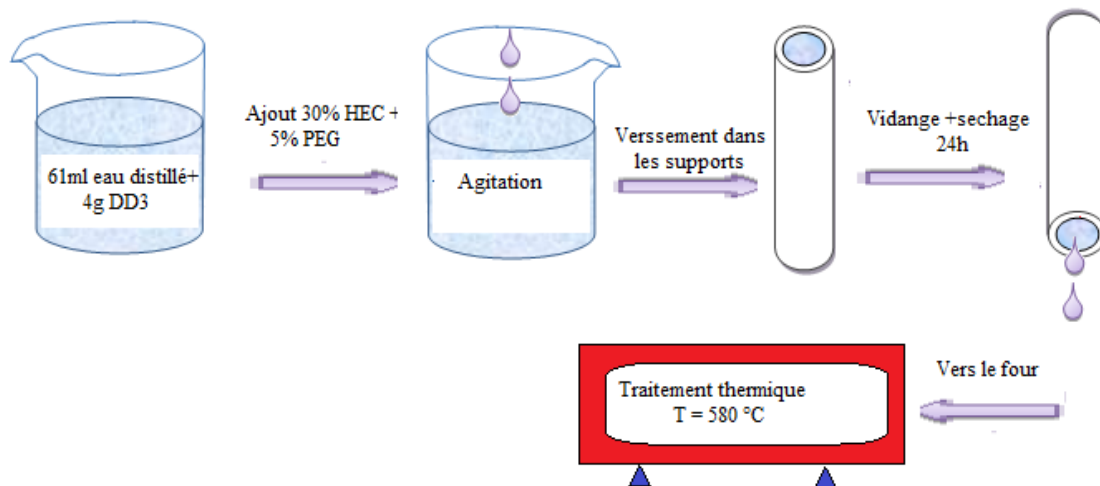


Figure. 3.1: Etapes suivis pour élaborer une membrane par la technique de collage.

### 3.1.3 Traitement thermique.

Le traitement thermique des membrane se fait à des températures différentes selon beaucoup de paramètres,. On peut citer: la nature du matériau de la membrane, nature et dimension des pores des substrats déposés antérieurement. Il est important de rappeler qu'on peut pas déposer une couche sur une autre dont la différence des rayons de pores est très grande. La température de frittage de la couche antérieure limite le choix de celles qu'on veut déposer ultérieurement. D'une façon générale la vitesse de chauffage doit être très lent afin d'éviter d'éventuelle formation de défauts au sein de membrane dont l'épaisseur est très petite. La matière organique s'évapore aussi lentement que possible permettant ainsi la réalisation de membranes homogènes.

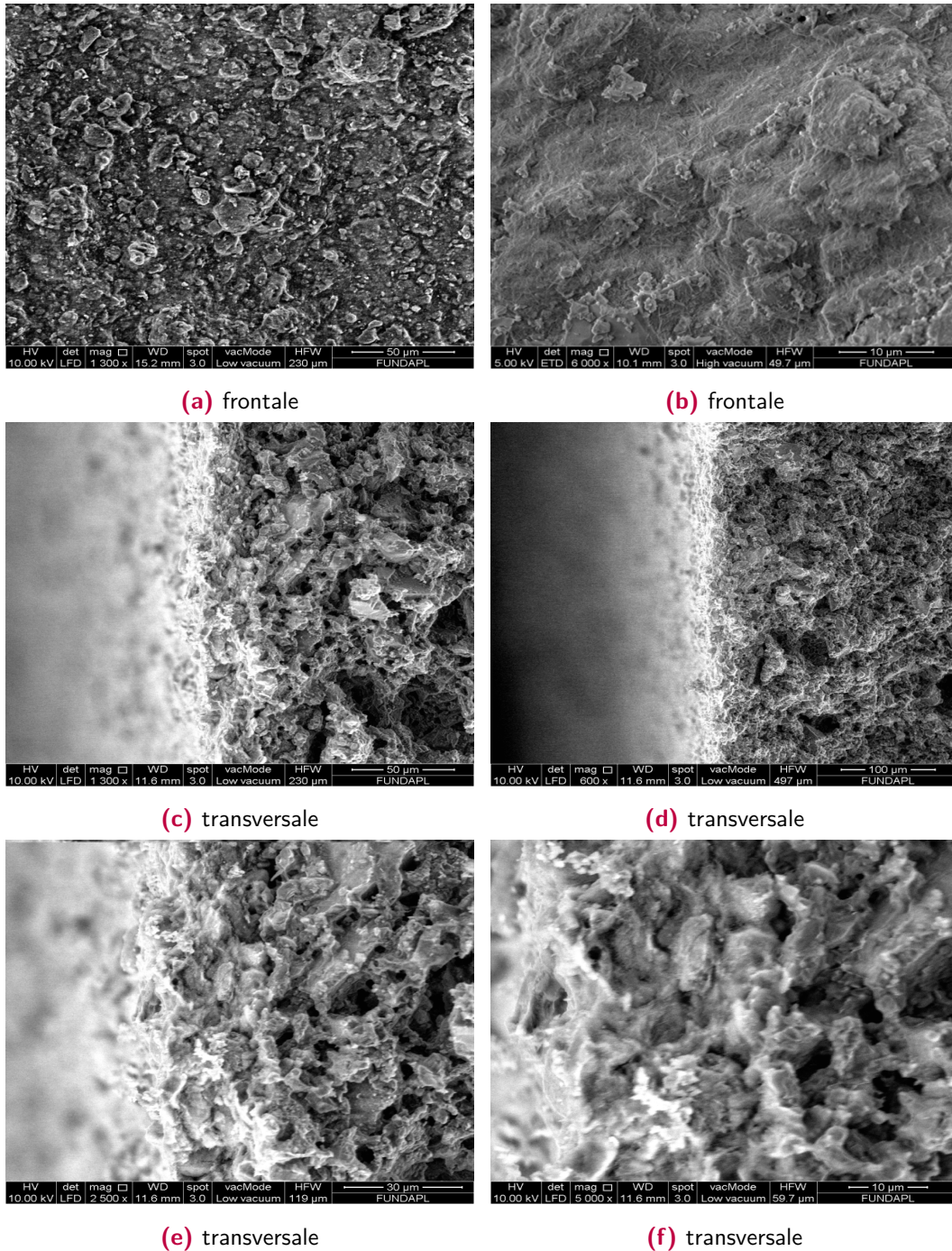
La vitesse de chauffage est choisi selon la plupart des cas égale à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Cette valeur est dictée outre les considérations précédentes par des limitations des fours disponibles dans nos laboratoires.

Le kaolin est déposé sur un substrat support déjà préparé 30D composé de silice + 30% de dolomite fritté à  $1300^{\circ}\text{C}$  ou  $1350^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h selon le cas. La température de frittage est  $570^{\circ}\text{C}$  -  $580^{\circ}\text{C}$  pendant 1h. Une autre couche est éventuellement déposé sur la première, la température de frittage est choisi égale à  $600^{\circ}\text{C}$ .

## 3.2 Caractérisation de la membrane.

### 3.2.1 Microstructure de la membrane.

Le microscope électronique à balayage est utilisé pour inspecter la microstructure des différentes membranes. La figure 3.2 donne une illustration de la microstructure des membrane élaborées selon les étapes déjà mentionnées.



**Figure. 3.2:** Images MEB de la membranes avec différents agrandissement. On y remarque les parties frontales (a) et transversales (b).

La technique microscopique permet de repérer les différents défauts de la microstructure en particulier les fissures et l'état de l'adhésion de la membrane au support. On l'utilise aussi pour estimer les rayons des pores ainsi que l'épaisseur de la membrane.

A partir des images MEB on peut remarquer l'homogénéité de la surface ainsi que la section transversale. On peut aussi voir que cette microstructure révèle la composition de particules de kaolin après traitement thermique. La section transversale montre l'absence des défauts microscopiques.

Les images de MEB peuvent nous renseigner sur l'adhésion de la membrane sur la surface du support. On peut remarquer l'absence des déchirures tous le long de l'interface séparant la membrane du support comme le montre la section transversale de la figure 3.2. L'épaisseur de la membrane selon ces images est régulier et sa valeur est  $10 \mu\text{m}$ .

### 3.2.2 Perméabilité à l'eau de la membrane.

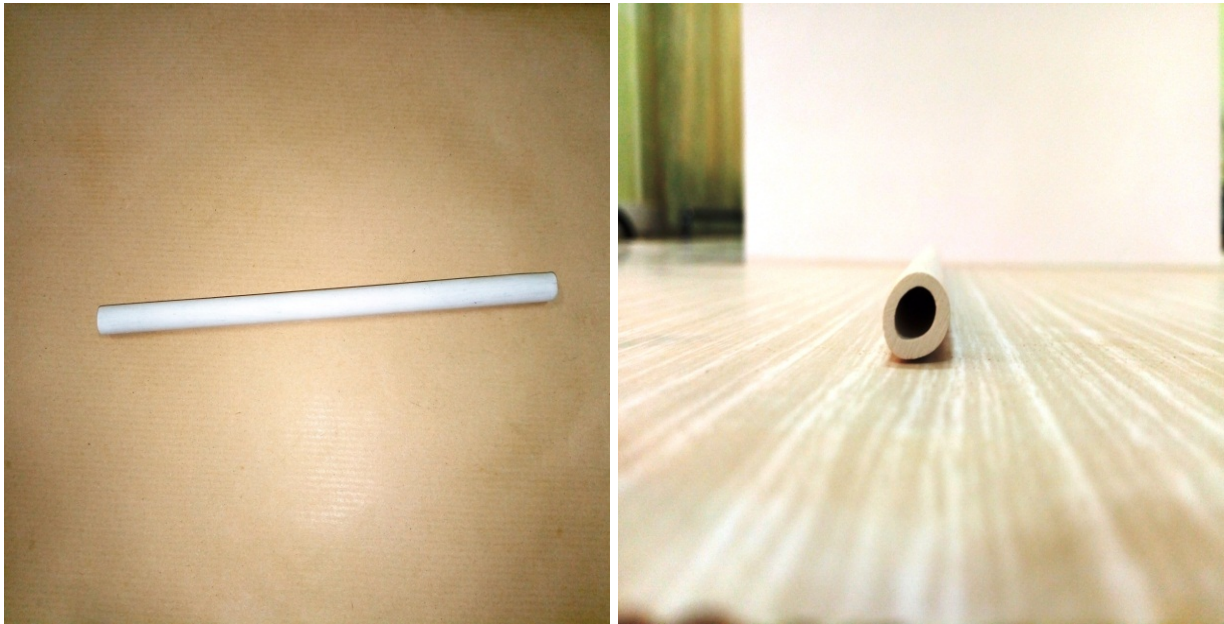
Les expériences de la perméabilité donnent généralement une indication sur l'efficacité des membranes. Le test de perméabilité est conduit en utilisant l'eau distillé en utilisant la manipulation sara décrite dans figure 3.5. Les membranes ont été baignées dans l'eau distillée pendant 24 h. Cela permet d'obtenir une bonne stabilité du flux.

Dans ce travail expérimental notre objectif est de mesurer la perméabilité du flux d'un fluide (de l'eau) dans un matériau poreux (support et membrane). Cette étude est basée sur la mesure du flux d'eau en fonction de la pression appliquée. Grâce à l'application de modèles théoriques (en plus de modèle de résistance en série), nous avons pu calculer la perméabilité de la membrane.

Le matériau support est élaboré à partir du silice en ajoutant 30% de dolomite. Le mélange obtenu est fritté à  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant une heure. La vitesse pour atteindre la température de frittage est  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . La membrane est obtenue par la méthode de collage utilisant le kaolin.

### 3.2.3 Forme du matériau

Les matériaux poreux sont formés avant le frittage. En utilisant la technique d'extrusion on leur donne une forme cylindrique (tubulaire). En faisant passer le matériau sous forme de pate dans un moule le matériau est récupéré dans une forme représentant la forme du moule.



**Figure. 3.3:** Forme tubulaire du matériau poreux

Les caractéristiques géométriques du matériau de membrane.

**Table 3.2:** Les caractéristiques géométriques du matériau poreux élaboré par extrusion.

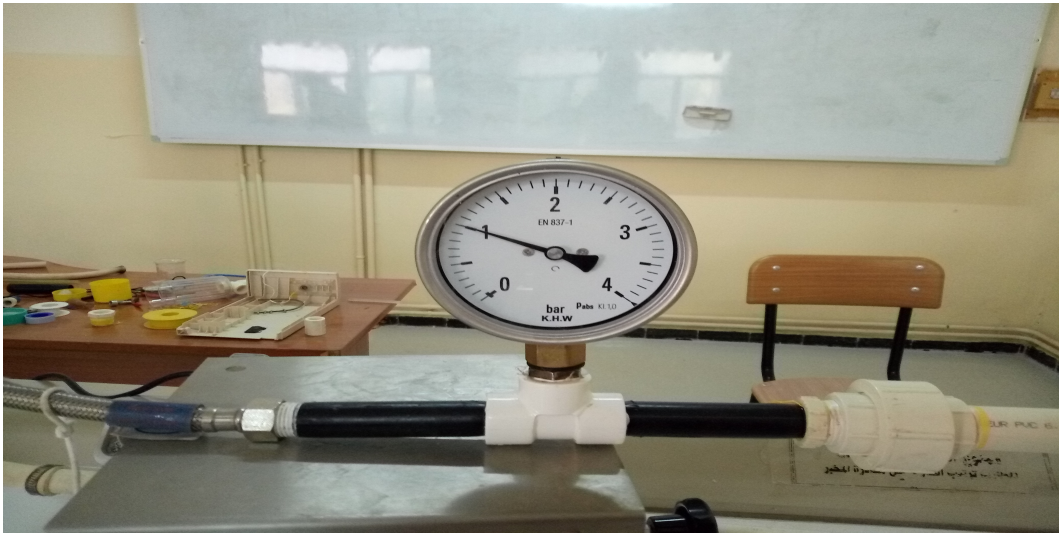
caractéristique	épaisseur	diamètre interne	diamètre externe	longueur
valeur	2 mm	2.7 mm	4.7 mm	10-20 cm

### 3.3 Réalisation d'un montage de filtration

Le fluide utilisé dans cette expérience est l'eau distillée, qui est placée dans un réservoir de 10 litres, généralement rempli pour permettre une bonne alimentation en fluide. La pompe véhicule le fluide vers le matériau poreux avec différentes pressions à l'aide d'un système de contrôle électronique. Le fluide traversant le matériau poreux est récupéré par un bicher pour mesurer son volume.

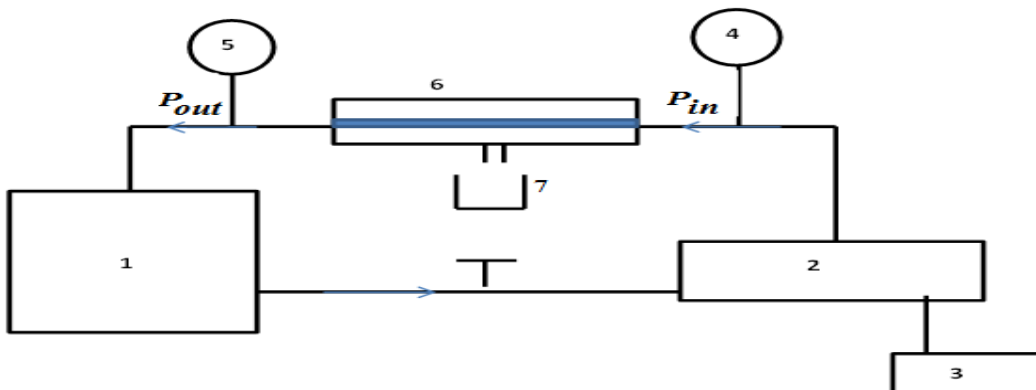
Le volume est mesuré chaque cinq minute jusqu'à obtenir la saturation.

Les manomètres sont utilisés pour déterminer la valeur de la pression en avant et avale du matériau.



**Figure. 3.4:** Type de manomètre utilisé pour mesurer les pressions en bar.

Pour utiliser les manomètres dans les meilleures conditions, il est recommandé de commencer des expériences où la pression est basse. Pour accéder aux tests où la pression est élevée, la pression est augmentée progressivement pour atteindre la valeur spécifiée.



**Figure. 3.5:** Dispositif expérimentale pour la mesure de la perméabilité.

1. Réservoir du fluide
2. Pompe
3. Système pour contrôler la pompe
4. Manomètre  $P_{in}$
5. Manomètre  $P_{ext}$
6. Matériau sous forme tubulaire
7. Bicher de récupération

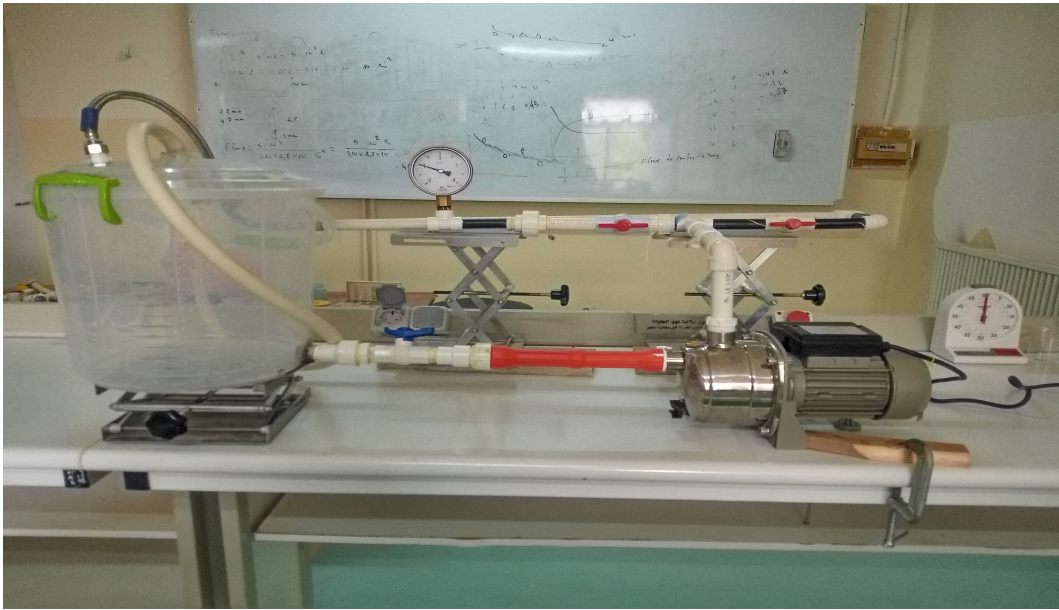


Figure. 3.6: Photographie du montage utilisé en filtration.

### 3.3.1 Matériel d'expérimentation

#### 3.3.1.1 Conductimétrie

Lors de la filtration de solutions salines pures, la rétention des solutés ioniques est déterminée par conductimétrie. Une électrode est plongée dans la solution à caractériser et la valeur est directement lue sur l'afficheur.les solutions sont laissées à l'air libre jusqu'à stabilisation de la température de celles-ci avant d'être analysées. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre (Hi 8733 conductivity meter ,HANNA).



Figure. 3.7: Type de conductivity meter utilisé pour mesurer la conductivité .

### 3.3.1.2 Thermometre

La température est un paramètre important lors du dimensionnement d'une unité de filtration dans la mesure où elle influe sur la viscosité de l'effluent, donc sur la résistance au transfert. Ces mesures ont été effectuées avec un thermomètre (PRECION 0.01 ° THERMOMETER.)



Figure. 3.8: Type de Thermometre utilisé pour mesurer la température .

### 3.3.1.3 PasPort

#### La description

Le capteur de tension-courant PASPORT combine des capteurs de tension et de courant dans un seul boîtier. Il peut mesurer simultanément la tension, le courant, puis afficher les données sous la forme d'un affichage numérique ou d'un graphique. Un bip sonore peut être entendu lorsque la protection contre les surcharges arrête le capteur, alertant les expérimentateurs et assurant la sécurité. Le capteur se réinitialise automatiquement après la suppression du courant élevé.



Figure. 3.9: Interface PasPort

### 3.3.2 Calcul du flux

Pour atteindre la saturation, il faut mesurer le débit d'eau traversant le matériau poreux sur une période de 5 minutes par expérience. En une heure nous avons 12 expériences pour chaque pression.

Le flux de l'eau à travers le matériau poreux est mesuré à l'aide de la formule suivante:

$$Flux = \frac{Q}{s \times t} \quad (3.1)$$

Où

Q : la quantité volumique du fluide traversant le matériau poreux pendant le temps t

S : la surface interne du matériau sous sa forme tubulaire.  $S = 2\pi r l = 2.54 \times 10^{-3} m^2$

### 3.3.3 Le flux de saturation

La mesure de la perméabilité de la membrane est accomplie sur un échantillon ou cette membrane est élaborée par la méthode de collage. Une fois l'échantillon est fritté on peut l'utiliser dans le même module que celui utilisé pour les supports seules. Le tableau montre la variation du flux de l'eau en fonction du temps pour une pression de 1 bar.

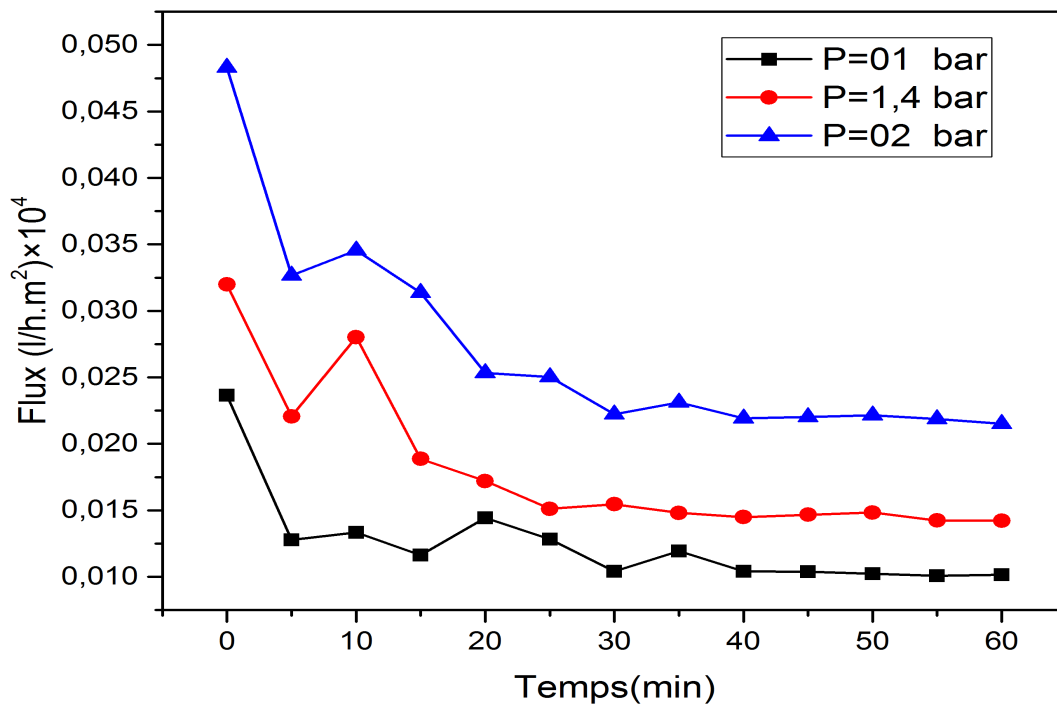
**Table 3.3:** Variation du flux en fonction du temps pour une pression de 1 bar.

t(min)	flux( $l/m^2.h$ )
0	236.54
5	127.86
10	133.37
15	116.57
20	144.35
25	128.17
30	104.06
35	119.47
40	104.01
45	103.94
50	102.37
55	100.88
60	101.54

Pour étudier la variation du flux de saturation en fonction de la pression on a répété l'expérience pour différentes pressions. Le tableau montre les résultats pour les valeurs de pressions  $p = 1, 1.4$  et  $2$  bar.

**Table 3.4:** Variation de flux en fonction de temps et de pression:  $p = 01, 1.4$  et  $02$  bar.

P(bar)	P=01	P=1.4	P=02
t(min)	flux( $l/m^2.h$ )	flux( $l/m^2.h$ )	flux( $l/m^2.h$ )
0	236.54	319.90	482.95
5	127.86	220.66	326.60
10	133.37	280.28	345.57
15	116.57	188.60	313.80
20	144.35	171.98	253.43
25	128.17	151.20	250.38
30	104.06	154.64	222.23
35	119.47	148.15	231.28
40	104.01	144.89	219.26
45	103.94	146.69	220.27
50	102.37	148.40	221.44
55	100.88	142.35	218.72
60	101.54	142.24	215.25



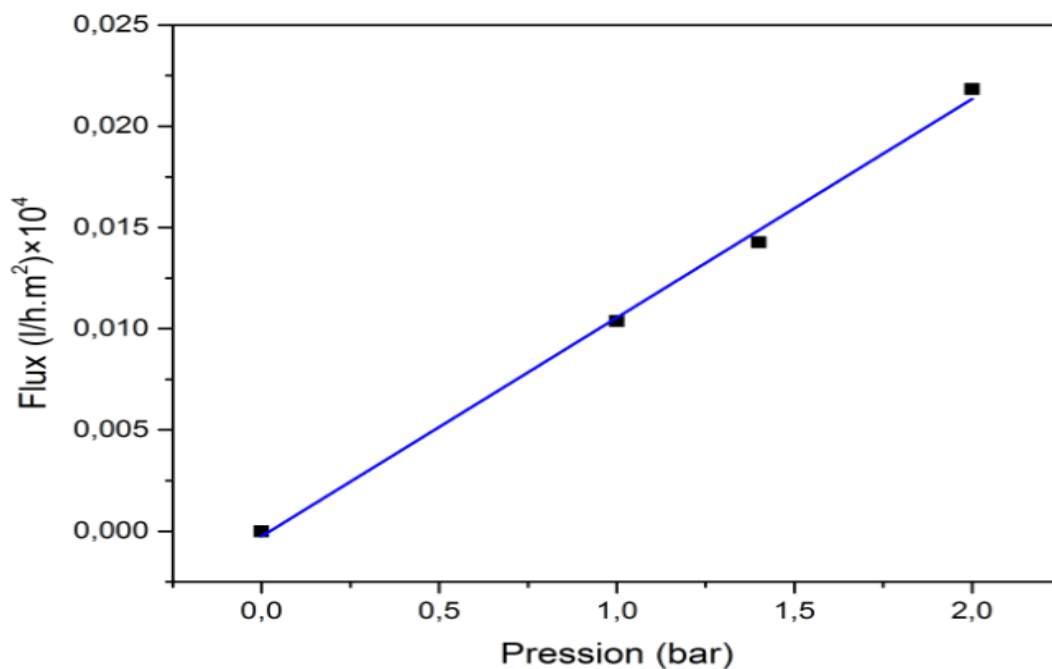
**Figure. 3.10:** Variation de flux en fonction du temps pour différentes valeurs de pression.

On peut observer que le flux de saturation varie en fonction de la pression. Le débit augmente en augmentant la pression appliquée. La variation de flux de saturation en fonction de pression permet de mesurer la pente de la courbe. Le tableau 3.5 résume les résultats obtenus précédemment.

**Table 3.5:** Variation de flux de saturation en fonction de pression.

<b>Flux(l/h.m<sup>2</sup>)</b>	0	103.78	142.74	218.38
<b>Pression (bar)</b>	0	1	1.4	2

Le graphe de la figure montre la variation linéaire du débit de saturation en fonction de la pression appliquée. La relation linéaire est la preuve que le comportement des fluides dans la membrane est soumis à la loi de Darcy.



**Figure 3.11:** Variation de flux de saturation en fonction de pression.

### 3.4 Efficacité de la membrane.

Les propriétés étudiées de la membrane indiquent clairement que cette membrane peut être utilisée dans des applications diverses de l'ultrafiltration avec une bonne efficacité.

Afin d'entamer ce but on va tester l'efficacité de cette membrane à filtrer une solution contenant des ions de Cr(III). Pour cela on a utilisé une solution de  $Cr_2Cl_6, 6H_2O$ . Dans ce qui suit on va détailler la méthode de préparation des solutions, la méthode d'étalonnage

en utilisant la conductivité, la conduction de processus de filtration et enfin la mesure du potentiel Zeta.

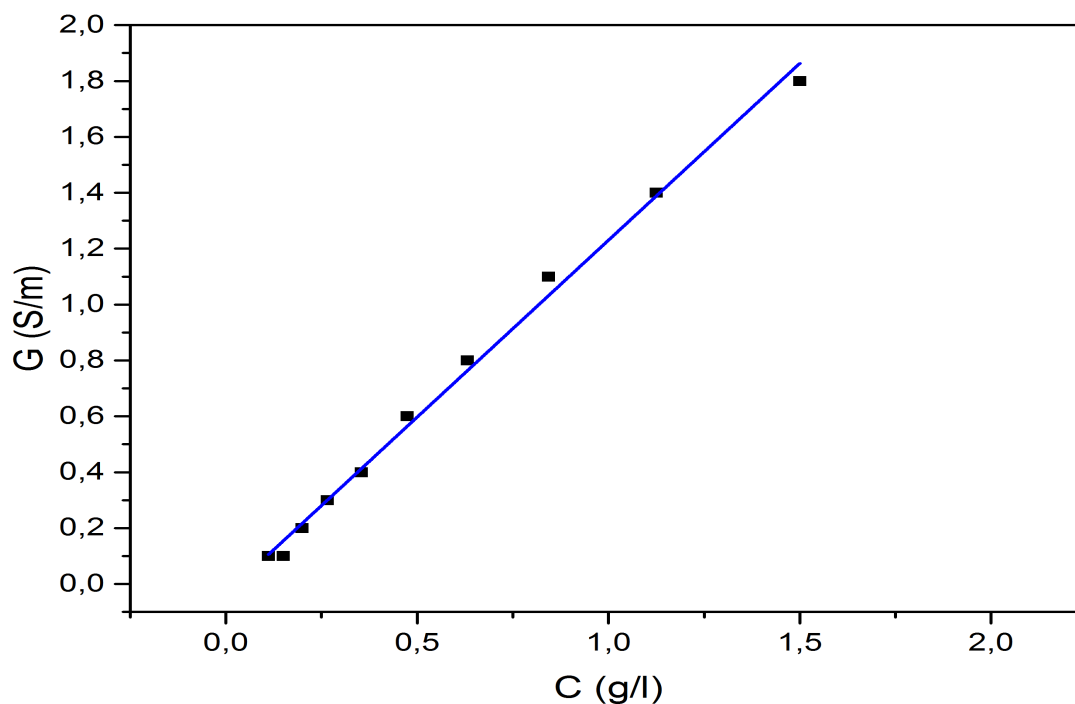
### 3.4.1 Préparation des solutions.

L'étalonnage des solutions est fait par la mesure de l'absorbance (%) des divers solutions préparées dans le laboratoire à température ambiante. Pour utiliser les solutions en étalonnage la concentration doit être bien connue. Pour cela on prépare une solution mère d'une concentration bien déterminée. On fait par la suite une dilution successive. Les solutions sont préparées à partir de la composé  $Cr_2Cl_6, 6H_2O$  (Fluka Chemika) et l'eau distillé. Une quantité équivalente à 2 g/l a été dissout, bien mélangée et ensuite des échantillons de concentrations inférieurs ont été obtenu par dilutions successives.

### 3.4.2 Courbe d'étalonnage.

La conductivité a été mesurée par un conductimètre (figure 3.12). La figure donne la courbe d'étalonnage utilisée ultérieurement pour calculer la concentration des solutions de filtrat collectées.

La courbe d'étalonnage assure une bonne mesure des concentrations si les concentration à mesurer sont dans l'intervalle d'étalonnage.



**Figure. 3.12:** Courbe d'étalonnage de  $Cr_2Cl_6, 6H_2O$  montrant la variation de conductivité en fonction de la concentration de la solution.

### 3.4.3 Pouvoir de filtration.

Pour étudier le pouvoir de filtration des membrane élaborées envers les solutions de Cr(III) on a utilisé le même dispositif expérimentale utilisé précédemment pour mesurer la perméabilité. La pompe commandé par un système électronique fait circuler la solution dont la concentration est  $[Cr^{3+}] = 2 \text{ g/l}$  et la fait passer à travers le tube de la membrane avec différentes pressions. Les solutions de filtrat collectées dans des tubes de test sont passée au test de conductivité pour l'analyse.

Le pouvoir de filtration (Rétention) est calculer par la formule suivante:

$$R(\%) = 1 - \frac{c_i}{c_0} \quad (3.2)$$

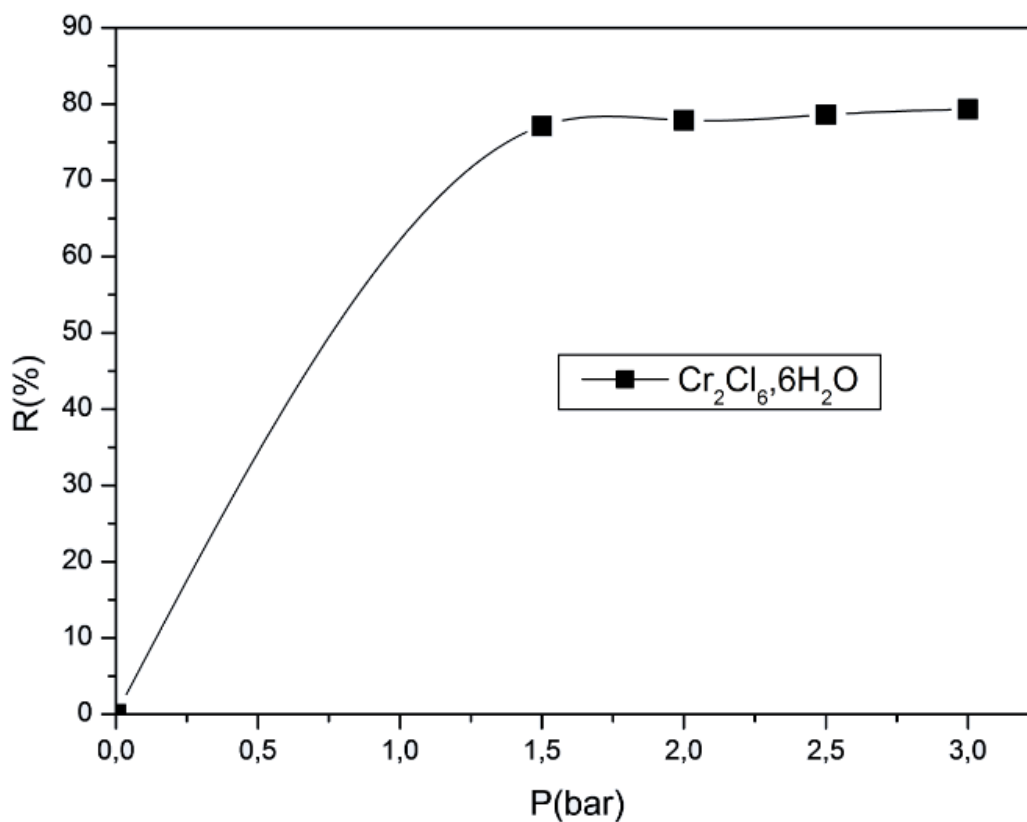
Où

$R(\%)$  : la rétention,

$c_i$  : la concentration du filtrat et,

$c_0$  : la concentration du solution mère.

Les résultats obtenus pour les différentes pressions sont montrés dans la (figure 3.13).



**Figure. 3.13:** Le degré de rétention expérimentale des ions de Cr(III) en fonction de la pression appliquée.

### 3.5 Mesure de potentiel d'écoulement ( Zeta ).

Pour mesurer le potentiel d'écoulement on a exploité le même dispositif expérimentale utilisé dans la filtration. Cependant un petit changement de la cellule comprenant la membrane tubulaire doit être menu pour permettre à deux électrodes de platine de se disposer. La figure 3.14 montre la nouvelle cellule comprenant les deux électrodes de platine. Le premier électrode est placé à l'intérieur de la membrane et l'autre juste à l'extérieur.

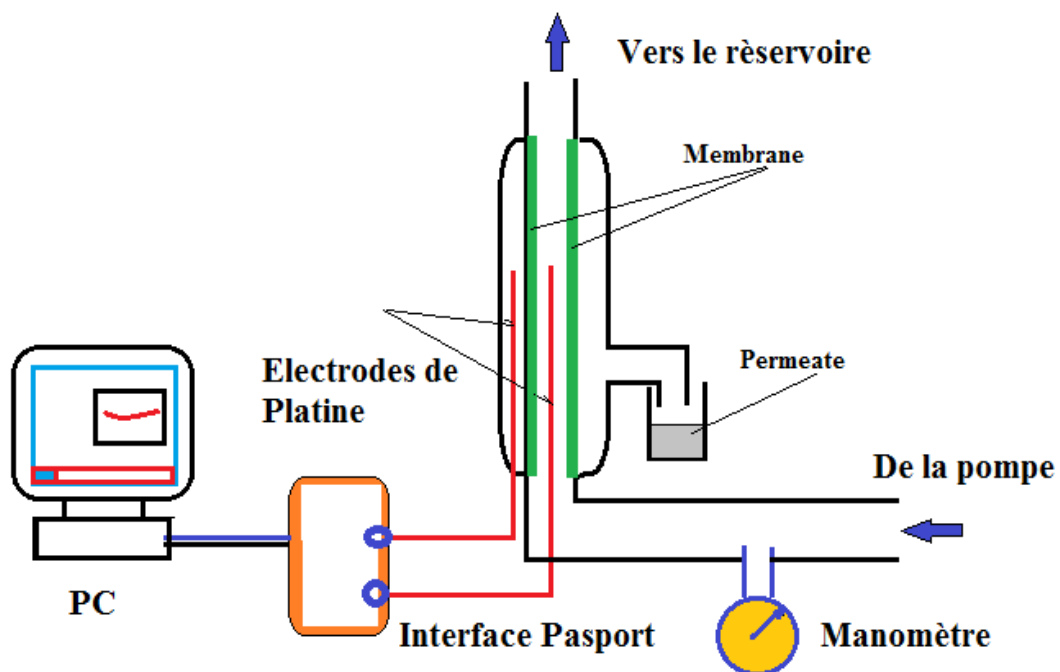
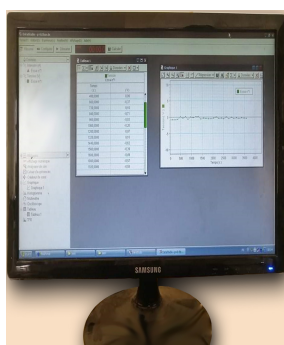


Figure. 3.14: Montage expérimentale utilisé pour la mesure du potentiel d'écoulement.

A des pressions divers on a mesuré les différences de potentiel aux bornes de ces deux électrodes.



(a) PC.



(b) Thermometer.



(c) Interface pasport.



(d) Membrane et Electrodes de platine.

Figure. 3.15: Montage expérimentale utilisé pour la mesure du potentiel d'écoulement.

### 3.5.1 Le potentiel en fonction de la température.

Pour pouvoir calculer le potentiel d'écoulement (potentiel Zeta ) on a tracé la courbe de variation de la différence potentiel avec la pression.

En lisant directement sur l'ordinateur, on obtient le potentiel d'écoulement, comme le montre l'image suivante.

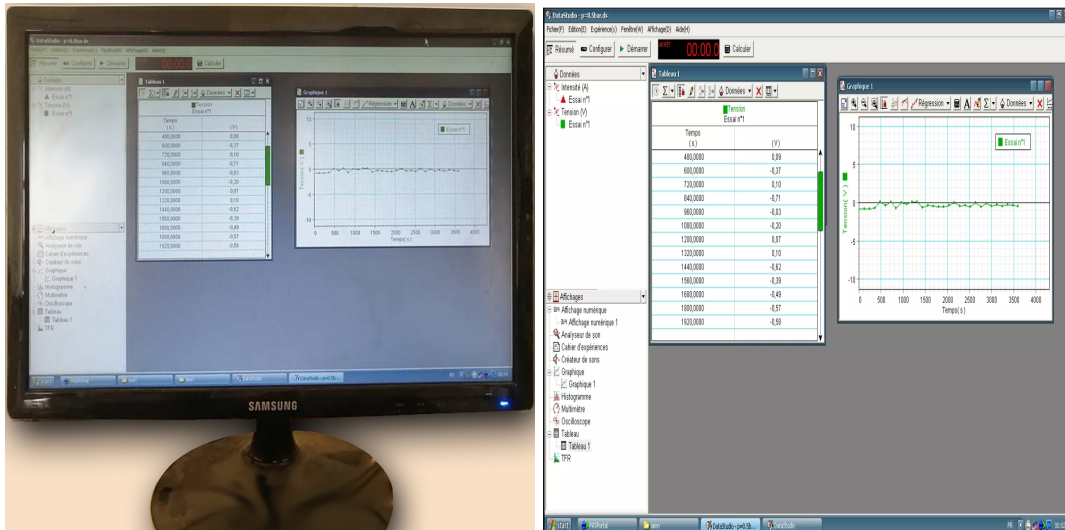


Figure. 3.16: acquisition des potentiels d'écoulement durant les expériences par le logiciel « DataStudio ».

pour la pression  $p=0.1$  bar

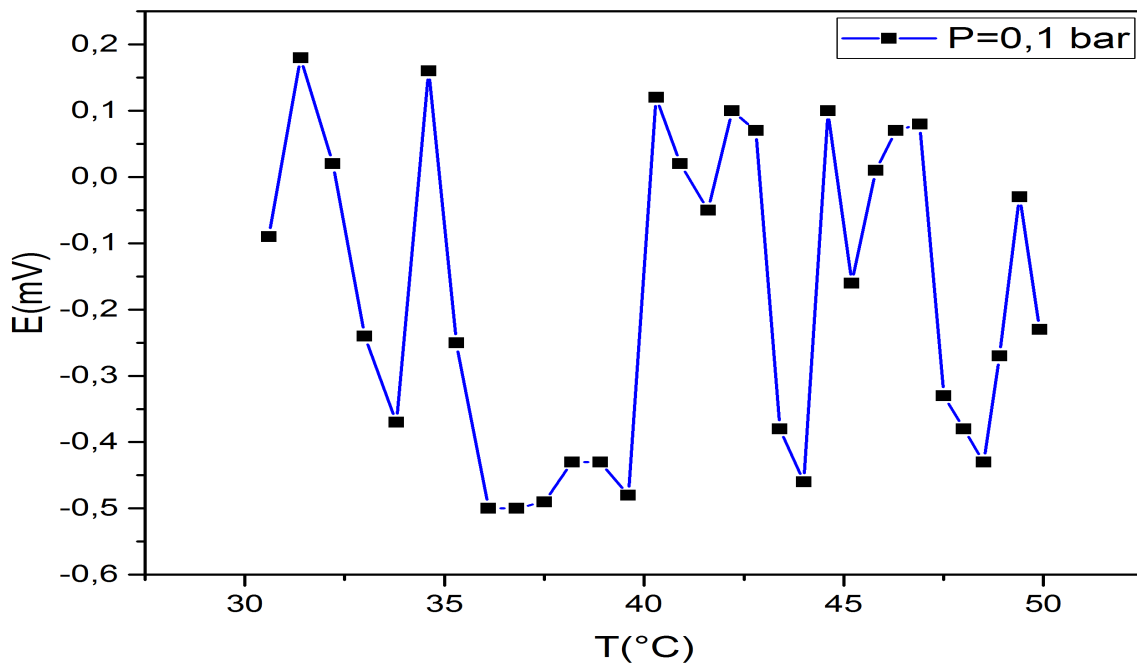
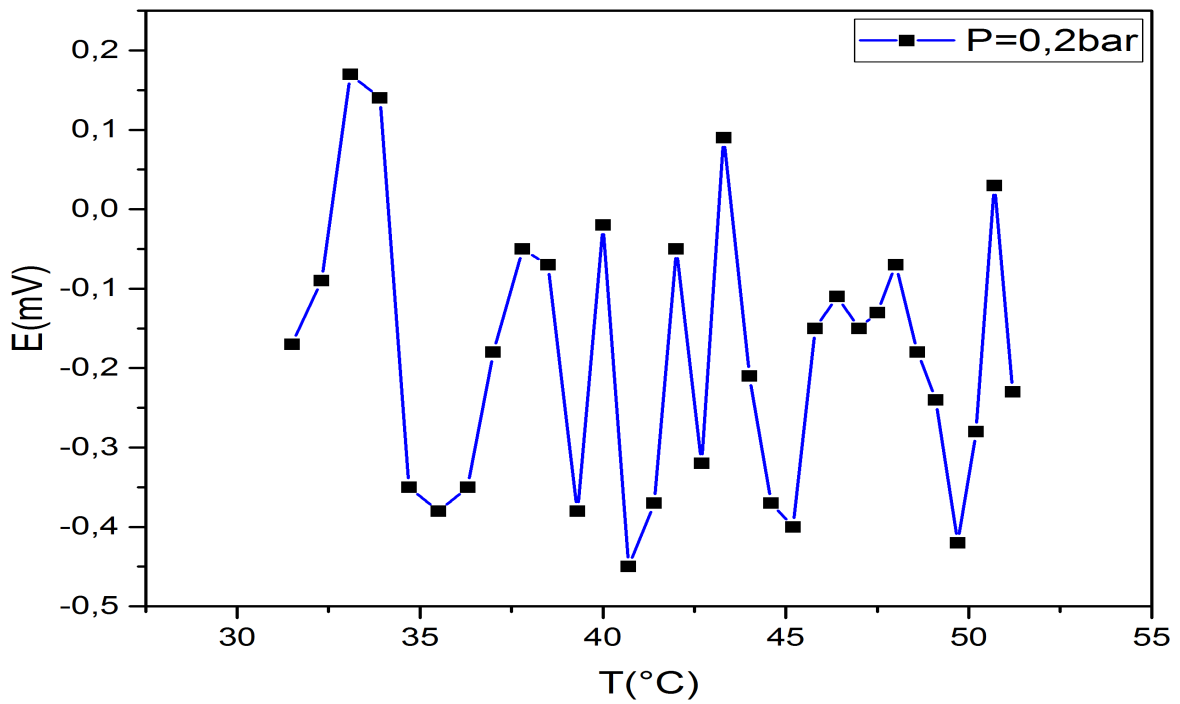


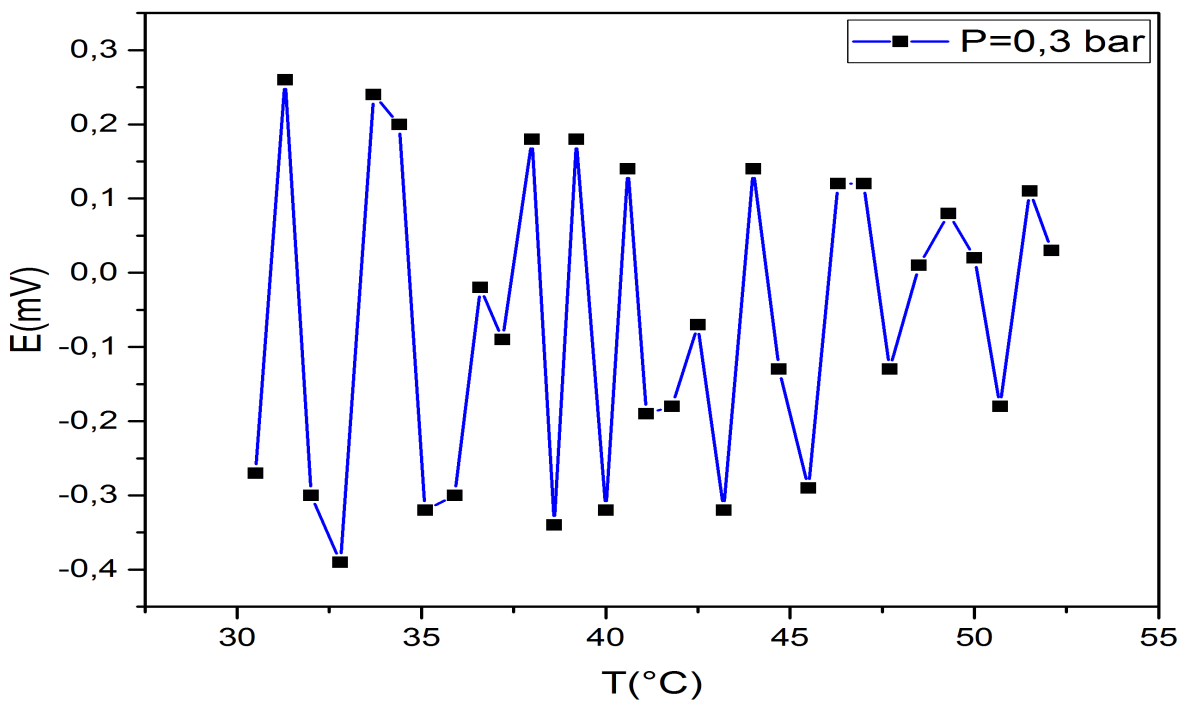
Figure. 3.17: Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.1 bar.

pour la pression  $p=0.2$  bar



**Figure. 3.18:** Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.2 bar.

pour la pression  $p=0.3$  bar



**Figure. 3.19:** Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.3 bar.

pour la pression  $p=0.4$  bar

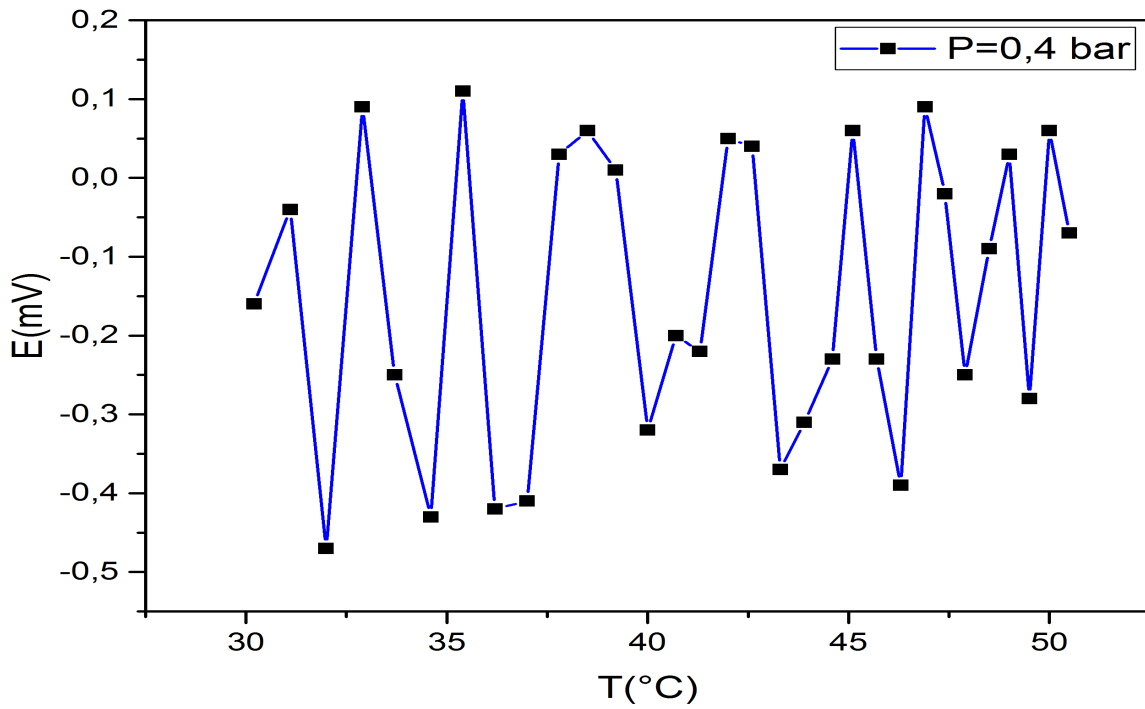


Figure. 3.20: Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.4 bar.

pour la pression  $p=0.5$  bar

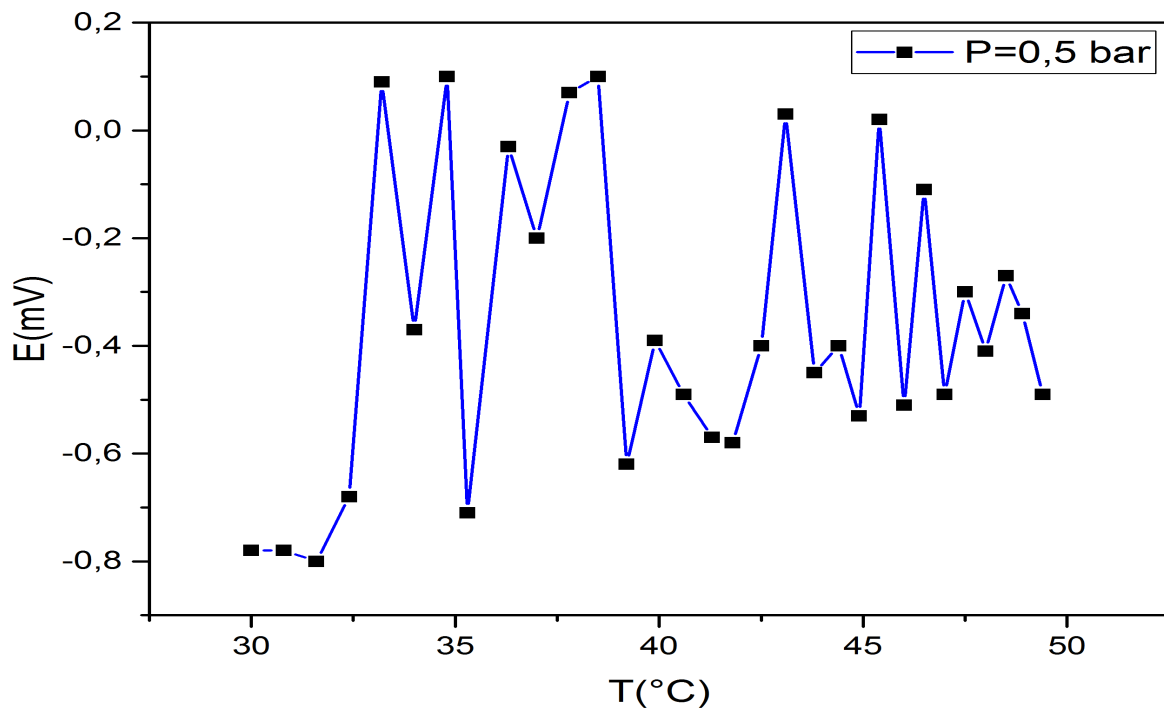


Figure. 3.21: Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.5 bar.

pour la pression  $p=0.6$  bar

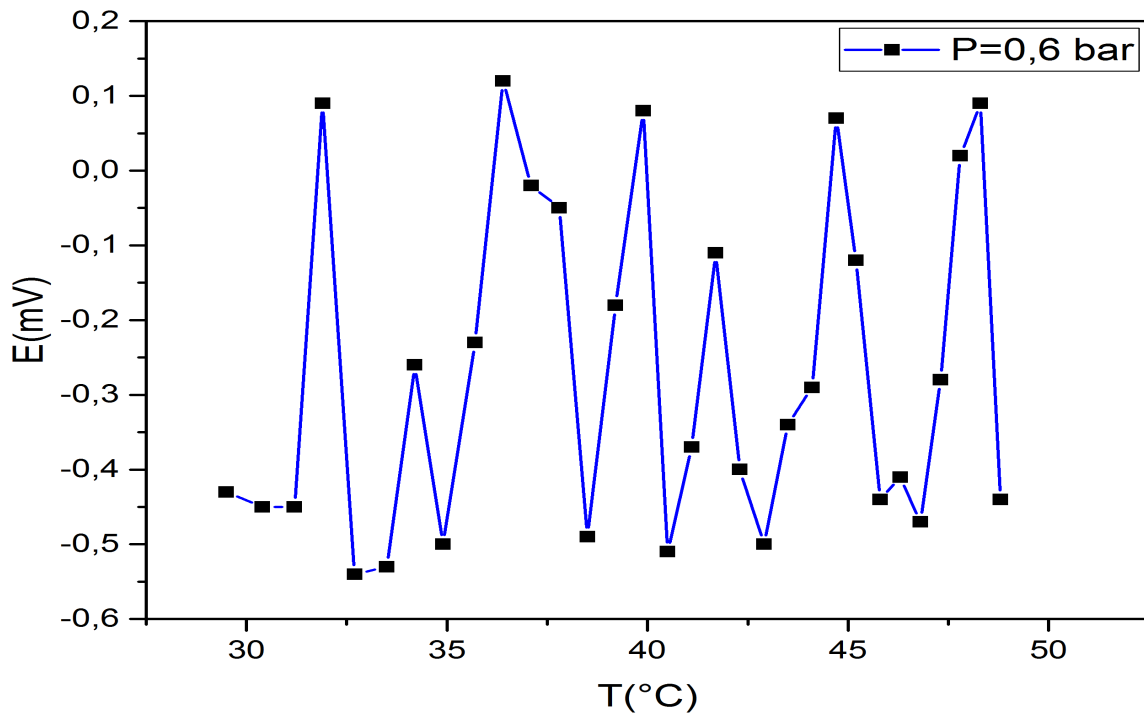


Figure. 3.22: Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.6 bar.

pour la pression  $p=0.7$  bar

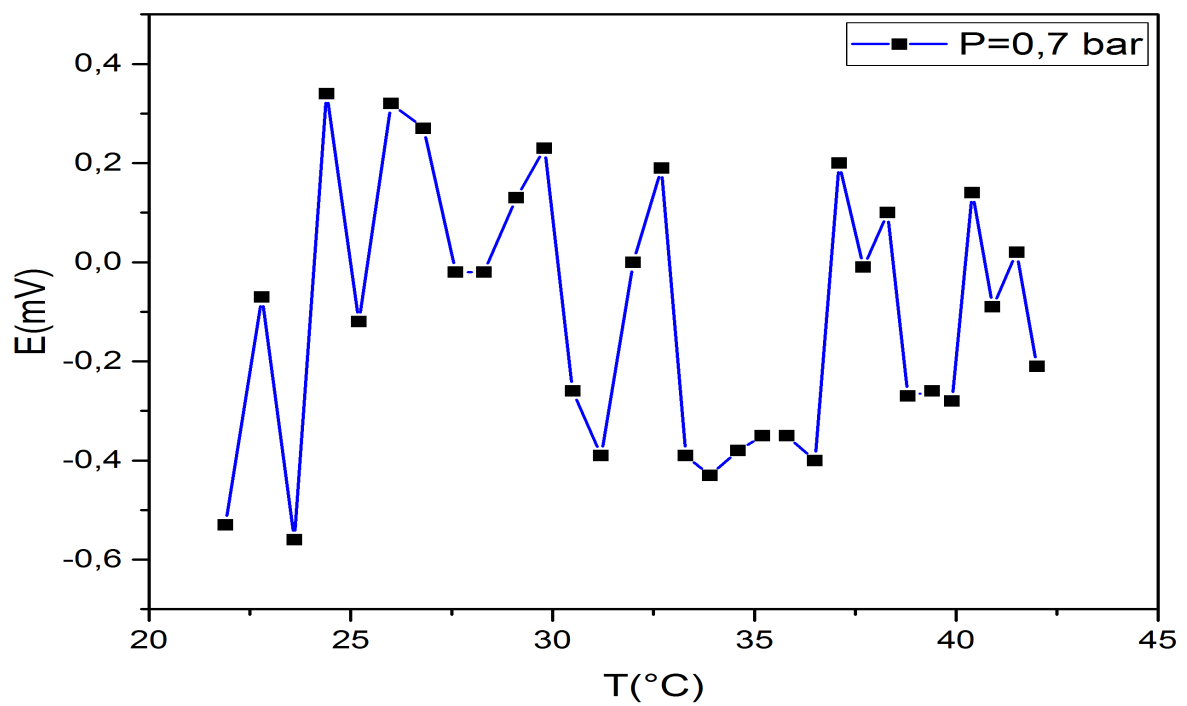
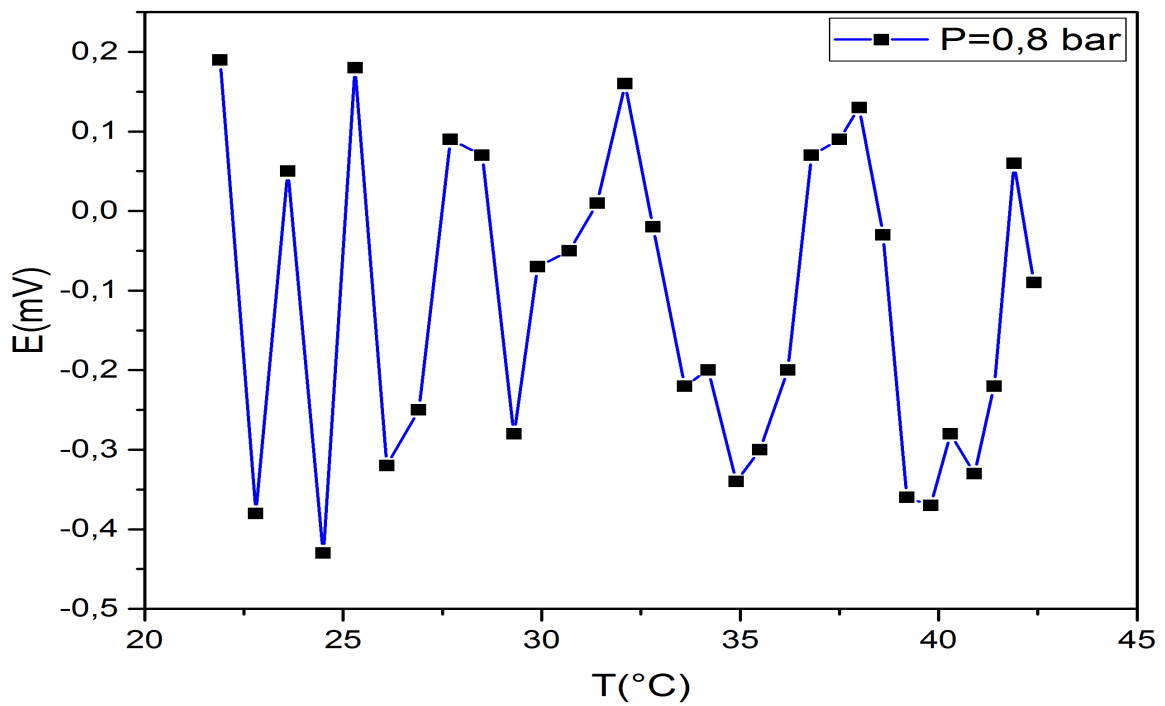


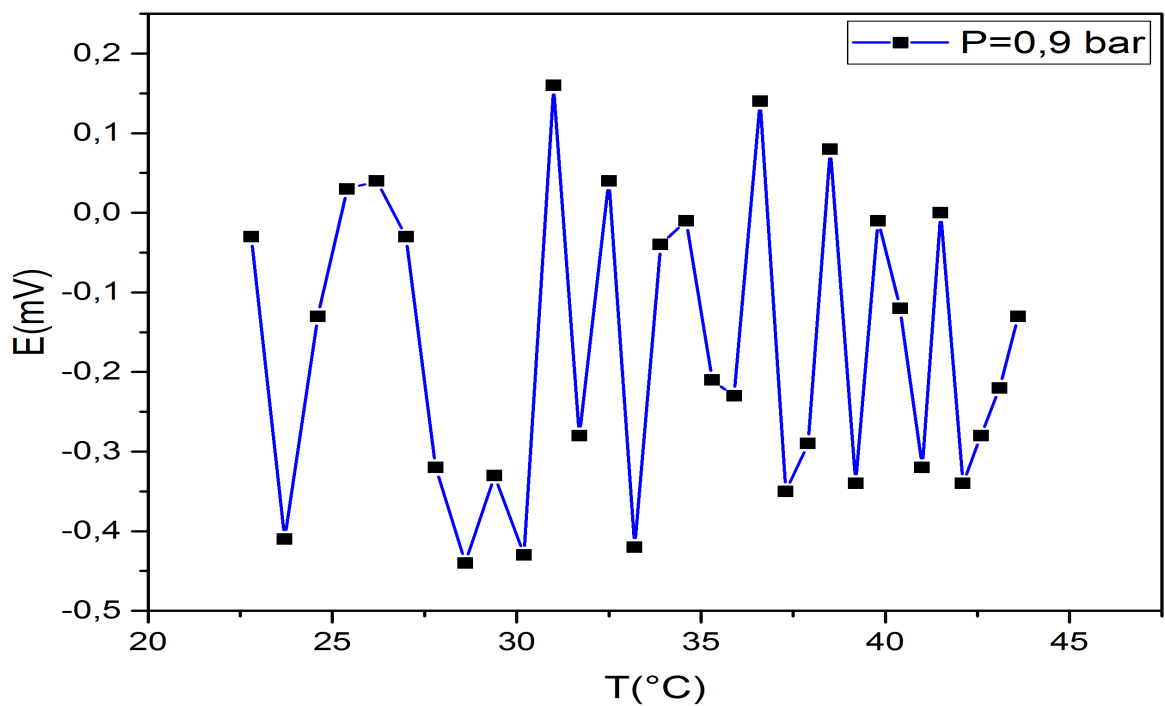
Figure. 3.23: Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.7 bar.

pour la pression  $p=0.8$  bar



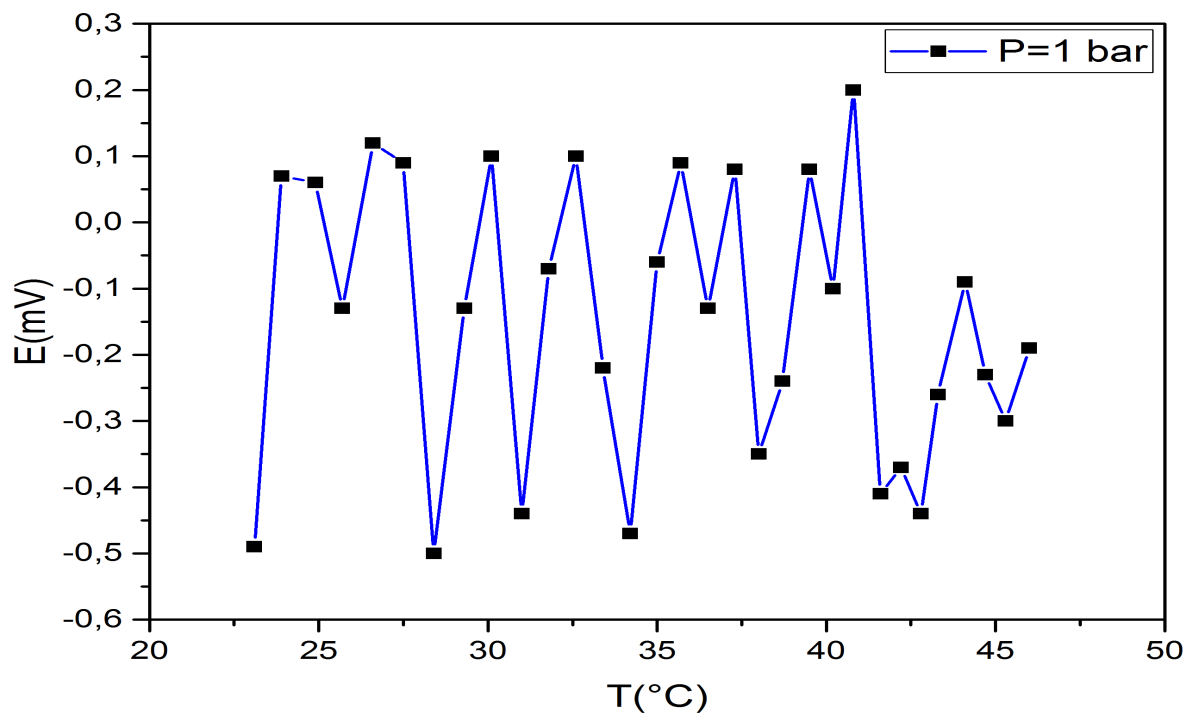
**Figure. 3.24:** Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.8 bar.

pour la pression  $p=0.9$  bar



**Figure. 3.25:** Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 0.9 bar.

pour la pression  $p=1$  bar



**Figure. 3.26:** Variation de potentiel d'écoulement avec la température pour une pression 1 bar.



# Chapitre 4

Discussion



## Sommaire

---

4.1	La dérivée du potentiel . . . . .	57
4.2	Calcul du potentiel Zeta . . . . .	60
4.3	Calcul de la charge de membrane . . . . .	64

---

## 4.1 La dérivée du potentiel

Pour calculer la dérivée du potentiel par rapport à la pression on doit fixer la température. Pour chaque valeur de température on mesure la pression. A partir des graphes précédents, on peut facilement trouver ces valeurs. Pour l'expression mathématique, on utilise la formule numérique (4.1).

$$\frac{\Delta E}{\Delta P} = \frac{E(x + \Delta x) - E(x)}{\Delta x} = \frac{E(j + 1) - E(j)}{\Delta P} \quad (4.1)$$

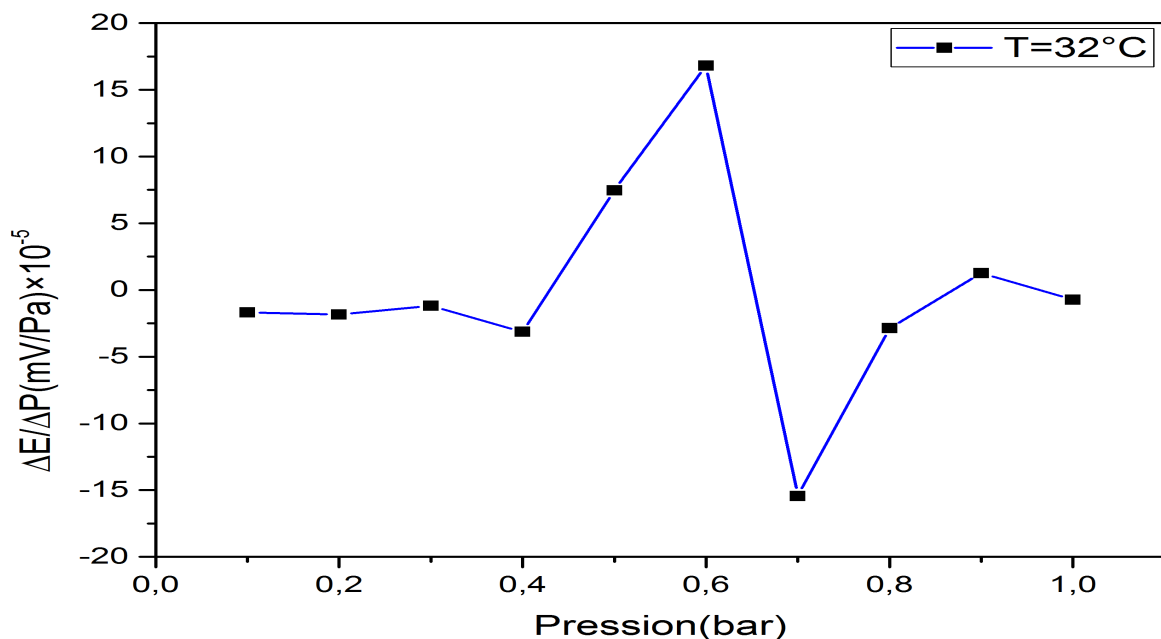
Le tableau 4.1 résume les différentes grandeurs calculées pour la température 32 °C.

Pour les différentes valeurs des pressions on a trouvé la dérivée du potentiel E en fonction de la pression.

**Table 4.1:** Variation de potentiel d'écoulement avec la pression .

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P(bar)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
E(mV)	0,052	-0,116	-0,30	-0,419	-0,732	0,015	1,697	0,153	-0,132	-0,006
$\frac{\Delta E}{\Delta P} (10^{-5})$	-1,68	-1,84	-1,19	-3,13	7,47	16,82	-15,44	-2,85	1,26	-0,72

La figure 4.1 montre la variation du potentiel d'écoulement en fonction de la pression. On remarque que ce potentiel est négatif pour des basses pressions. Après une variation brusque où le potentiel devient positif, il devient de nouveau négatif.



**Figure. 4.1:** Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 32°C .

On doit répéter le même algorithme de calcul pour les différentes températures. Les figures 4.2-4.6 montre la variation du potentiel d'écoulement en fonction de pression pour des températures variant dans l'intervalle [34-42 °C]. On peut voir que les mêmes remarques que précédemment s'explicitent.

Une autre remarque est peut être surprenante est que l'intervalle des potentiels d'écoulement positifs deviennent de plus en plus larges.

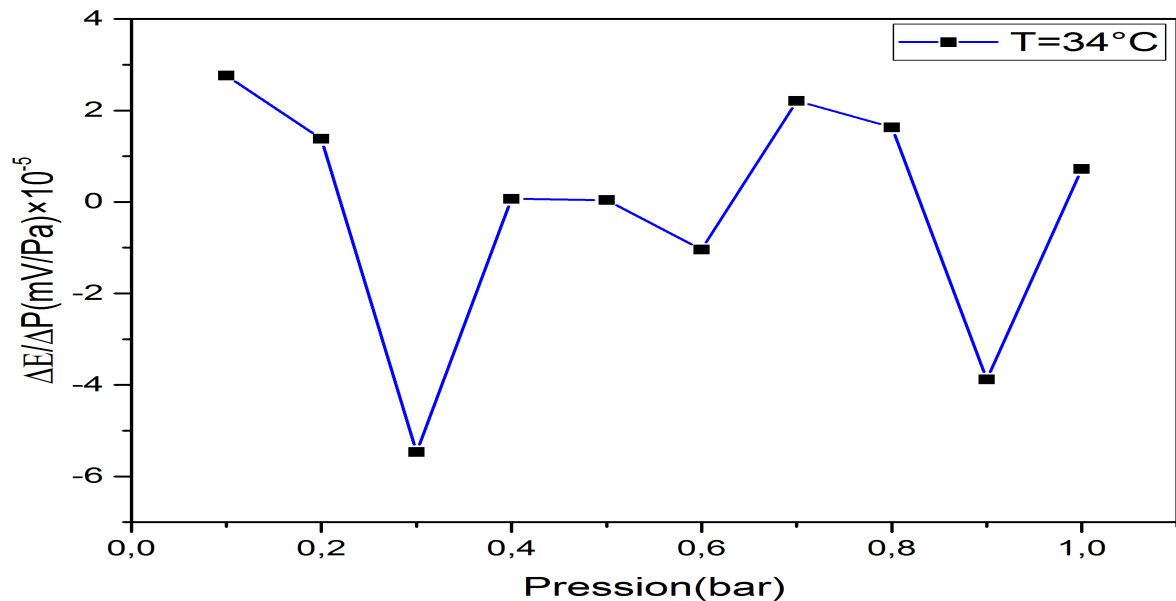


Figure. 4.2: Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 34°C.

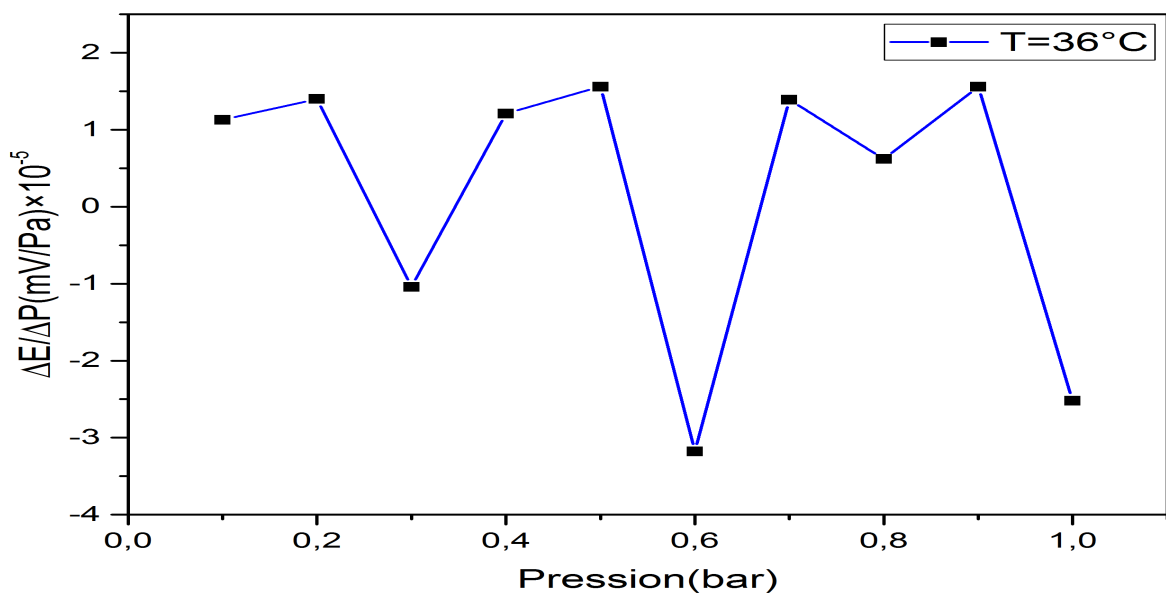
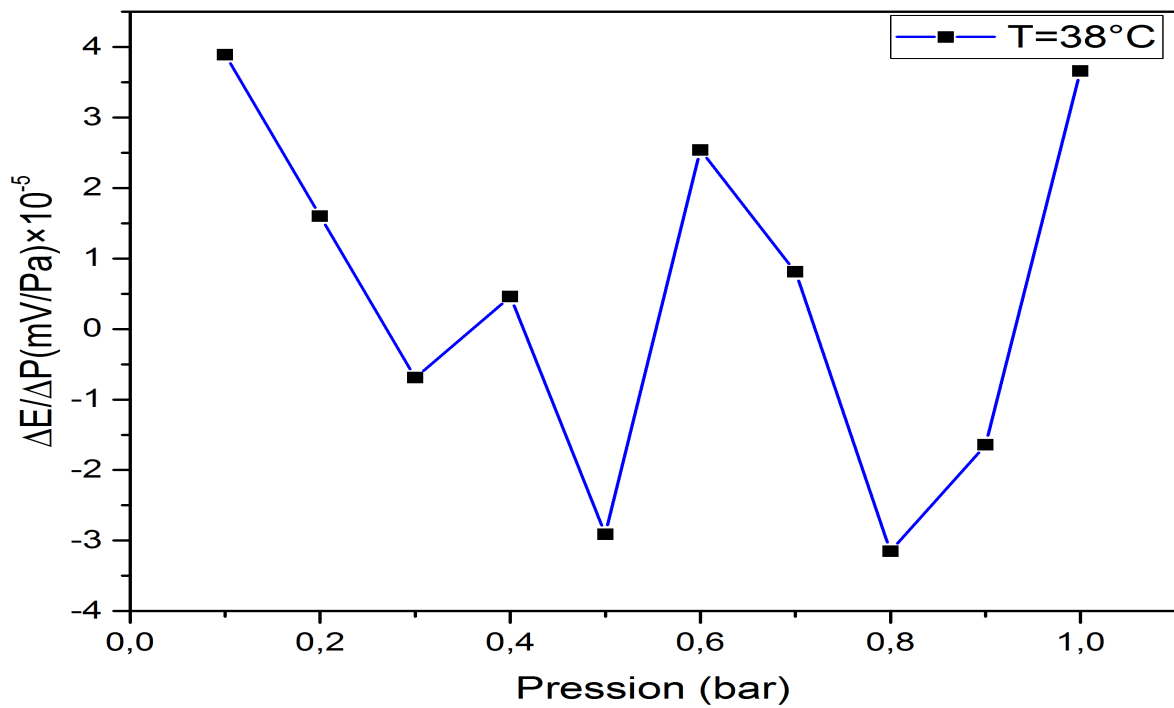
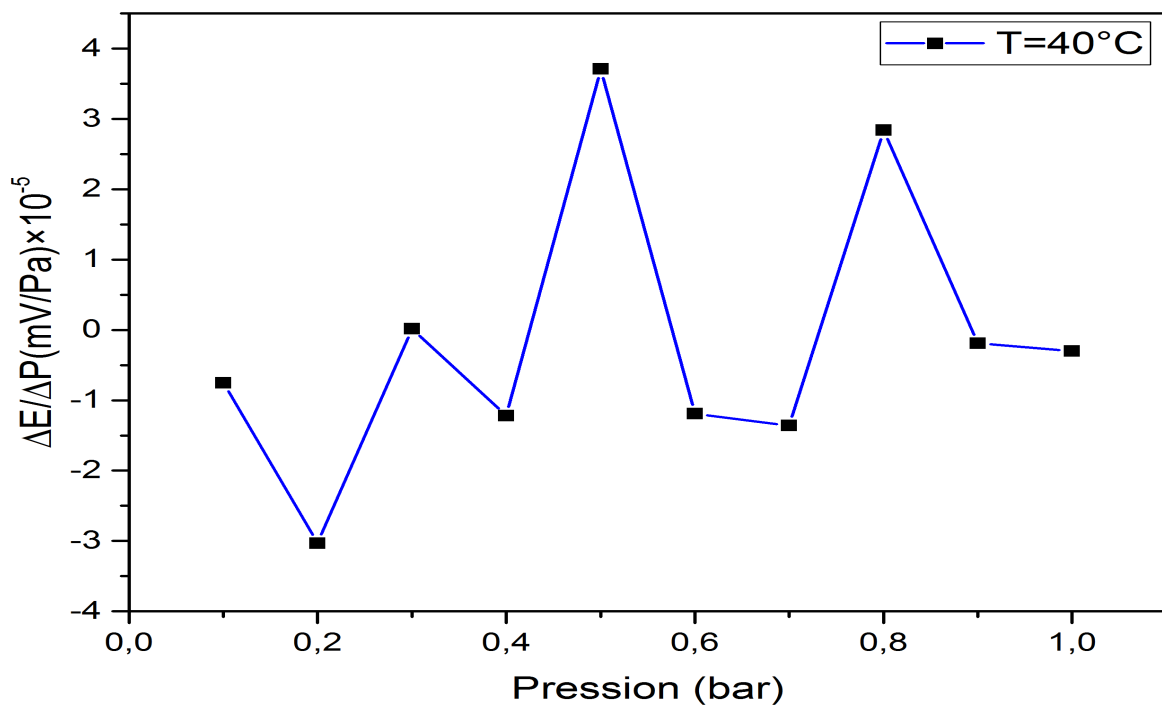


Figure. 4.3: Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 36°C.



**Figure. 4.4:** Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 38°C.



**Figure. 4.5:** Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 40°C.

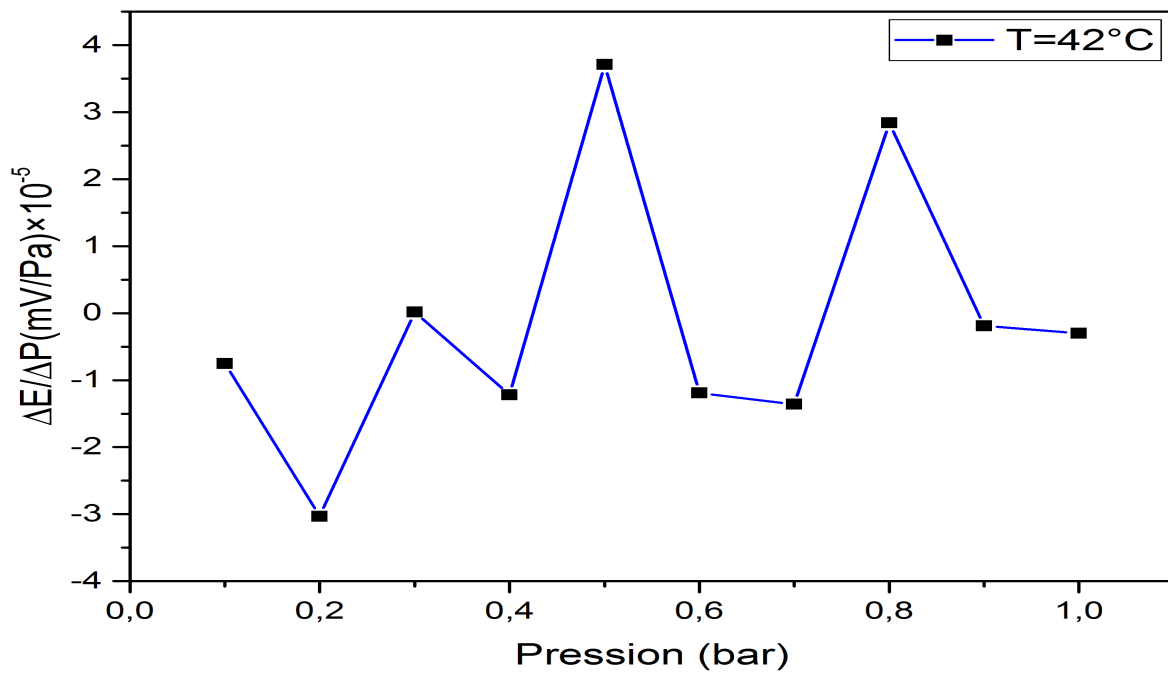


Figure. 4.6: Variation de potentiel d'écoulement avec la pression à une température de 42°C.

## 4.2 Calcul du potentiel Zeta

La valeur du potentiel d'écoulement est utilisée pour calculer le potentiel Zeta en utilisant l'expression de la formule suivante (4.2) :

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \times \frac{\mu \times k}{\epsilon_0 \times \epsilon_r} \tag{4.2}$$

Avec ;

$\Delta E$  : potentiel d'écoulement (mV),

$\Delta P$  : pression transmembranaire (Pa),

$\mu$  : viscosité dynamique du perméat ( $0.89 \times 10^{-3} Pa.s$ ),

k : conductivité électrique de la solution ( $0.2 S.m^{-1}$ ),

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,854 \times 10^{-12} F.m^{-1}$ ),

$\epsilon_r$  : la permittivité relative de l'eau (78.54 sans dimension).

Le tableau 4.2 résume les différentes valeurs du potentiel Zeta pour la température 32 °C .

Table 4.2: Variation de potentiel Zeta en fonction de pression.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P(bar)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\frac{\Delta E}{\Delta P} (10^{-5})$	-1,68	-1,84	-1,19	-3,13	7,47	16,82	-15,44	-2,85	1,26	-0,72
$\zeta (mV)$	-4.3	-4.709	-3.046	-8.011	19.12	43.054	-39.521	-7.295	3.225	-1.842

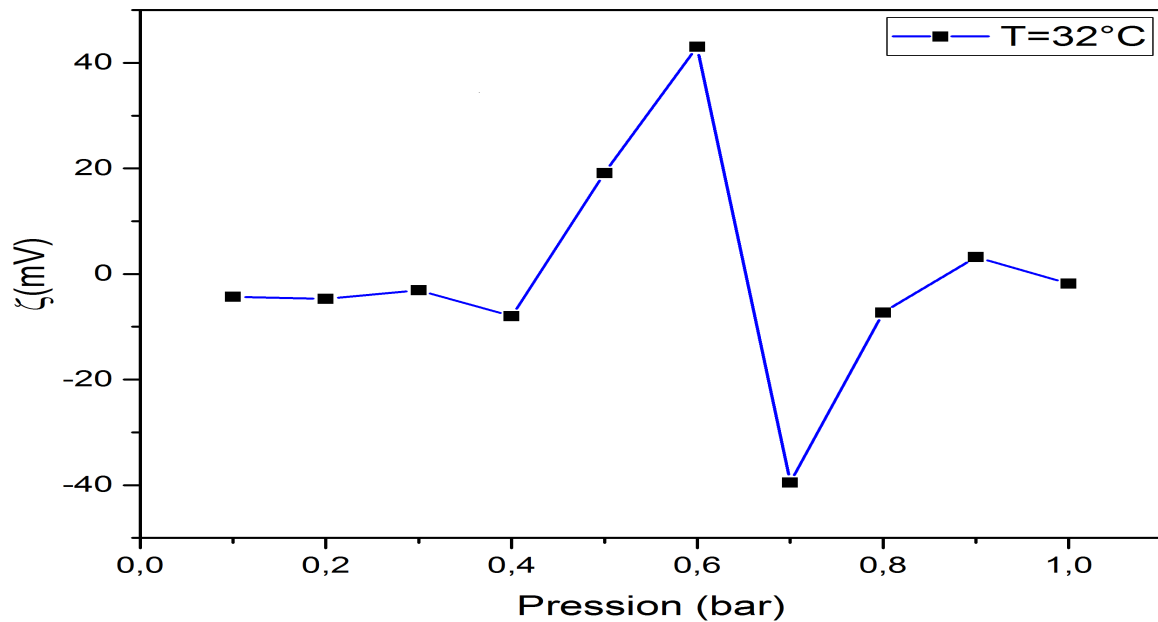


Figure. 4.7: Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 32°C.

La figure 4.7 montre la variation du potentiel Zeta en fonction de pression. Les valeurs numériques de ce potentiel reflètent les mêmes signes que le potentiel d'écoulement.

Les figures 4.8-4.12 explicitent les variations du potentiel Zeta en fonction de pression pour les températures allant de 34 °C vers 42 °C. On peut de nouveau remarquer la même allure que le potentiel d'écoulement. Ainsi on aboutit aux mêmes résultats et conclusions.

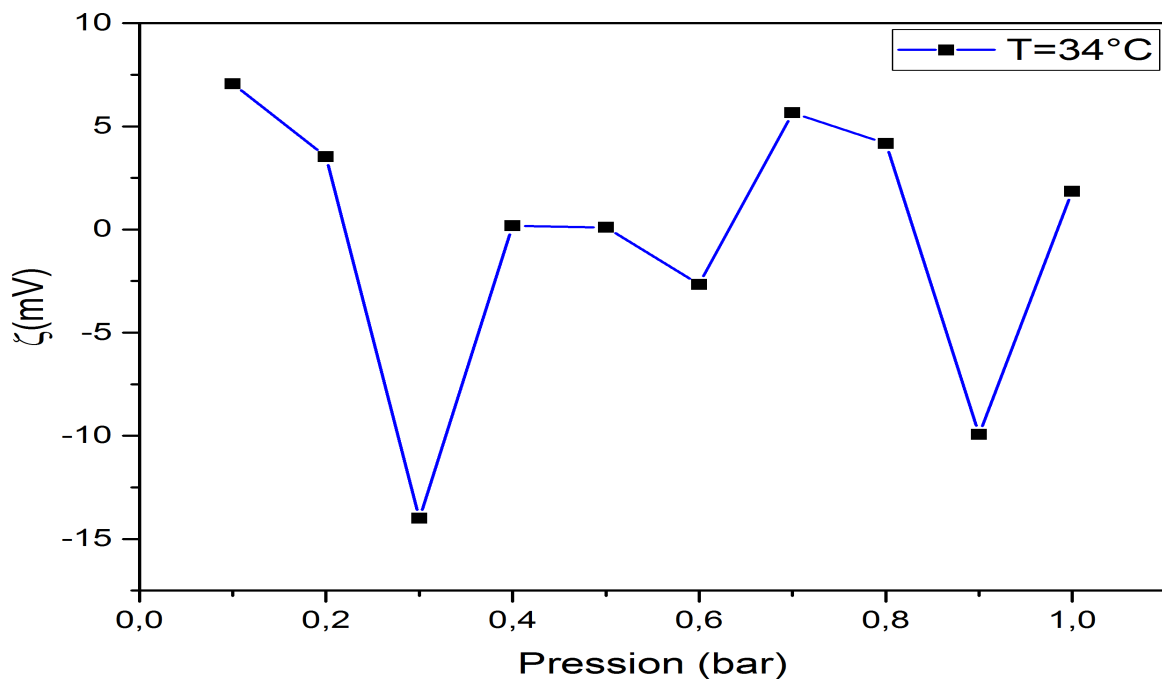


Figure. 4.8: Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 34°C.

Pour un température T= 36 °C

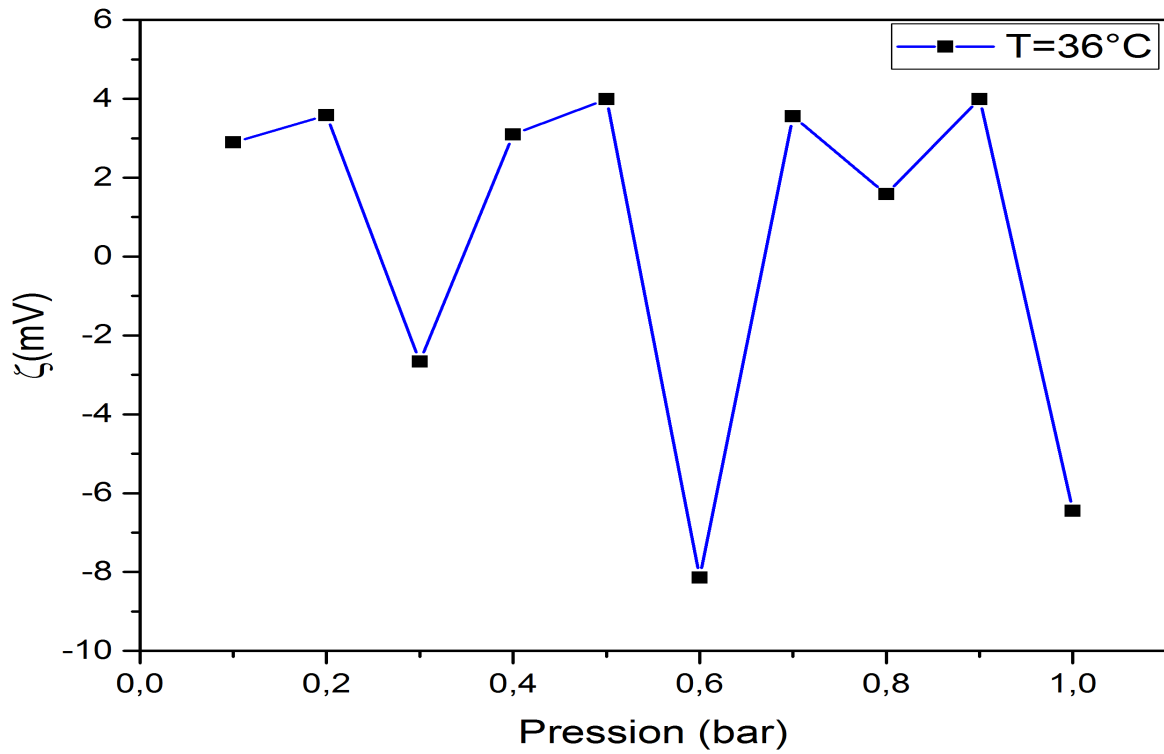


Figure. 4.9: Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 36°C.

Pour un température T= 38 °C

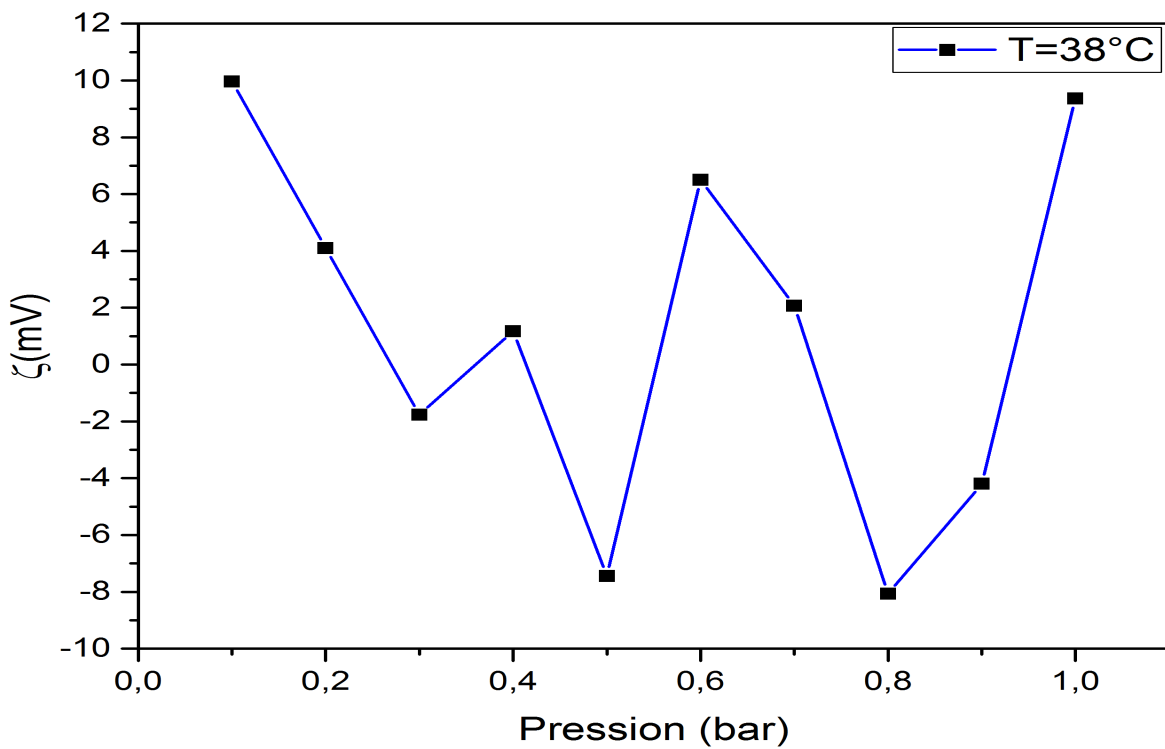


Figure. 4.10: Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de 38°C.

Pour un température  $T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

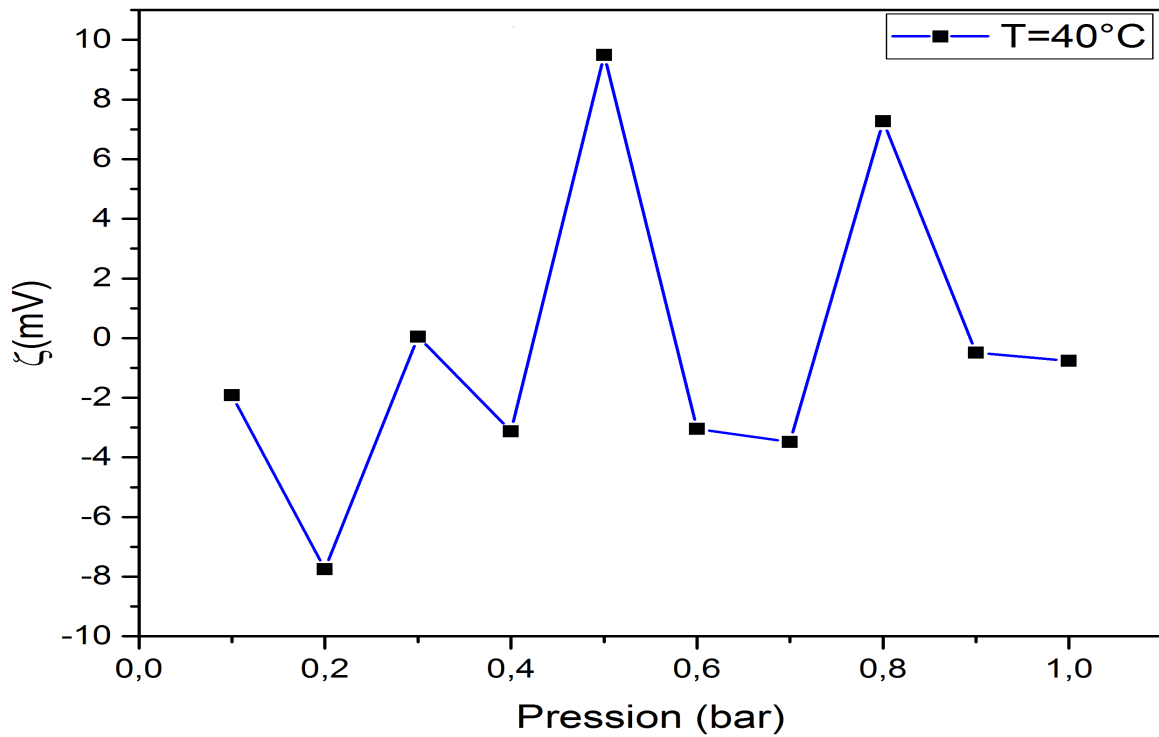


Figure. 4.11: Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de  $40^{\circ}\text{C}$ .

Pour un température  $T= 42\text{ }^{\circ}\text{C}$

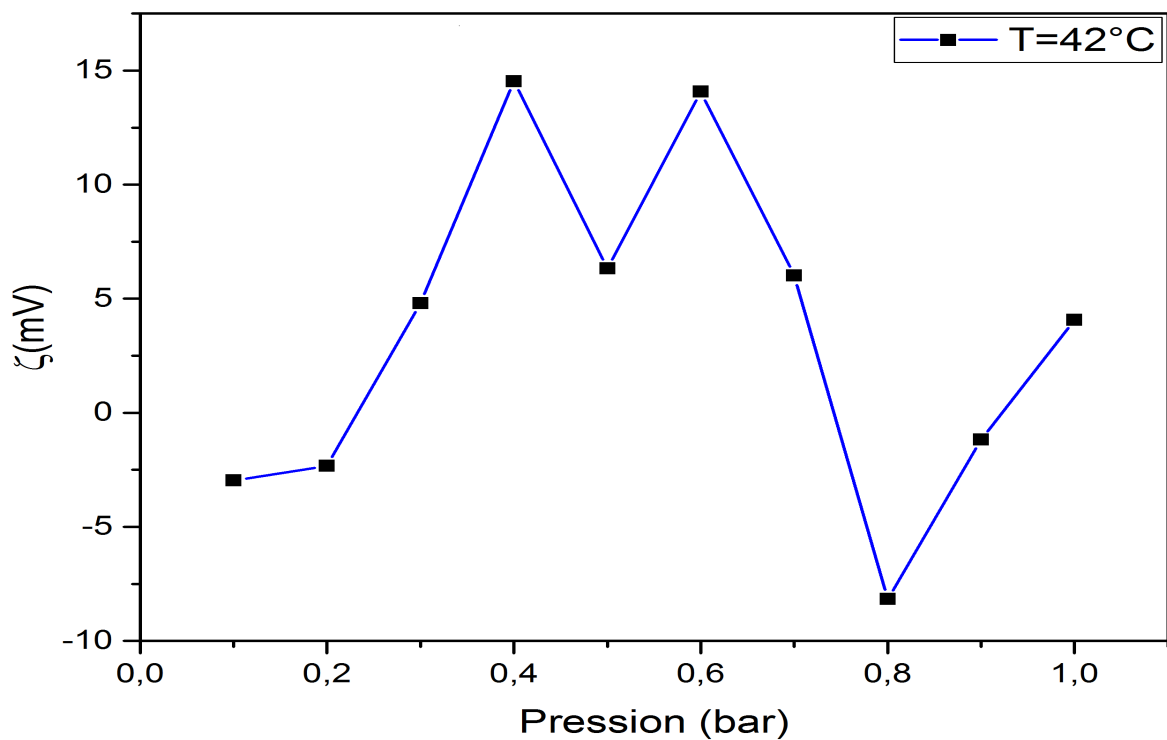


Figure. 4.12: Variation de potentiel Zeta avec la pression à une température de  $42^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3 Calcul de la charge de membrane

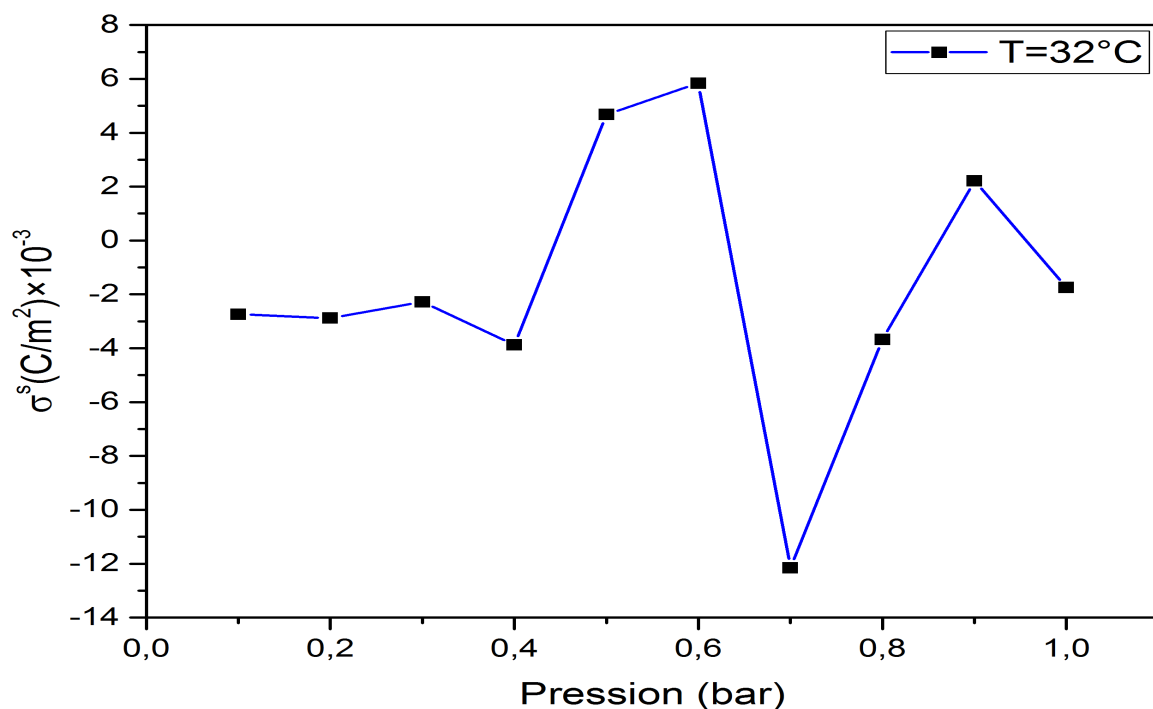
A partir du modèle de Gouy-Chapman la densité de charge surfacique peut être calculée par la formule (2.17). Cependant une approximation plus simple est généralement utilisée. La formule (4.3) présente une alternative plus pratique. Cette formule donne la valeur absolue de la densité de charge. Le signe porté par la membrane est celui du potentiel Zeta.

$$\sigma^S = \left( 2\varepsilon_0\varepsilon_r K_b T \sum_i^n C_i N_A \left[ \exp\left(-\frac{ze\xi}{K_b T}\right) - 1 \right] \right)^{0.5} \quad (4.3)$$

Le tableau 4.3 présentant les différentes valeurs de la densité de charge surfacique calculée pour des valeurs de pression de 0.1-1 bar et pour la température 32 °C. Une visualisation de ces variations est montrée dans la figure 4.13.

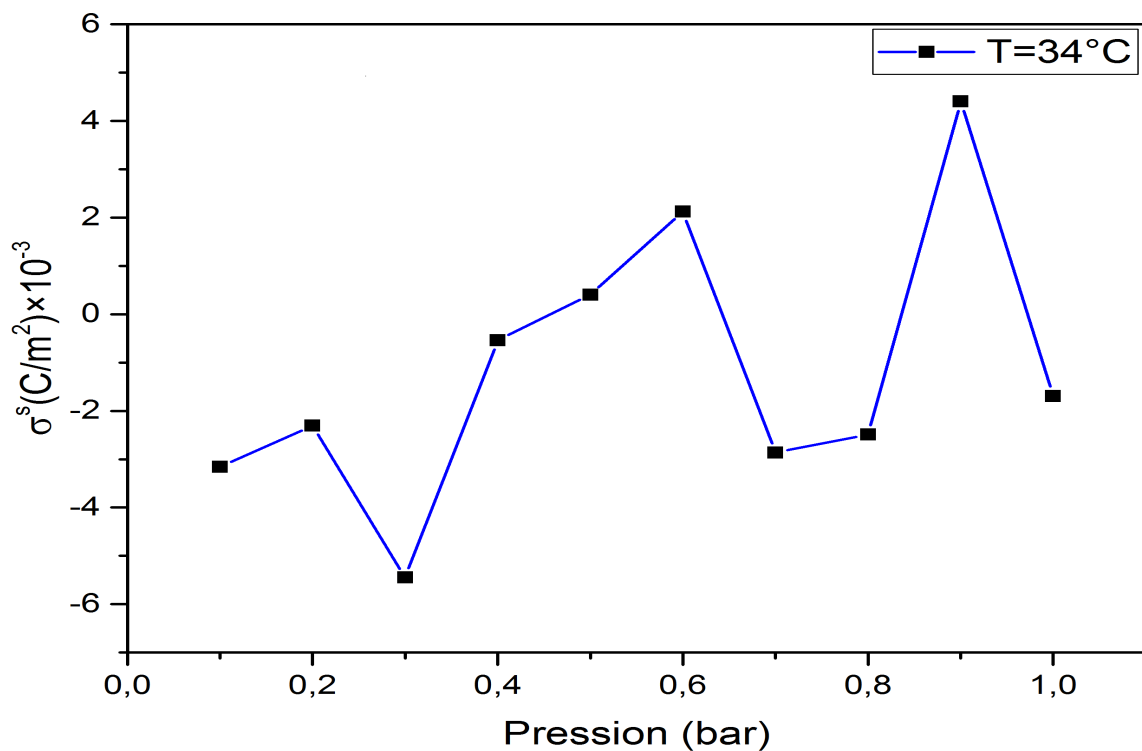
**Table 4.3:** Variation de la charge de membrane en fonction de pression.

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P(bar)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\frac{\Delta E}{\Delta P} (10^{-5})$	-1,68	-1,84	-1,19	-3,13	7,47	16,82	-15,44	-2,85	1,26	-0,72
$\zeta$ (mV)	-4.3	-4.709	-3.046	-8.011	19.12	43.054	-39.521	-7.295	3.225	-1.842
$\sigma^S (C/m^2) \times 10^{-3}$	-2.74	-2.879	-2.278	-3.88	4.675	5.838	-12.152	-3.676	2.209	-1.751



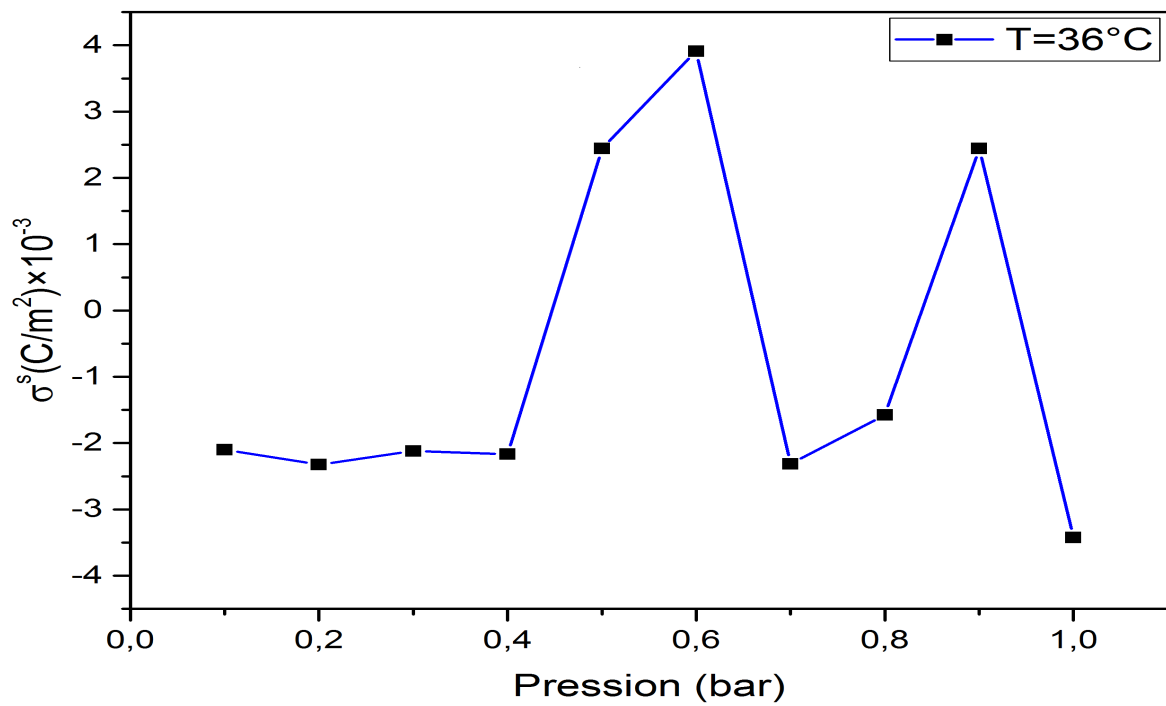
**Figure. 4.13:** Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 32°C.

On peut clairement observer que la densité de charge est négative pour l'intervalle de pression étudié sauf pour une portion où une variation brusque autour de la pression 0.7 bar. On remarque que ces variations remontent directement aux variations de potentiel d'écoulement. A partir de la formule 4.3 on peut remarquer que la densité de charge suit les mêmes variations que le potentiel Zeta en particulier si ses valeurs sont petites (quelques mV dans notre cas). Alors une similitude doit être observée dans les différents graphes donnant la densité de charge en fonction de la pression et la température comme le montre les figures 4.14-4.18 pour les températures 32 °C-42 °C.



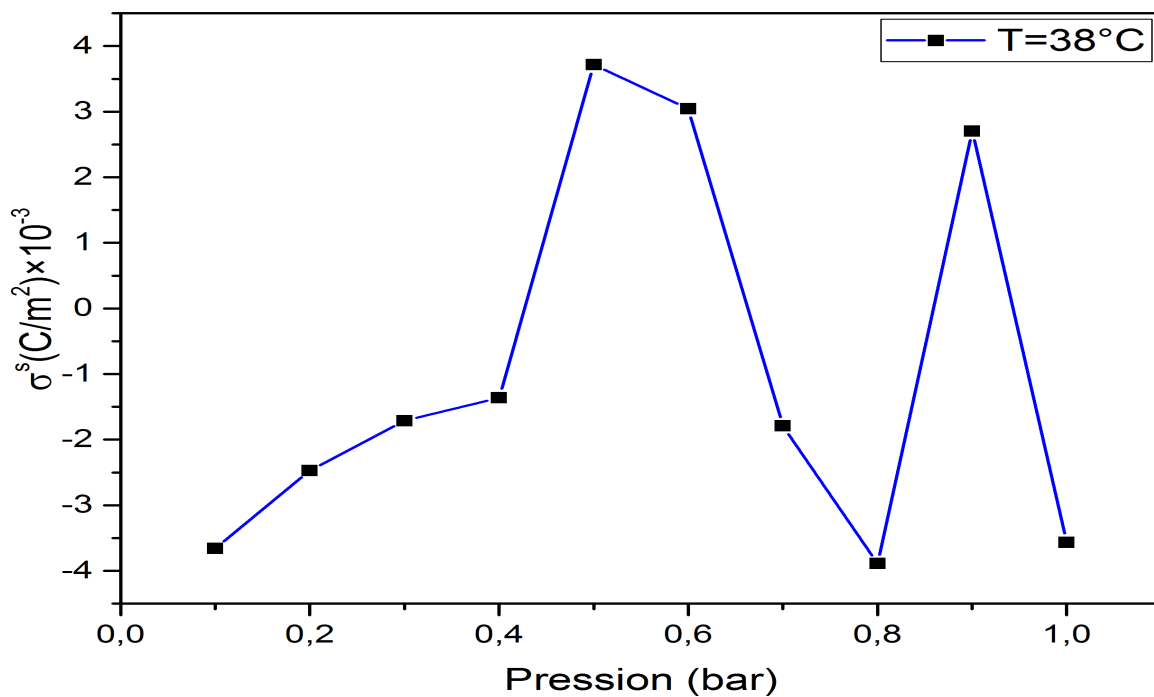
**Figure. 4.14:** Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 34°C.

Pour un température  $T = 36\text{ °C}$  :



**Figure. 4.15:** Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de  $36\text{ °C}$ .

Pour un température  $T = 38\text{ °C}$  :



**Figure. 4.16:** Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de  $38\text{ °C}$ .

Pour un température T= 40 °C :

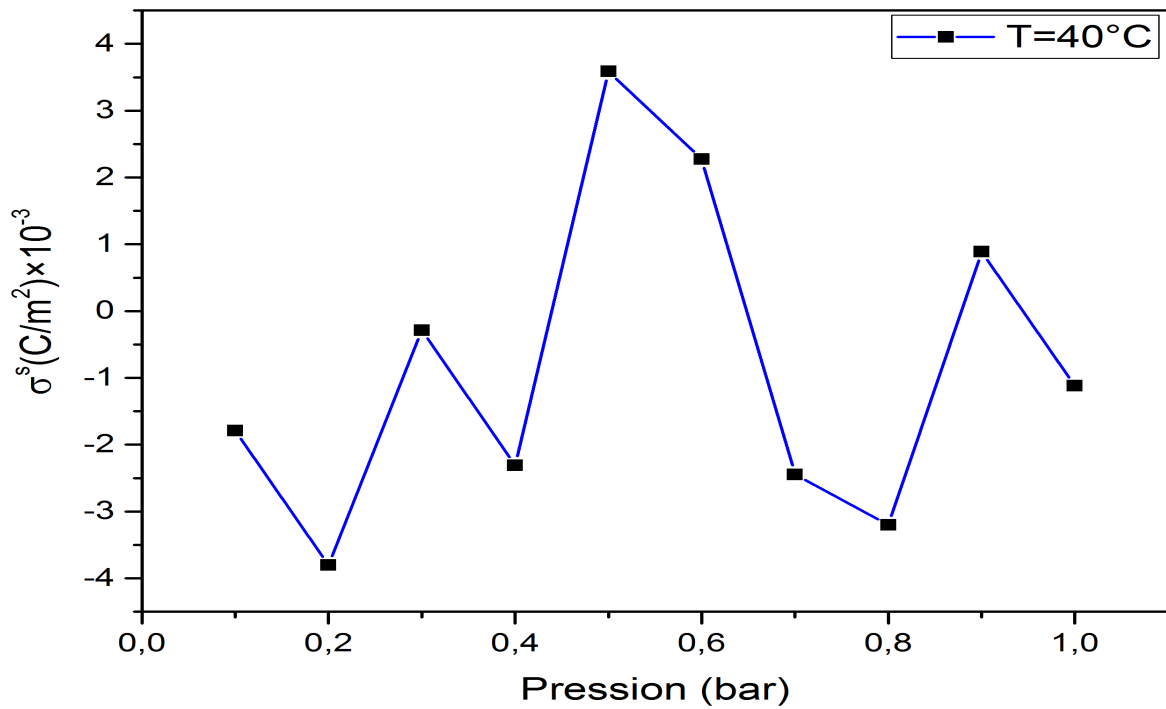


Figure. 4.17: Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 40°C.

Pour un température T= 42 °C :

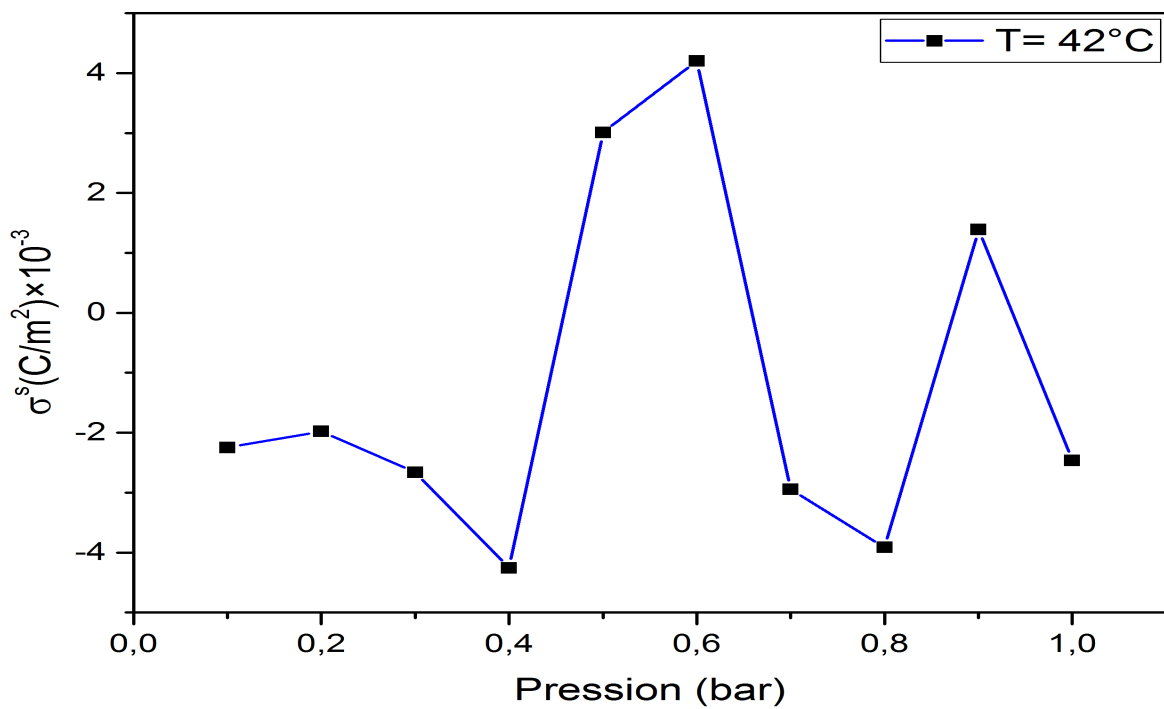


Figure. 4.18: Variation de la charge de membrane en fonction de pression à une température de 42°C.

On peut résumer les observations obtenues à partir des graphes de la densité de charge dans les remarques suivantes :

1. Les densités de charge surfaciques varient avec la pression et la température.
2. Les variations de la densité de charge suivent les mêmes variations que le potentiel Zeta (existence de la similitude).
3. Le signe de la densité est négatif sauf pour un intervalle de pression intermédiaire.
4. Absence de variation monotone linéaire entre la densité de charge et la pression et/ou la température. Cela peut être expliqué puisque le système est toujours dans l'étape transitoire et le régime stationnaire n'est pas encore établi.

### Conclusion Générale

Dans cette étude, des membranes céramiques poreuses ont été élaboré à partir de matériaux brutes locales : dolomite, silice et DD3. Ces matériaux sous forme tubulaire sont destinés à des fins de filtration. Les caractéristiques fondamentales de cette microstructure sont: La perméabilité, la porosité, dimension des pores, morphologie, distribution des pores et la charge portée par la membrane. Les techniques microscopiques de MEB ont révélées des couches homogènes, bien collés aux supports et sans microfissures ni hétérogénéités.

Un montage de filtration a été réalisé pour étudier l'efficacité de la membrane. L'étude des propriétés électriques de cette membrane nécessite l'utilisation des électrodes de platine ainsi qu'un système d'acquisition des données.

Dans la mesure de chercher une application dans le domaine environnementale, on a essayé d'utiliser cette membrane pour filtrer les solutions contenant des ions de chromes, ions très néfastes pour l'environnement et constituent un déchet pour divers industries en particuliers mécaniques. Les résultats obtenus sont très encourageants vue les valeurs élevées du pourcentage de rétentions trouvées expérimentalement.

Le potentiel d'écoulement a été mesuré pour différentes valeurs de pression et de température. Ces valeurs sont utilisées pour calculer le potentiel Zeta dont les valeurs ont permis de déduire la densité de charge portée par la membrane.

Il est important de signaler que cette étude nécessite des futurs travaux. Expérimentalement l'étude de l'influence de pH sur les propriétés électriques constitue un sujet important. L'utilisation des divers ions lourds rencontrés dans les déchets industriels permettent l'étude des mécanismes influençant les processus d'ultrafiltration et nanofiltration.

Théoriquement la modélisation des phénomènes de transports dans le milieu poreux portant des charges nécessite l'utilisation des phénomènes de convection, diffusion et de migration. C'est les équations de transports qui vont expliciter l'influence des divers paramètres sur l'efficacité des membranes.

# Références

- [1] Strathmann H., Giorno L. and Drioli E., Introduction to membrane science and technology, 2011, Wiley VCH Verlag and Company.
- [2] Muralidhara H.S, Challenges of membrane technology in the XXI century in membrane technology: A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing, 2013, pp 19-32.
- [3] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, M. Abu Arabi, A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy, 2004, Desalination, 170, pp 281-308.
- [4] Towler G. and Sinnott R., Chapter 16 - Separation of fluids, Chemical Engineering Design (Second Edition), 2013. Boston, Butterworth - Heinemann, pp753806.
- [5] R.V. Reis, A. Zydney, Bioprocess membrane technology, 2007, Journal of Membrane Science, 297, pp 16-50.
- [6] Kouti K., Dolar D., and Kunst B., On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes active layer, 2006, Journal of Membrane Science, pp 109114.
- [7] Cui, Z. F., Jiang, Y., and Field, R. W., Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, 2010, ButterworthHeinemann, Elsevier, UK, pp 1-18.
- [8] Fane, A.G., Tang, C., and Wang, R, Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis, 2011, Treatise on Water Science, pp 301- 335.
- [9] J.-C. Remigy et S. Desclaux, « Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules », Technologie de leau W4090. p. 121,2007.

- [10] R. W. Baker, E. L. Kusler, W. J. Koros, R. L. Riley, W. Eykamp, et H. Strahmann, Membrane Separation System: recent developments and future directions. New Jersey: Nyes Data Corpoation, 1991.
- [11] R. W. Baker, Membrane Technology and Applications, 2nd éd. California: John Wiley and Sons, 2004.
- [12] Les cahiers du CFM n°2, « Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes ».Traitement des effluents. Coordinateurs : Philippe Aptel / Philippe Moulin / Francis Quemeneur, Avril 2002.
- [13] P. Aptel et C. A. Buckley, « Categories of membrane operations », in Treatment membrane progress, New York: Mc Graw-Hill, 1996
- [14] vet P, Crini G., Ultrafiltration assisté par du chitosane pour complexer des ions métalliques, Méthode et intérêts Chitine et chitosane. Du biopolymère à lapplication, Editeur : Presses Universitaires de Franche Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini, P. M. Badot et E. Guidal, Chapitre 11, 2009.
- [15] C. Cardot, Génie de lenvironnement: les traitements de leau. Ellipses, 1999.
- [16] S. Adhikari et S. Fernando, « Hydrogen Membrane Separation Techniques », Ind. Eng. Chem. Res., vol. 45, no 3, p. 875881, 2006.
- [17] A. F. Ismail et L. I. B. David, « A review on the latest development of carbon membranes for gas separation », J. Membr. Sci., vol. 193, no 1, p. 118, oct. 2001.
- [18] H. Suda et K. Haraya, « Alkene/alkane permselectivities of a carbon molecular sievemembrane », Chem. Commun., no 1, p. 9394, janv. 1997.
- [19] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, et R. Schäfer, « Zeolite membranes state of their development and perspective », Microporous Mesoporous Mater., vol. 38, no 1, p. 324, juill. 2000.
- [20] T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka, et M. Asaeda, « Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux », Sep. Purif. Technol., vol. 25, no 13, p. 307314, oct. 2001.
- [21] R. Weber, H. Chmiel, et V. Mavrov, « Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes », Desalination, vol. 157, no 13, p. 113125, août 2003.
- [22] T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka, et M. Asaeda, « Effect of divalent cations on permeate volume flux through porous titania membranes », Desalination, vol. 147, no 13, p. 213216, sept. 2002.

- [23] C. Yacou, S. Smart, et J. C. Diniz da Costa, « Mesoporous  $TiO_2$  based membranes for water desalination and brine processing », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 147, p. 166171, juin 2015.
- [24] P. Dutournié, L. Limousy, S. Déon, et P. Bourseau, « Unsteady transport of divalent salt through a mineral membrane of ultrafiltration: Numerical estimation of physical parameters », *Desalination*, vol. 265, no 13, p. 184189, janv. 2011.
- [25] S. Benfer, U. Popp, H. Richter, C. Siewert, et G. Tomandl, « Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 2223, p. 231237, mars 2001.
- [26] Bouchoux A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2004.
- [27] Cui, Z. F., Jiang, Y., et Field, R. W. Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. *Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*, Butterworth-Heinemann, Elsevier, UK, 12. (2010).
- [28] Van Reis, R., et Zydney, A. Bioprocess membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 297(12), 1650. (2007).
- [29] Blatt, W. F., David, A., Michaels, A. S., et Nelsen, L. "Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences, and control techniques" in *Membrane science and technology*. Springer, 4797. (1970) .
- [30] Charcosset, C. "1 - Principles on membrane and membrane processes" in *Membrane Processes in Biotechnologies and Pharmaceutics*. Amsterdam, Elsevier, 141. (2012) .
- [31] Hubert H. Girault, « Electrochimie physique et analytique » , France , p.202-204.
- [32] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, P. Fievet, C. Ramseyer, A. Vidonne, *J. Membr. Sci.*, 287, 2007, 102-110.
- [33] J.D. Ferry, Ultrafilter membranes and ultrafiltration, *chemical review*, 18, 1936, 373-455.
- [34] C. Combe, C. Guizard, P. Aimar, V. Sanchez, *Journal of Membrane Science*, 129, 1997, 147- 160.
- [35] C. Labbez, P. Fievet, F. Thomas, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, P. Pagetti, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 2003, 200-211.
- [36] W.R. Bowen, A. Wahab Mohammad, N. Hilal, *Journal of Membrane Science*, 126, 1997, 91- 105.

- [37] S. Déon, P. Dutournié, P. Bourseau, American Institute of Chemical Engineers, 53, 2007, 1952-1969.
- [38] E. Chevereau, N. Zouaoui, L. Limousy, P. Dutournié, S. Déon, P. Bourseau, Desalination, 255, 2010, 1-8.
- [39] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, P.M. Williams, American Institute of Chemical Engineers, 48, 2002, 760-773.
- [40] A. Szymczyk, M. Sbai, P. Fievet, Langmuir, 21, 2005, 1818-1826.
- [41] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, Chem. Eng. Res. Des., 76, 1998, 885-893.
- [42] C. Combe, Estimation de la sélectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire. Modèles de transports, Thèse à l'université Paul Sabatier, 1996.
- [43] A. Szymczyk, P. Fievet, J. Membr. Sci., 252, 2005, 77-88.
- [44] A.E. Yaroshchuk, Sep. Purif. Technol., 22-3, 2001, 143-158.
- [45] S. Bandini, D. Vezzani, Chem. Eng. Sci., 58, 2003, 3303-3326.
- [46] A. Szymczyk, M. Sbai, P. Fievet, A. Vidonne, Langmuir, 22, 2006, 3910-3919.
- [47] H. Chmiel, X. Lefebvre, V. Mavrov, M. Noronha, J. Palmeri, Chapter 109: Computer simulation of Nanofiltration, Membranes and processes, American Scientific Publishers, 2005.
- [48] J.L. Anderson, J.A. Quinn, Biophys. J., 14, 1974, 130-150.
- [49] W.M. Deen, B. Satvat, Am. J. Physiol., 238, 1980, 126-139.
- [50] A. I. C. Morão, A. M. B. Alves, et M. D. Afonso, « Concentration of clavulanic acid broths: Influence of the membrane surface charge density on NF operation », J. Membr. Sci., vol. 281, no 12, p. 417428, sept. 2006.
- [51] L. Bruni et S. Bandini, « The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes », J. Membr. Sci., vol. 308, no 12, p. 136151, févr. 2008.
- [52] D. C. Grahame, « The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. », Chem. Rev., vol. 41, no 3, p. 441501, déc. 1947.
- [53] J. T. G. Overbeek, « Electrochemistry of Double Layer », in Colloid Science, Amsterdam: Elsevier, 1952, p. 115190.

- [54] D. Lucas, M. Rabiller-Baudry, F. Michel, et B. Chaufer, « Role of the physico-chemical environment on ultrafiltration of lysozyme with modified inorganic membrane », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 136, no 12, p. 109122, avr. 1998.
- [55] M. R. Teixeira, M. J. Rosa, et M. Nyström, « The role of membrane charge on nanofiltration performance », *J. Membr. Sci.*, vol. 265, no 12, p. 160166, nov. 2005.
- [56] A. Al-Amoudi, P. Williams, S. Mandale, et R. W. Lovitt, « Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 54, no 2, p. 234240, avr. 2007.
- [57] P. Fievet et A. Szymczyk, « Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 5, no 67, p. 493505, juin 2002.
- [58] L. Millesime, J. Dulieu, et B. Chaufer, « Protein retention with modified and unmodified inorganic ultrafiltration membranes: model of ionic strength controlled retention », *J. Membr. Sci.*, vol. 108, no 12, p. 143159, déc. 1995.
- [59] L. Limousy, H. Mahzoul, L. Hamon, et B. Siffert, « Determination by zetametry and streaming induced potential measurements of the amounts of catalytic precursors necessary to saturate a support », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 181, no 13, p. 9197, juin 2001.
- [60] T. Moritz, S. Benfer, P. Árki, et G. Tomandl, « Influence of the surface charge on the permeate flux in the dead-end filtration with ceramic membranes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 25, no 13, p. 501508, oct. 2001.
- [61] M. Mullet, P. Fievet, J. C. Reggiani, et J. Pagetti, « Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and surface charge density », *J. Membr. Sci.*, vol. 123, no 2, p. 255265, janv. 1997.
- [62] K. C. Thomas, V. Ramachandhran, et B. M. Mishra, « Electrochemical and electrokinetic characterization of cellulose acetate polymeric membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, no 7, p. 25272536, 1987.
- [63] M. Nyström, A. Pihlajamäki, et N. Ehsani, « Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements », *J. Membr. Sci.*, vol. 87, no 3, p. 245256, mars 1994.
- [64] M. Nyström, L. Kaipia, et S. Luque, « Fouling and retention of nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 98, no 3, p. 249262, janv. 1995.

- [65] M. Pontié, X. Chasseray, D. Lemordant, et J. M. Lainé, « The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments », *J. Membr. Sci.*, vol. 129, no 1, p. 125133, juin 1997.
- [66] M. Pontié, « Effect of aging on UF membranes by a streaming potential (SP) method », *J. Membr. Sci.*, vol. 154, no 2, p. 213220, mars 1999.
- [67] S. Déon, « Transfert des espèces ioniques dans les membranes de nanofiltration: étude expérimentale et modélisation de la sélectivité. », Université de Bretagne Sud, Lorient, France, 2007.

## ملخص

هذه المذكرة مكرسة لدراسة الخواص الكهربائية لشريحة من السيراميك محضرة انطلاقاً من مواد محلية و مخصصة للتصفية الفائقة والتصفية النانوية . في الجانب النظري قدمنا مجمل الأساسيات لتقنيات الشرائح خاصة نظرية غوي- شامبان التي تعطي كثافة الشحنة السطحية للشريحة. في الجانب التطبيقي مختلف الخصائص الكهربائية تم قياسها : كيون التدفق, كيون زيتا و كثافة الشحنة السطحية. لقياس فاعلية التصفية لأيونات  $Cr^{3+}$  كنموذج, تحصلنا على فاعلية جيدة. الكيونات الكهربائية تم قياسها باستخدام جملة إلكترونية متحكم فيها عن طريق الحاسوب. جميع الخصائص الكهربائية تمت دراستها حسب المتغيرين: الضغط و درجة الحرارة.

**الكلمات المفتاحية:** شريحة, التصفية الفائقة, التصفية النانوية, نظرية غوي- شامبان, كيون التدفق, كيون زيتا, كثافة الشحنة السطحية.

## Résumé

Ce mémoire est consacrée à l'étude des propriétés électriques d'une membrane céramique élaborée à partir des matériaux locaux et destinée à des fins d'ultrafiltration et nanofiltration. Dans la partie théorique on a donné les principes les plus fondamentaux des techniques membranaires en particulier la théorie de Goüy-Chapman donnant la densité de charge surfacique de la membrane. Dans la partie expérimentale les différentes caractéristiques électriques des membranes sont mesurées : potentiel d'écoulement, potentiel Zeta ainsi que la densité de charge surfacique. Un système de filtration a été conçu pour étudier l'efficacité de notre membrane et l'utilisation des ions  $Cr^{3+}$  comme exemple révèle une bonne rétention. Les acquisitions des données électriques se font à l'aide d'une interface pilotée par un PC. Les propriétés électriques sont étudiées en fonction de la pression et la température.

**Mots clés :** membrane, ultrafiltration, nanofiltration, théorie de Goüy-Chapman, potentiel d'écoulement, potentiel Zeta, densité de charge surfacique.

## Abstract

This memory is dedicated to the study of the electric proprieties of ceramic membrane elaborated from local raw materials and destined to ultrafiltration and nanofiltration. In the theoretical part different fundamental principles of membrane techniques have been given especially the Bouy-Chapman theory giving the surface charge density of the membranes. In the experimental part the different electric characteristics have been measured : streaming potential, Zeta potential, surface charge density. A filtration system has been mounted to test the efficiency of the membrane. The use of  $Cr^{3+}$  as an example revels a good retention. The electric data has been recorded using an electronic interface piloted by a PC. The different electric proprieties have been studied versus pressures and temperatures.

**Key words:** membrane, ultrafiltration, nanofiltration, Goüy-Chapman theory, streaming potential, Zeta potential, surface charge density.