

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 08 MAI 1945 GUELMA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT GÉNIE DES PROCÉDES



POLYCOPIE DE COURS

Membranes et procédés membranaires

Spécialité : Chimie Industrielle
Par Dr. CHERAITIA Abdallah

Année universitaire 2014/2015

Table des matières

Table des matières

Introduction	1
1^{ERE} PARTIE : LES MEMBRANES	
I- Notions générales sur les Membranes	3
I-1- Définitions	3
I-2- Mécanismes de séparation	4
I-3- Grandeurs caractéristiques des membranes	5
I-4- Classification des membranes.....	8
II-Procédés de fabrication des membranes	17
II-1- Porosité des membranes	17
II-2- Contrôle de la porosité	20
II- 3- Dépôt des couches minces	21
II-4- Fabrication des membranes	24
II-5- Modules membranaires	29
III- Caractérisation des membranes	34
III- 1- Caractérisation de la porosité des membranes	34
III- 1- 1- Choix de la méthode adaptée	34
III- 1- 2- Méthodes de caractérisation statique	35
III- 1- 3- Permporométrie	44
III- 1- 4- Bilan sur la caractérisation de la porosité des couches minces.....	45
III- 1- 5- Techniques couplées adaptés aux couches minces	45
III- 2- Caractérisation Structurale	47
III- 3- Caractérisation de l'hydrophobicité (angle de contact)	51
IV- Transport membranaire et colmatage	53
IV-1- Transport membranaire.....	53
IV-1- 1- Phénomène d'osmose	53
IV-1- 2- La diffusion	54
IV-1- 3- Mécanismes de transfert	55
IV-2- Phénomènes de polarisation et colmatage	57
IV-2-1- Phénomène de polarisation	57
IV-2-2- Phénomènes du colmatage	58

2^{EME} PARTIE : PROCÉDES DE SEPARATION MEMBRANAIRE

V- Procédés de séparation membranaire.....	64
VI- Procédés de séparation à gradient de pression	67
VI - 1- Modes de filtration	68
VI - 2- Osmose Inverse.....	69
VI - 3- Nanofiltration (NF)	75
VI - 4- Microfiltration (MF) et Ultrafiltration (UF)	76
VI - 4- 1 Microfiltration (MF)	76
VI - 4- 2 Ultrafiltration (UF)	79
VI -5- Caractéristiques et applications industrielles des procédés de séparation membranaire à gradient de pression	81
VII- Dialyse et Electro dialyse	85
VII - 1- Dialyse.....	85
VII-1-1- Principe	85
VII-1-2- Les membranes de dialyse	86
VII-1-3- Présentation et propriétés	87
VII-1-4- Techniques de dialyse	88
VII-1-5- Applications de la dialyse	89
VII-1-6- Dialyse ionique croisée (dialyse de Donnan)	92
VII -2- Electro dialyse	93
VII-2-1- Principe	93
VII-2-2- Membranes d'électrodialyse	94
VII-2-3- Module d'électrodialyse	96
VII-2-4- Applications de l'électrodialyse	99
VIII- Transport facilité et membranes liquides	100
VIII -1- Notions de membranes liquides	100
VIII -2- Membranes liquides à transport facilité	100
VIII -3- Mécanisme de transport à travers une membrane liquide.....	101
VIII -4- Types de membranes liquides à transport facilité.....	103
Références bibliographiques.....	105

Liste des abréviations

- BET : Méthode Brunauer, Emmet et Teller
- BJH : Méthode Barret, Joyner et Hallenda
- CLHP : Chromatographie Liquide Haute Performance
- DMF : (N, N-diméthylformamide)
- DMSO : (Diméthylsulfoxyde)
- DR : Théorie de Dubinin et Radushkevich
- DRX : Diffractométrie de rayons X
- ED : Electrodialyse
- EDC : Electrodialyse conventionnelle
- EDMB : Electrodialyse à membranes bipolaires,
- ELM : Membrane à émulsion liquide
- HDEHP : Acide phosphorique bis (2-ethylhexyl)
- HK : Méthode de G. Horvath et K. Kawazoe
- ILM : Membrane à liquide immobilisée
- IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée
- kD : Kilo Dalton
- MB : Membranes bipolaires
- MEA : Membranes échangeuses d'anions
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage,
- MEC : Membranes échangeuses de cations
- MET : Microscopie Electronique à Transmission,
- MF : Microfiltration
- MFA : Microscopie à Force Atomique,
- MP : Méthode de Brunauer,
- NF : Nanofiltration
- OI : Osmose Inverse
- PE : Polyéthylène
- PEG : Polyéthylène glycol
- PP : Polypropylène
- PSD : Pore Size Distribution
- PTFE : Polytétrafluoroéthylène
- PTM : Pression trans-membranaire

Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les procédés membranaires ont connu des évolutions majeures liées aux progrès réalisés en science des matériaux (conception et élaboration) et dans l'optimisation et l'intensification de procédés, en s'appuyant sur l'étude physico-chimique des transferts de matière dans la membrane.

Les opérations membranaires occupent une place croissante en dessalement et traitement des eaux, en séparation gazeuse, en agro-alimentaire, en relation directe avec des grands besoins sociétaux. De plus, elles s'étendent désormais au traitement des gaz, à la production d'énergie, à la médecine (organes artificiels) et dans divers secteurs industriels (pâtes et papiers, pétrochimie, textile, chimie et biotechnologies). Un besoin en membranes de plus en plus performantes en terme de sélectivité, jusqu'à la reconnaissance moléculaire, se fait donc sentir.

L'efficacité d'un procédé membranaire repose sur une haute sélectivité et sur un flux de transfert significatif. Pour remplir ce double objectif, la première étape est la mise au point de matériaux à structure hiérarchique de porosité contrôlée. Sur ce point, la chimie des matériaux apporte une contribution de premier plan, avec des solutions adaptées en particulier en terme de maîtrise de la porosité, alors que la chimie combinatoire doit apporter une contribution innovante. La deuxième étape a pour objet de mieux connaître les interactions fluide-matériau ainsi que les caractéristiques des transferts de matière ou de chaleur.

Les procédés de séparation membranaire regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de diverses forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique), c'est-à-dire utilisant un gradient de pression. Il existe 4 procédés membranaires à gradient de pression : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Ces procédés se distinguent par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent séparer et mettent en jeu des membranes possédant une structure poreuse tandis que les membranes d'osmose inverse sont des matériaux denses.

Ces procédés membranaires sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide, leur intérêt réside dans un ensemble d'avantages spécifiques :

- Elles permettent d'accéder à des seuils de séparation inaccessibles par d'autres technologies (rétention totale de bactéries, de virus, de molécules organiques ou d'ions minéraux) ;

- Les opérations d'extraction, de séparation ou de purification s'effectuent par voie purement physique, ce qui ne dégrade pas les produits traités (pas de changement de phase, température adaptée au produit, pas d'oxydation...);
- Elles sont parfaitement modulables (pas de taille critique pour les installations) et permettent de travailler dans des procédés en continu ;
- Elles fonctionnent en systèmes fermés réduisant ainsi les risques de contamination ;
- Elles ne nécessitent pas de recourir à des adjuvants de filtration.

1^{ère} PARTIE :
LES MEMBRANES

I- Notions générales sur les Membranes

I-1- Définitions : Une membrane permselective est une barrière matérielle (film polymère, céramique ou, rarement, métallique) qui permet certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare et qui en interdit d'autres ou, de façon moins restrictive, qui en favorise certains par rapport à d'autres sous l'action d'une force agissante.

Le terme « membrane permselective », souvent utilisé pour désigner les membranes en général, est à réserver pour les techniques d'électrodialyse et pervaporation.

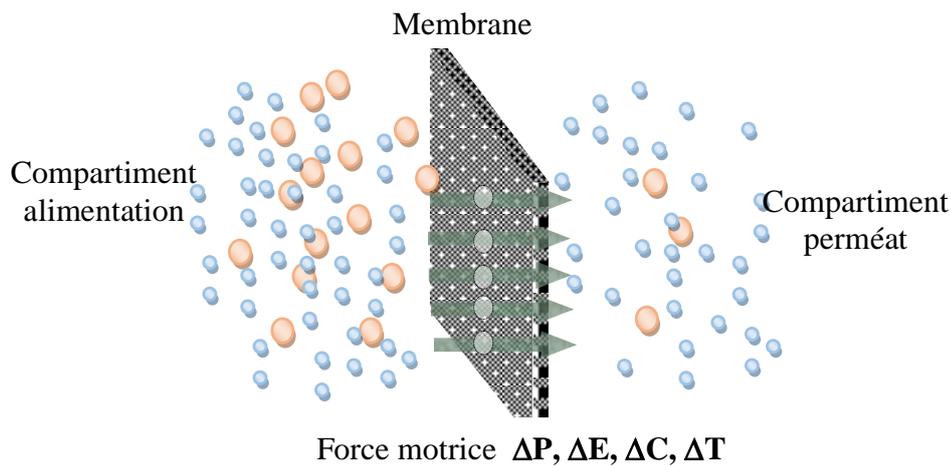
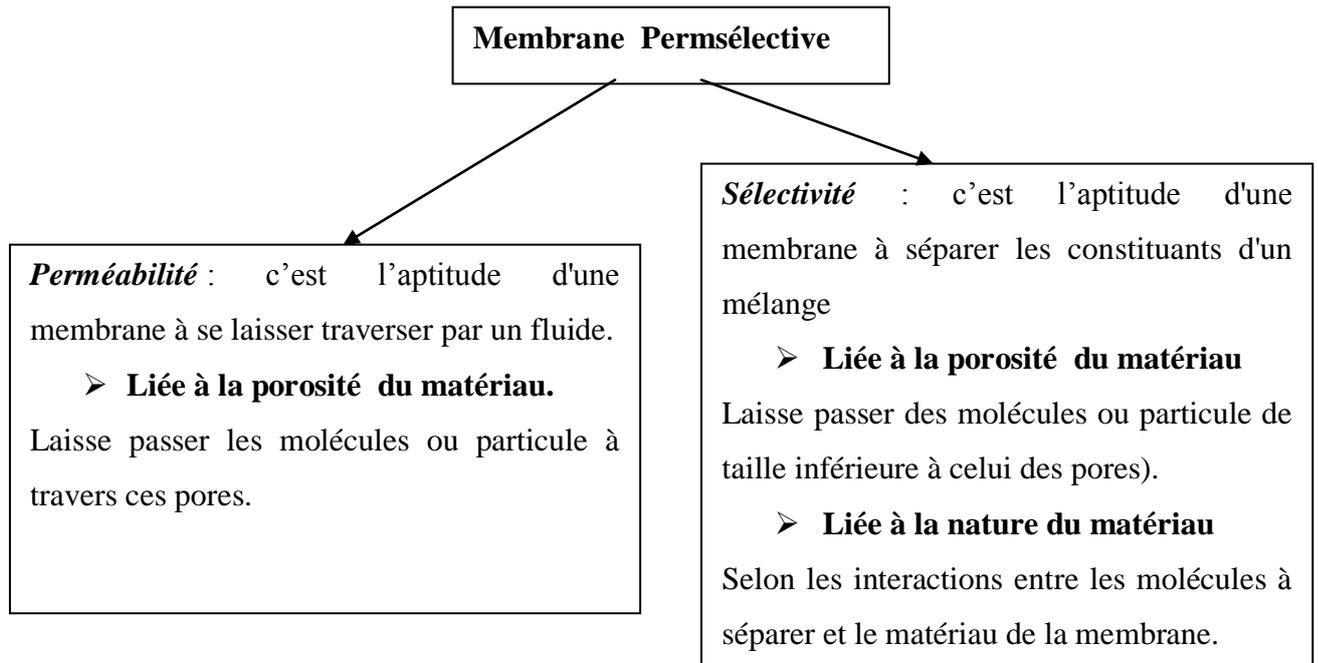


Figure 01 : Principe de séparation par membrane

Les forces de transfert peuvent être :

- **Un gradient de pression** : dans le cas de microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), osmose inverse (OI)
- **Un gradient de concentration** : dialyse, hémodialyse et membranes liquides,
- **Un gradient d'activité combinant pression et concentration** : pervaporation (PV),
- **Un gradient de potentiel électrique** : Electrodialyse (ED).

Les propriétés ciblées dans la séparation membranaire sont la perméabilité et la sélectivité qui dépendent beaucoup de la porosité des matériaux composant la membrane.



Sous l'action d'une force agissante, le passage ou l'arrêt des substances s'effectue d'après la possibilité de traversée par *convection*, par *migration* ou par *diffusion*.

La sélectivité de la membrane dépend de son aptitude à distinguer les substances par *effet stérique*, par *exclusion ionique* ou par *solubilisation préférentielle*.

Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions :

1. La dimension et la forme des entités à séparer;
2. La nature chimique;
3. L'état physique;
4. La charge électrique, etc.

I-2- Mécanismes de séparation :

Les mécanismes de séparation par membrane sont complexes, d'une manière simplifiée, deux principaux mécanismes gouvernent la séparation :

Un mécanisme physique : le tamisage (la rétention complète d'une substance donnée si sa taille est plus grande que la taille des pores de la membrane, ou une rétention partielle dans le cas contraire)

Un mécanisme chimique : basé sur les différentes interactions et affinités entre la substance et la membrane, le taux de séparation d'une substance dépend des caractéristiques de la membrane (porosité, charge, hydrophobicité), des caractéristiques de la substance (masse molaire ou taille, charge, hydrophobicité) et des conditions d'opération (pH, force ionique, pression, température).

I-3- Grandeurs caractéristiques des membranes :

Les grandeurs qui déterminent des caractéristiques des membranes sont :

I-3-1- La perméabilité :

La perméabilité d'une membrane caractérise son aptitude à se laisser traverser par un fluide (liquide ou gaz) au sein de son espace poreux. Elle est définie comme le flux molaire, volumique ou massique traversant une membrane pour 1 m² de surface membranaire, elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité de ses différents éléments (tortuosité). Dans le cas où le transport est dû, par exemple, à un gradient de pression partielle, l'unité de la perméabilité est en **mol. m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹**.

Autre définition : quantité de matière transmise à travers une surface par unité de temps, de pression et d'épaisseur.

La perméance: c'est le rapport du taux de transmission à la différence de pression du gaz entre les deux faces de l'éprouvette.

La notion de *tortuosité* permet de définir un paramètre géométrique pour quantifier l'accroissement du trajet parcouru par le fluide dans la membrane. Il s'agit du rapport entre la longueur du trajet moyen parcouru dans la membrane et le trajet direct le plus court entre les extrémités.

Il existe une formule semi empirique reliant la perméabilité et la porosité de la membrane. Cette relation est connue sous le nom de relation de Kozeny-Carman.

$$F = \frac{1}{K_z (\rho_s S)^2} \times \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (1)$$

Dans cette équation, ε est la porosité de la couche filtrante, S est la surface spécifique de la couche poreuse (en m².kg⁻¹), ρ_s la densité du squelette (kg.m⁻³). K_z est appelé le facteur de Kozeny qui tient compte de la tortuosité du matériau et il a été estimé par Carman à 5 pour la majeure partie des matériaux poreux.

Souvent, l'épaisseur exacte de la membrane est inconnue et **la perméance**, qui est défini comme le flux qui traverse la membrane par rapport à la force motrice (**mol m⁻²s⁻¹Pa⁻¹**) est plutôt utilisée.

I-3-2- La sélectivité :

La sélectivité d'une membrane est l'aptitude de cette membrane à séparer les constituants d'un mélange ; en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée

retenir .Pour deux espèces moléculaires à séparer, elle est définie comme le rapport entre les perméabilités individuelles pour les deux espèces.

Tableau 01 : Dimensions de différentes particules, molécules ou ions.

Espèces	Masse molaire M (g · mol ⁻¹)	Dimensions (nm)
Eau	18	0,2
Ions minéraux	10 à 100	0,2 à 0,4
Molécules organiques	30 à 500	0,2 à 0,8
Antibiotiques courants	300 à 1 000	0,6 à 1,2
Enzymes	10 ⁴ à 10 ⁵	2 à 5
Protéines et polysaccharides	10 ⁴ à 10 ⁶	2 à 10
Virus.....	30 à 300
Colloïdes.....	100 à 1 000
Émulsions d'huile	100 à 10 000
Bactéries	300 à 10 000
Levures et champignons.....	10 ³ à 10 000
Solides en suspension	10 ⁴ à 100 000

La sélectivité des membranes microporeuses, notamment celles d'ultrafiltration et de microfiltration, résulte d'un « effet tamis », c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir. Les molécules ou particules plus petites que les pores ne sont pas retenues : leur taux de rétention est nul.

Les dimensions de différentes particules, molécules ou ions, sont données dans le tableau précédent. Puisque la sélectivité est déterminée uniquement par les dimensions moléculaires du soluté et les dimensions de pore de la membrane, le taux de rejet devrait être indépendant de la pression appliquée, ce qui caractérise les membranes du type capillaire et les différencie des membranes du type diffusionnel.

Toutefois, certaines membranes du type capillaire ont des taux de rejet qui diminuent lorsque la pression appliquée augmente ce qui peut s'expliquer par une déformation élastique de la membrane avec augmentation du rayon de pore, ou bien pour une déformation des molécules de soluté qui peuvent alors passer à travers des pores plus petits.

I-3-3- Seuil de coupure (cut-off):

Correspond à la masse molaire des solutés retenus à 90% par cette membrane.

I-3-4-Taux de rétention des substances de référence :

Tels que NaCl en osmose inverse, MgSO₄, CaCl₂ ou sucrose en nano filtration, Dextran ou protéine en ultrafiltration, Microparticules calibrées en microfiltration. Il est important là encore, de connaître les conditions dans lesquelles ces taux de rétention sont mesurés (pression transmembranaire, débit d'écoulement tangentiel ou mode d'agitation et puissance d'agitation, température, concentration, taux de récupération).

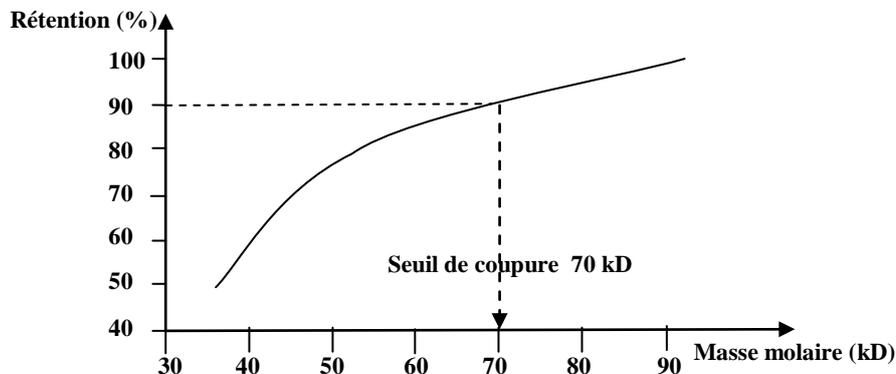


Figure 02 : Courbe de rétention en fonction de la masse molaire des molécules de références (1Dalton = 1gr/mol)

I-3-5- Propriétés chimiques, électriques et mécaniques :

D'autres propriétés interviennent également, dans le choix des membranes, les propriétés physico-chimiques et chimiques de surface (charge, caractère hydrophile-hydrophobe, composition chimique) qui permettent, dans une certaine mesure, de prédire les phénomènes de colmatage et les interactions entre les différents types de molécules à la surface de la membrane. De plus, elles peuvent avoir un rôle dans les mécanismes de transport.

A- Le caractère hydrophile/hydrophobe des membranes :

Le caractère hydrophile d'un matériau est un paramètre très important puisqu'il conditionne les interactions soluté-membrane et solvant-membrane. Dans de nombreuses applications, l'efficacité des membranes hydrophiles est supérieure à celle des membranes hydrophobes, ces dernières étant confrontées à un colmatage plus important dès lors que des molécules ou particules hydrophobes (protéines, colloïdes...), le caractère hydrophile/hydrophobe d'une membrane est déterminé en réalisant des mesures d'angle de contact ou en utilisant une balance de mesure d'ascension capillaire. Le liquide classiquement utilisé pour cela est de l'eau.

B- Resistance hydraulique d'une membrane (Rm) :

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \cdot \Delta P_m}{Q_p} \quad (2)$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire.

Pour les membranes avec des pores cylindriques et rectilignes, on peut obtenir la résistance d'une membrane à partir de la loi de Poiseuille :

$$R_m = \frac{8 \cdot \delta}{n_p \pi \cdot r_p^4} \quad (3)$$

Où

δ est l'épaisseur de la couche active de la membrane,

n_p est le nombre de pores par unité de surface

r_p est le rayon des pores.

La résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité.

I-4- Classification des membranes:

Les membranes peuvent être classées selon plusieurs critères tels que: la porosité, la nature du matériau, la morphologie, la géométrie et selon le mécanisme de séparation.

I-4-1- Classification selon la porosité:**A- Les membranes denses :**

On appelle membranes denses des membranes qui n'ont plus aucune porosité libre. Elles sont gonflées par le solvant mais celui-ci, fortement lié chimiquement au matériau membranaire, a perdu toutes ses propriétés de solvation ; le solvant traverse alors la membrane sans entraîner de soluté, utilisées généralement en osmose inverse.

Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. L'effet tamis devient donc négligeable.

Le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une

membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère.

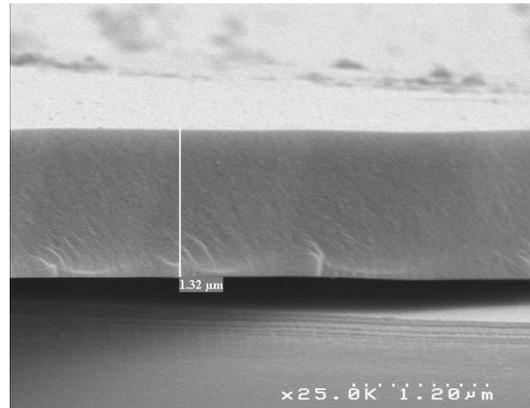


Figure 03 : Photo MEB d'une membrane céramique (dense) non poreuse

B- Membranes échangeuses d'ions :

Considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, une **membrane échangeuse d'ions** est une membrane comportant des **micropores**, caractérisée par la présence de **sites chargés**. Ce sont ces **groupements fixés ionisés** ou **ionisables** qui permettent à la membrane de distinguer les petites substances ioniques qui voudraient la traverser sous l'action d'une force motrice, comme un champ électrique, un gradient de concentration ou un gradient de pression.

C- Membranes poreuses :

Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0,01 à 1 micron. Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrée autour d'une seule valeur.

Selon la taille des pores on distingue :

1. **Les membranes microporeuses** : avec des tailles de pores < 2nm.
2. **Les membranes mésoporeuses** : avec des tailles de pores entre 2 et 50nm.
3. **Les membranes macroporeuses** : avec des tailles de pores > 50nm.
4. **Les membranes mixtes** : on trouve différents types de pores qui coexistent.
5. **Les membranes à porosité hiérarchique** : avec une porosité croissante.
6. **Les membranes à porosité régulière uniforme** (les zéolites) : des cristaux d'alumino-silicate formés d'un squelette microporeuse, dont les espaces vides connexes sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau. Les ions et les molécules d'eau sont mobiles au sein de la structure, ce qui permet d'une part des échanges ioniques,

d'autre part une déshydratation partielle réversible, et la possibilité de remplacer l'eau par une autre phase adsorbée.

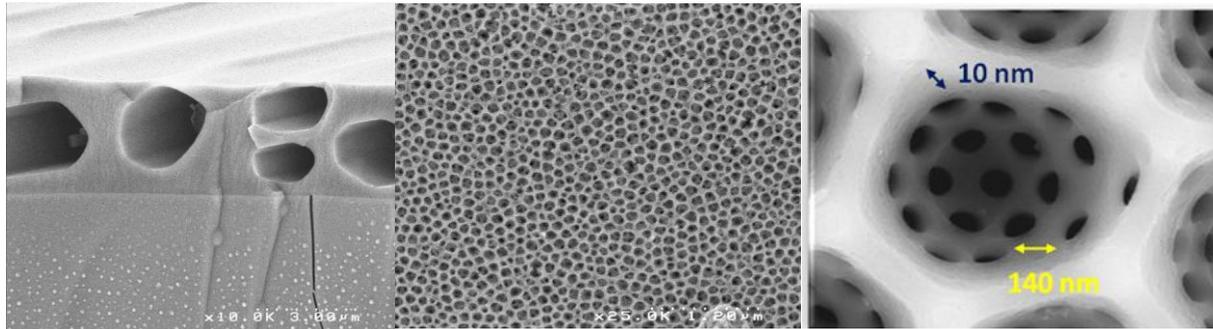


Figure 04: Structure de membranes : macroporeuse, mésoporeuse et à porosité hiérarchique (MEB)

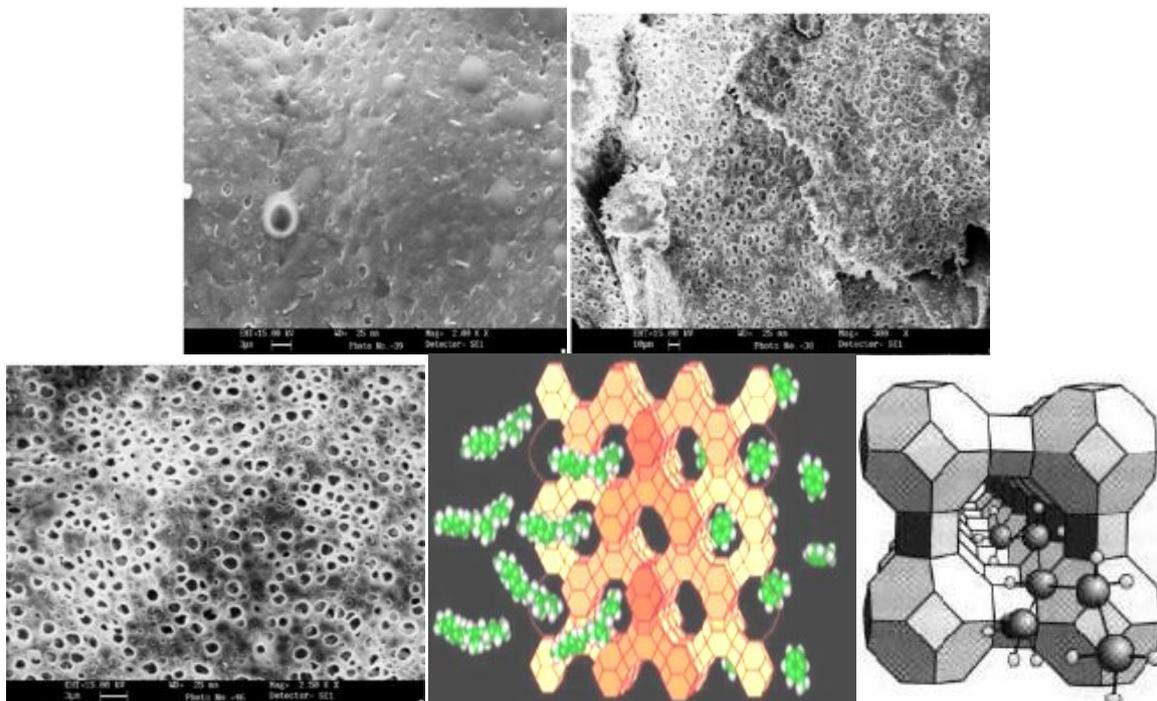


Figure 05 : Structure de membranes poreuses avec différents tailles de pores et des zéolites

I-4-2- Classification selon la morphologie:

A. **Les membranes isotropes (ou symétrique)**: Les membranes symétriques sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses

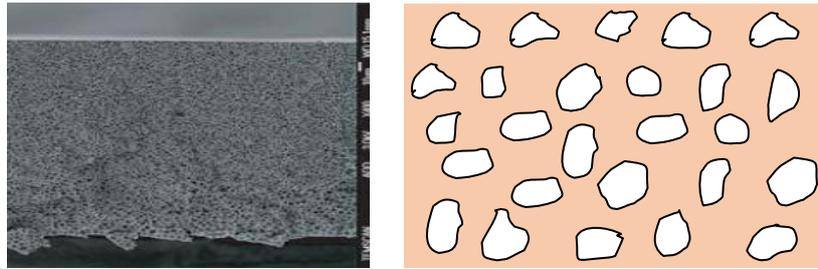


Figure 06 : Photo MEB et structure d'une membrane symétrique poreuse (isotrope)

B. **Les membranes anisotropes (ou asymétriques) :** ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. On distingue deux parties bien distinctes : la (ou les) peau(x) et la sous-couche poreuse.

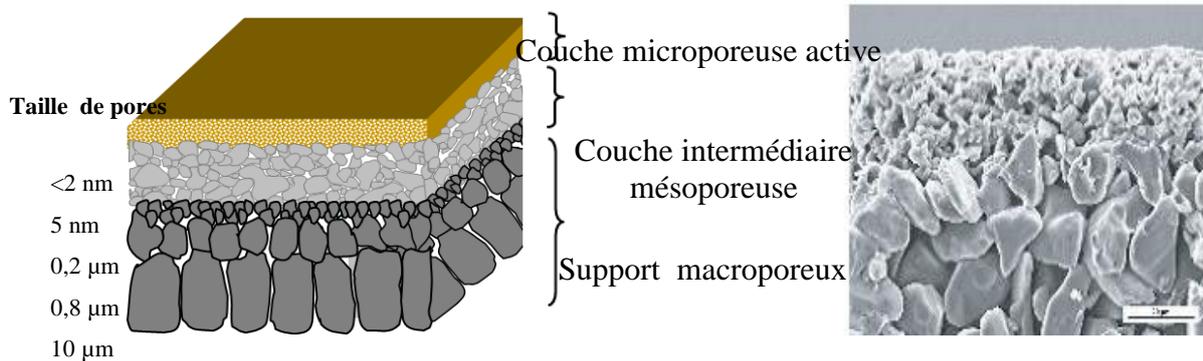


Figure07 : Structure et photo MEB d'une membrane céramique asymétrique

C. **Les Membranes composites :** sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective.

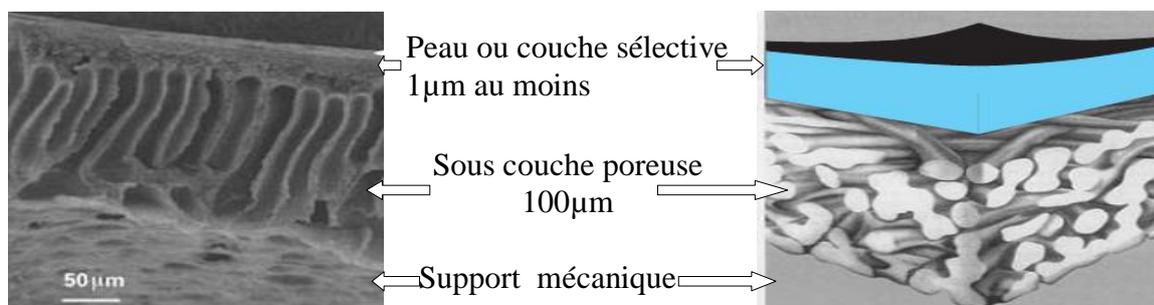


Figure 08 : Photo MEB et structure d'une membrane composite

Tableau 02: Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition

	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée, Sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée Adsorption des protéines faible Colmatage moindre	Sensible à la température, au pH Sensible au chlore Sensible au compactage Sensible aux microorganismes
Type polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique.	Grande sensibilité au chlore Faible perméabilité Phénomènes d'adsorption
Type polysulfone	Bonne stabilité thermique et au pH Résistance au chlore	Sensible au compactage Adsorptions
Matériaux acryliques	Bonne stabilité thermique et chimique Stockage à sec possible	Faible résistance mécanique Pores de diamètres assez élevés
Matériaux fluorés	Bonne stabilité thermique et chimique	Faible perméabilité Microfiltration uniquement
Membranes composites	Bonnes caractéristiques : perméabilité et sélectivité Stabilité de pH 2 à 11 Bonne tenue en température	

B. Membranes minérales:

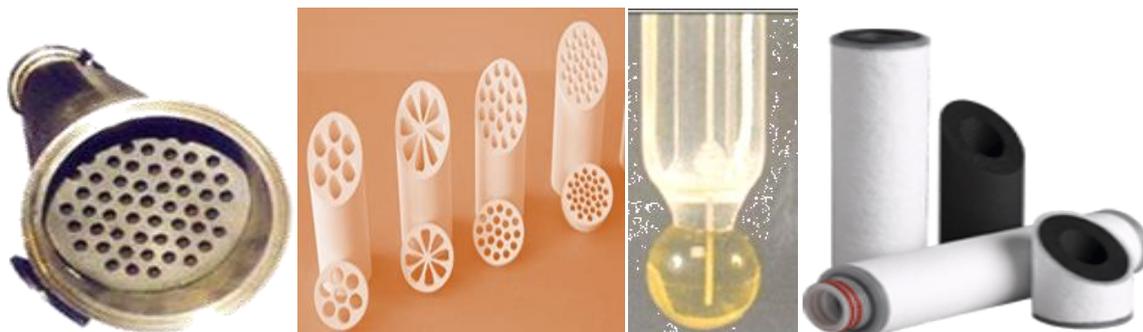
Les céramiques composent la majorité de membranes minérales, on trouve également du carbone poreux, des métaux ou du verre. Bien souvent, il s'agit de membranes composites où le matériau composant le support est différent de la couche active.

Tableau 03 : Avantages et inconvénients des membranes minérales

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Grande résistance thermique (>1000 °C) ➤ Grande résistance mécanique (10<P<100 bar) ➤ Grande résistance chimique (tout pH, solvants organiques, fluides agressifs) ➤ Longue durée de vie 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uniquement sous formes plane/tubulaire (rigidité) ➤ Faibles tailles de pore non disponibles ➤ Il existe seulement des membranes de MF et UF (pas d'UF et OI) ➤ Fragiles et facilement cassantes ➤ Coût jusqu'à 100 fois supérieur

Tableau 04 : Matériaux minéraux formant les membranes minérales

Membrane	Support	Diamètre de pore moyen (nm)	Géométrie de la membrane
Ni, Au		> 500	Tubulaire
Ag, Pt, Ag/Pd		0	Tubulaire
ZrO ₂	C	4	Tubulaire
ZrO ₂	C	4 à 14	Tubulaire
ZrO ₂	Métal	dynamique	Tubulaire
ZrO ₂	Al ₂ O ₃	10	Tubulaire
SiC	SiC	150 à 8 000	Tubulaire
SiO ₂ (verre)		4 à 120	Capillaire
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	4 à 5 000	Tubulaire / multicanaux
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	200 à 1 000	Tubulaire
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	200 à 5 000	Tubulaire
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	200	Tubulaire
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	25 à 200	Tubulaire

*Figure 11: Matériaux minéraux (métallique, céramique, en verre et en charbon)***Tableau 05** : Comparaison entre les matériaux organique et minéral

Matériau	Organique	Minéral
Avantages	Grande variété de taille de pore (MF, UF, NF, OI) Grande variété de géométrie (plan, tube, spiralée, fibre creuse) et Faible coût	Stabilité thermique ($T > 300\text{ °C}$) Stabilité chimique (acide / base, oxydants) Résistance aux solvants
Inconvénients	Faible stabilité thermique ($T < 100\text{ °C}$) Faible stabilité chimique (pH extrêmes, oxydants) Faible résistance aux solvants	Coût (facteur 10 par rapport aux membranes organiques) N'existe pas de faibles tailles de pore (NF, OI)

C. **Membranes hybrides** : Les matériaux hybrides organiques-inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable

I-4-4- Classification selon la géométrie des membranes:

Les membranes se trouvent dans l'une des trois configurations : plane, tubulaire et en fibres creuses.



Figure12 : Structure des membranes : plane, tubulaire et en fibre creuse

A- Membranes planes :

Les membranes planes minérales sont entièrement fabriquées avec des composés minéraux, mais les différentes couches précédemment décrites existent. Les couches des polymères peuvent être constituées d'un même matériau (membrane préparée par inversion de phase) ou non (membrane composite).

B- Membranes tubulaires :

Ils ont une géométrie cylindrique avec un diamètre interne supérieur au centimètre. Les membranes dont le diamètre est compris entre 3 mm et 10 mm sont appelées membranes capillaires. Il s'agit généralement de membranes minérales bien que des membranes organiques existent.

C- Membranes en fibres creuses :

Les membranes en fibres creuses sont uniquement fabriquées en matériau organique. Les membranes fibres creuses sont des membranes avec un diamètre inférieur à 0.1 μm . Par conséquent les risques d'obstruction sont très élevés

I-4-5- Classification selon le mécanisme de séparation:

Les membranes peuvent être classées selon la technique de filtration membranaire utilisée, on trouve :

A- Les membranes de microfiltration : Elles sont utilisées pour la rétention des particules entre 10 μm et 0,2 μm avec des pressions comprises entre 0,3 et 3 bars (Levure, bactérie, poussière, pigment de peinture, particule de charbon, farine, cellules rouges du sang, ...).

B- Les membranes d'ultrafiltration : Elles sont utilisées pour la rétention des macromolécules entre 500 et 500 000 daltons (1 nm et 0.1 μm) sous de pressions de 1 à 5 bars (Protéines, macromolécules).

C- Les membranes de Nanofiltration : Elles sont utilisées pour la rétention des molécules entre 200 et 500 daltons sous de pressions de 3 à 10 bars (Virus, colloïdes).

D- Les membranes d'osmose inverse : Elles sont utilisées pour la rétention des molécules d'une masse inférieure à 200 Daltons sous des pressions de 10 à 100 bars (Sels, ions métalliques).

II-Procédés de fabrication des membranes

II-1- Porosité des membranes :

II-1-1- Origines de la porosité :

La présence de porosité dans un matériau peut avoir plusieurs origines possibles. Il existe différentes voies de synthèse permettant l'élaboration d'un réseau poreux au sein d'un matériau :

- *La porosité peut être inhérente* à la structure cristalline du matériau. Les pores intracristallins sont généralement de dimensions moléculaires et le réseau poreux est régulier et ordonné, comme dans le cas des zéolites.
- *Les pores peuvent être formés* par un regroupement de petites particules lors de la restructuration du matériau. La structure poreuse finale dépend principalement de l'arrangement initial des agrégats et de leurs tailles. Ce procédé est dit "constitutif" (IUPAC).
- *Le réseau poreux d'un matériau peut être révélé* par élimination (ou retrait) d'une certaine partie de la structure initiale, introduite dans le matériau lors de la synthèse, c'est le procédé "soustractif" (IUPAC). Certains éléments sont alors retirés sélectivement du matériau pour créer la porosité. Le retrait de radicaux, particules ou d'une phase porogène peut être induit par décomposition, gravure chimique, traitement thermique, traitement UV (Ultra-Violet) ou faisceau d'électrons (e-beam).

II-1-2- Définition de la porosité :

Selon les recommandations de l'IUPAC pour la caractérisation des solides poreux, les matériaux poreux présentent des cavités et/ou des canaux, appelés pores. *La porosité* est définie comme étant la fraction f_P du volume total du matériau constitué par les pores et détectée par la méthode utilisée.

$$f_P = V_P / V \quad (4)$$

avec V_P , le volume de pores et V , le volume total du matériau. Cette valeur de porosité obtenue dépend de la méthode utilisée pour déterminer le volume V . Elle dépend surtout, comme nous le verrons en détail plus loin, de la méthode de caractérisation employée pour mesurer le volume de pores V_P . La porosité est constituée par des pores fermés et/ou ouverts.

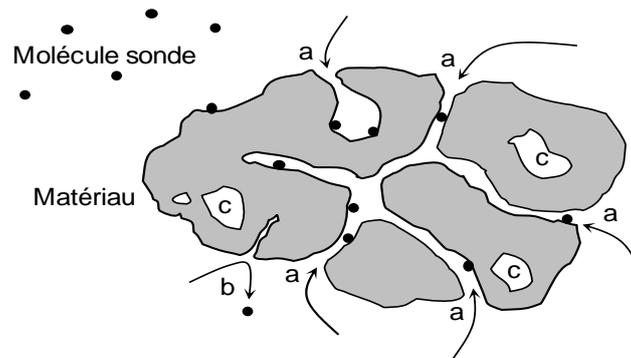


Figure 13 : Schéma d'adsorption d'une molécule sonde sur un grain poreux : contenant des pores ouverts (a), latents (b) et fermés (c).

- Les pores débouchant à la surface du matériau sont dit *ouverts* (a) et sont accessibles par la molécule sonde utilisée lors de la caractérisation. Cette fraction de porosité peut être mesurée par des méthodes basées sur l'adsorption de gaz ou de fluide. A noter que les pores de dimensions inférieures à la molécule sonde seront donc inaccessibles et ne pourront pas être mesurés par ces méthodes. Ces pores inaccessibles bien qu'étant ouverts, ne seront pas inclus dans une mesure de porosité ouverte, on les appelle *pores latents* (b).
- Les pores non accessibles par la molécule sonde depuis la surface du matériau, sont dit *fermés* (c). Des méthodes basées sur la diffusion ou la diffraction d'un rayonnement seront alors employées pour accéder à cette valeur de fraction de pores.

La taille de la molécule sonde, ainsi que la méthode de caractérisation utilisée vont donc influencer les valeurs de porosités ouverte et fermée d'un matériau.

- On peut ajouter la notion de *surface spécifique* d'un solide, qui est définie comme étant l'aire de surface accessible du solide par unité de masse de matériau. Cette valeur mesurée dépend également de la méthode de caractérisation et de la taille de la molécule sonde utilisée. L'insertion de porosité dans un matériau entraîne donc une augmentation sa surface spécifique.

II-1-3- Taille de pores et classification :

Les matériaux poreux peuvent être classés suivant la taille de leurs pores, nous discuterons donc de cette notion, ainsi que de la distribution en taille de pores.

La distance entre deux cloisons opposées d'un pore, définit sa taille. Mais comme nous le verrons plus loin, les formes de pores sont irrégulières et nombreuses, entraînant une large gamme de définitions de la taille des pores. Une classification des pores suivant leur taille a été mise en place et est recommandée par l'IUPAC. Les pores de taille inférieure à 2 nm sont appelés micropores, ceux de taille comprise entre 2 nm et 50 nm sont des mésopores, enfin

ceux dont la taille est supérieure à 50 nm se nomment macropores. On peut séparer les micropores en ultra-micropores, dont la taille maximale (0,7 nm) correspond à l'épaisseur d'une double couche de N₂ adsorbée en surface, et en super-micropores de tailles supérieures à 0,7 nm.

Tableau 06 : Classification des matériaux poreux selon leur taille d'après l'IUPAC.

	Microporosité		Mésoporosité	Macroporosité
Taille des pores	< 2 nm		2 à 50 nm	> 50 nm
	Ultra-Micropores	Super-Micropores		
	< 0,7 nm	> 0,7 nm		

Cette définition de taille est directement reliée à la méthode de caractérisation utilisée pour la mesure de la taille des pores et basée sur différents phénomènes d'adsorption physique d'un gaz dans des pores de différentes tailles. Il faut noter que les pores d'un même matériau sont généralement de tailles différentes et sont présent sous forme de distribution de taille (en anglais, Pore Size Distribution : PSD). Il faut rappeler que la taille des pores mesurée dépend de la molécule sonde utilisée. La distribution en taille de pores est représentée par dS_p/dr_p ou dV_p/dr_p en fonction de r_p (rayon de pore), avec S_p , la surface des pores et V_p , leur volume. Le rayon de pore hydraulique moyen peut également être défini comme :

$$r_H = V_p / S_p \quad (5)$$

avec V_p , le volume de pore déterminé à la saturation de la porosité et S_p , la surface spécifique déterminée par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET). Le paramètre r_H est relié à la largeur moyenne des pores ω par la relation :

$$\omega = 2 \cdot \eta \cdot r_H \quad (6)$$

avec η , le facteur de taille de pores qui dépend du type et de la structure du volume libre créé. Ainsi $\eta = 1$ pour un volume libre de type fente, $\eta = 1,4$ pour un volume créé par un assemblage compact aléatoire de sphères, $\eta = 2$ pour un volume de type cylindrique et enfin $\eta = 3$ pour un volume de type sphérique.

II-2-Contrôle de la porosité :

Les propriétés ciblées dans la séparation membranaire sont la perméabilité et la sélectivité qui dépendent beaucoup de la porosité des matériaux composant la membrane ; Donc on est amené à maîtriser les techniques de contrôle et de caractérisation du réseau poreux.

II-2- 1- Techniques de contrôle de la porosité :

1. **Irradiations** : Perforation radiochimique (voir préparation des membranes).
2. **Séchage hypercritique** : qui consiste à éliminer les forces de tension capillaire soit en opérant à température supérieure à la température critique du solvant, soit en utilisant la technique de cryodessiccation sous vide à des températures très basses. Le principe du séchage supercritique consiste à faire subir au liquide une variation de température et de pression l'amenant dans le domaine du fluide supercritique et ensuite à contourner le point critique pour transformer le fluide supercritique en vapeur. La charpente solide ne subit que très peu de modifications et le produit obtenu, très poreux et très aéré appelé aérogel.

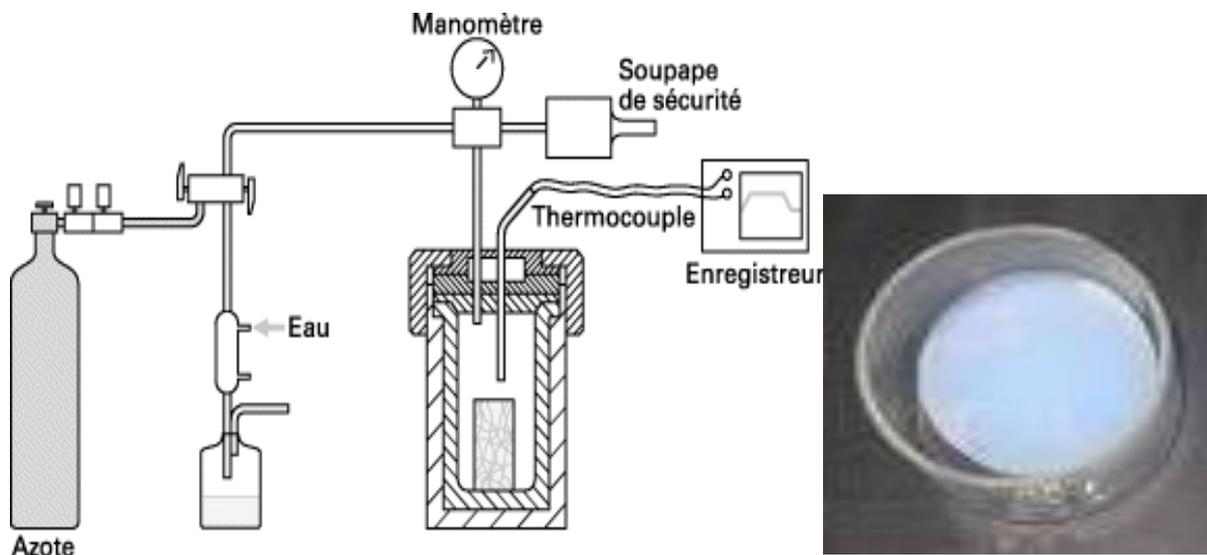


Figure 14 : Montage pour l'élaboration d'un Aérogels par séchage hypercritique

3. Ajout d'additifs : L'ajout d'agents porogènes (qui génèrent la porosité) tels que :

- Les groupements ou molécules dégradables thermiquement.
- Les éléments tensioactifs,

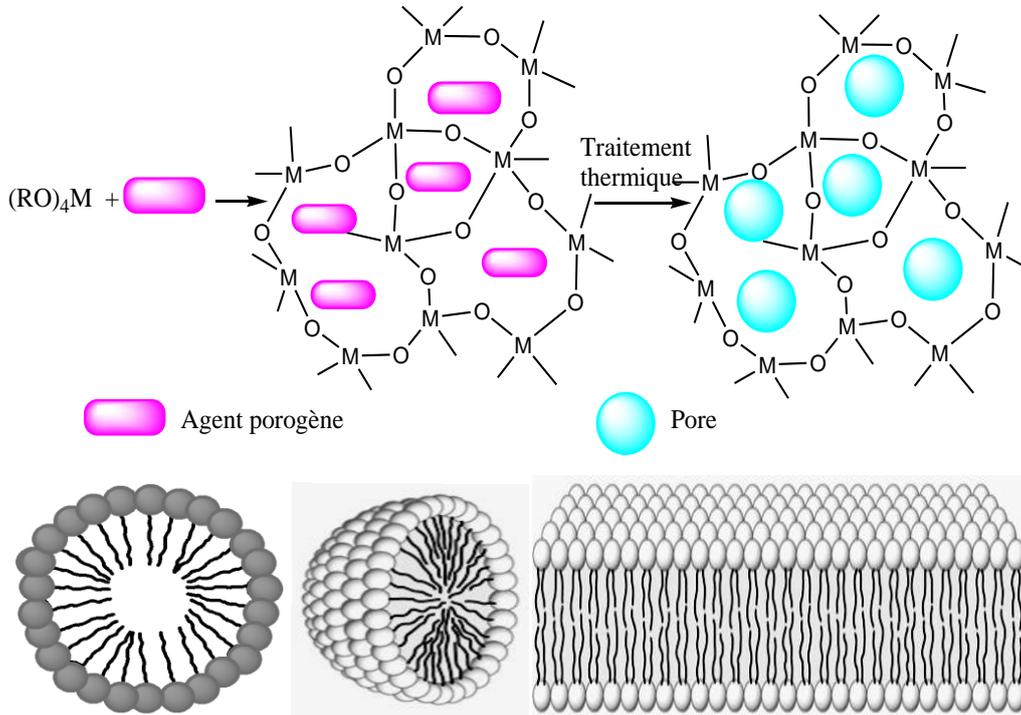


Figure 15 : Formation de la porosité par ajout d'agents porogène composés hybrides ou de tensioactifs (micelles)

II- 3- Dépôt des couches minces :

Différentes techniques sont utilisées pour la préparation des couches minces : soit par voie sèche 'en utilisant des précurseurs seuls' soit en utilisant des mélanges solvant –soluté « voie humide », la majorité des techniques utilisent la voie humide qui est plus adéquate.

II- 3-1- Le Drop-casting : Cette technique est extrêmement simple, une goutte d'un mélange (solvant-polymère) est déposée sur un support plat, avec l'évaporation du solvant on obtient des surfaces de faible épaisseur qui ne sont pas homogènes.

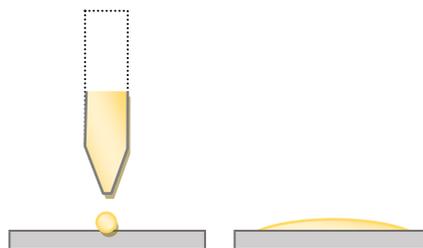


Figure 16 : La technique du Drop-casting

II- 3-2- Le Dip-coating et le Spin-coating :

Au laboratoire, les techniques les plus utilisés pour former des films minces sur des supports plats sont : le trempage ou (*dip-coating*) et la centrifugation ou (*spin-coating*). Lors du dépôt sur un substrat par chacune de ces techniques, l'évaporation du solvant est un élément important. En effet juste après le dépôt et avant le traitement thermique une grande partie du solvant s'évapore. L'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs.

Une autre modification de la technique (*dip-coating*) se fait sur des supports tubulaires, c'est l'engobage « slip-casting ».

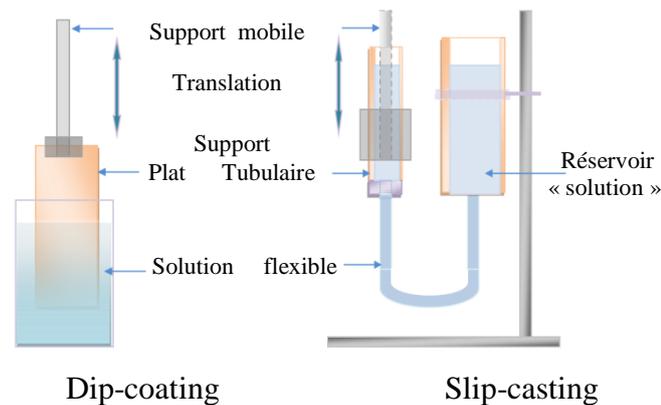


Figure 17 : Les techniques du Dip-coating et Slip -casting

Dans le cas du dip coating, la vitesse de déplacement lors du détrempeage est un facteur limitant l'épaisseur de la couche déposée. La diminution de la vitesse de tirage contribue à la diminution de l'épaisseur de la couche déposée.

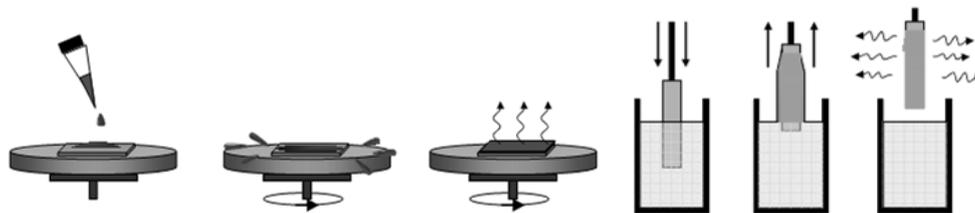
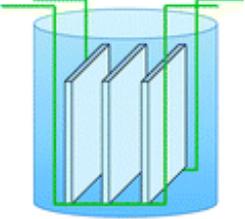
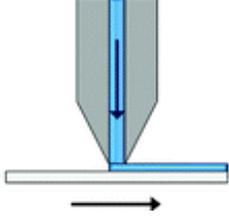
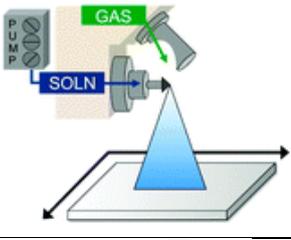
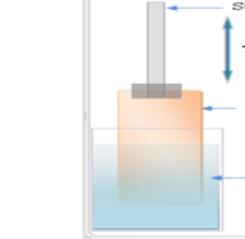
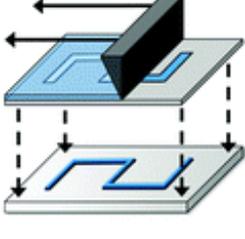
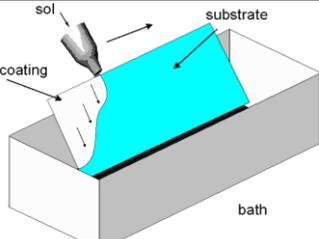
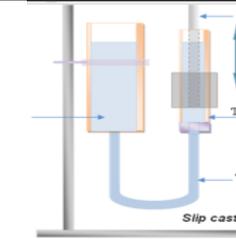
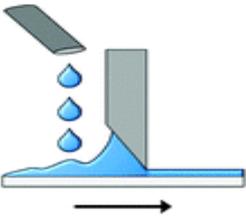
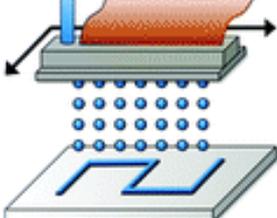
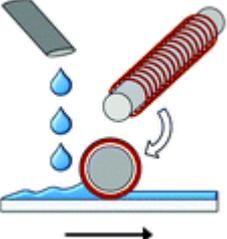
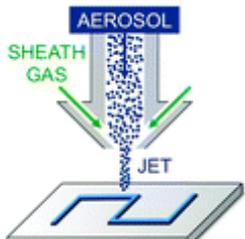


Figure 18 : Schéma de principe de la centrifugation (Gauche) et du trempage (droite) pour la préparation de film mince.

Dans le cas du Spin coating : Le polymère est dissous dans un solvant, si possible de viscosité assez forte et de faible tension de vapeur (T_{eb} élevée), puis déposé sur (le support circulaire) une tournette. La tournette (spin-coater) est accélérée puis maintenue à une vitesse de rotation qui dépend du solvant utilisé, et de l'épaisseur de polymère que l'on veut obtenir, un film plus homogène est formé sur l'électrode tournante. La méthode permet une grande reproductibilité et favorise la cristallisation.

Le tableau ci-dessous regroupe les techniques de revêtements (dépôts de couches minces) les plus utilisés :

Tableau 07 : les techniques de revêtements (dépôts de couches minces) les plus utilisés

Technique	Schéma	Technique	Schéma
Dépôt chimique Electrochimique		Coulage par fonte	
Spine-coating Tournette		Spray-coating Pulvérisation	
Dip-coating Trempage immersion		Sérigraphie	
Flow-coating Aspersion		Slip-casting Engobage	
Raclage par lame		Impression à jet d'encre	
Raclage par tige		Jet d'aérosol	

II-4- Fabrication des membranes:

II-4-1- Inversion de phase :

La fabrication de membranes par inversion de phase est la principale méthode industrielle. Elle permet de fabriquer des membranes organiques et ne s'applique qu'aux polymères solubles dans au moins un solvant.

A- Principe :

Après dissolution du polymère dans un bon solvant, le collodion (solution homogène de polymère) est mis en forme par coulage sur un support, pour la formation de membranes planes, ou par extrusion au travers d'une filière, pour la formation de fibres creuses.

L'inversion de phase est ensuite déclenchée en changeant l'état thermodynamique du collodion : soit en changeant la température, soit en mettant le collodion en présence de non-solvant. Une séparation de phase se produit conduisant à la formation de deux phases. Une phase riche en polymère qui donnera, après solidification, la membrane, et une phase pauvre en polymère qui donnera les pores.

Il est possible d'obtenir toute la gamme de taille de pores à l'aide de cette technique (de la MF à l'OI).

Les caractéristiques finales (épaisseur, porosité, taille des pores, structure interne) de la membrane dépendent d'un grand nombre de paramètres :

- Choix du ternaire solvant / polymère / non-solvant ;
- Composition du collodion initial ;
- Ajout de porogènes (PVP, PEG, LiCl...) ;
- Méthode déclenchant l'inversion de phase ;
- Conditions opératoires (température, vitesse de filage, coulage, diamètre/épaisseur du collodion...).

Deux méthodes sont utilisées pour déclencher l'inversion de phase.

- Inversion de phase par changement de température à composition constante
- Inversion de phase par changement de composition

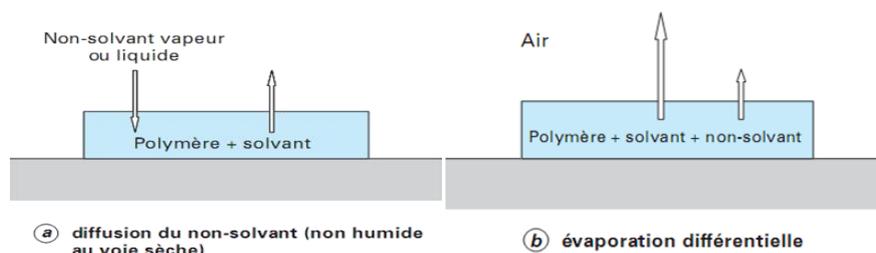


Figure 19 : Types de déclenchement de l'inversion de phase.

Le changement de concentration a lieu par diffusion du non-solvant dans le collodion et du solvant dans le non-solvant, tandis que le changement de composition a lieu par évaporation différentielle : le solvant, plus volatil, s'évapore plus rapidement que le non-solvant.

B- Fabrication des membranes planes et fibres creuses:

On utilise la technique d'inversion de phase pour la fabrication des membranes planes et en fibres creuses.

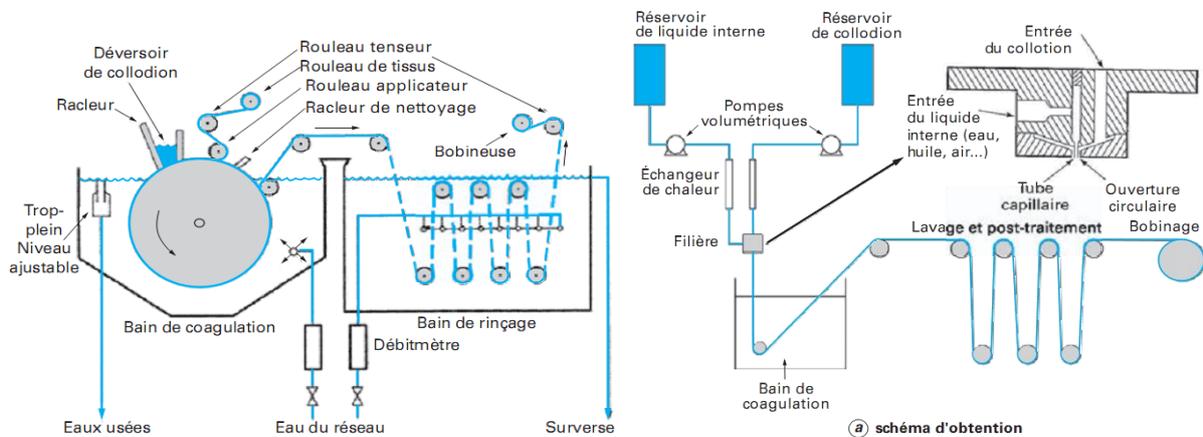


Figure20 : Fabrication des membranes planes et fibres creuses par inversion de phase

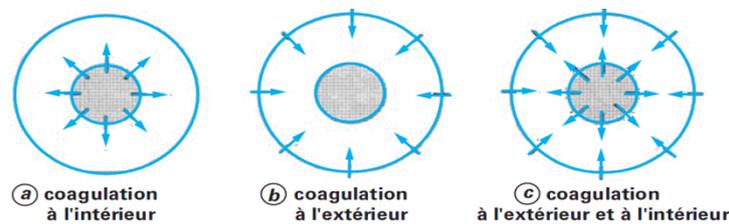


Figure21 : Formation des fibres creuses à peaux internes, externes et double peau

II-4-2- Perforation radiochimique :

Les particules chargées émises avec grande vitesse suivent une trajectoire rectiligne lors de leur passage au travers de la membrane et provoquent la rupture des chaînes de polymères qui sont éliminées par dissolution (révélation chimique).

L'espace libéré définit alors un pore droit de diamètre bien défini.

- La durée d'exposition détermine le nombre de pores (10^6 et 10^8 pores/cm²).
- Le temps de séjour dans les bains de révélation impose le diamètre des pores.
- Ces membranes sont presque isopore.

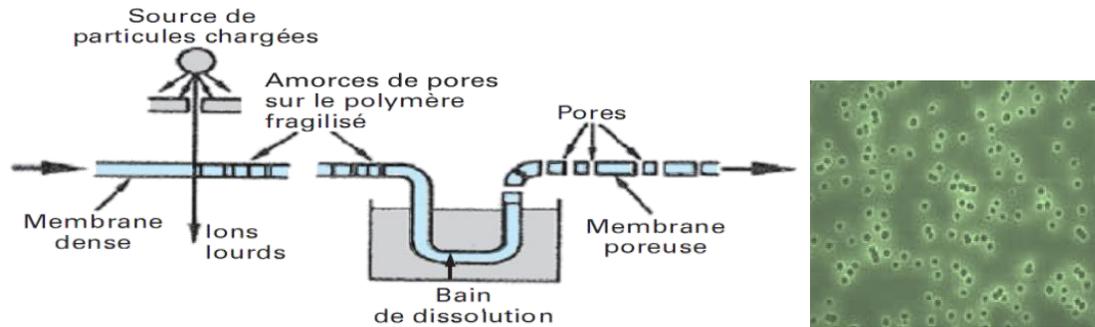


Figure 22 : Membrane isopore de Millipore ($3 \mu\text{m}$) élaborée par perforation radiochimique

II-4-3- Étirage de film de polymère :

Cette technique utilise des polymères semi-cristallins tels que les : polyéthylène (PE), polypropylène (PP) ou polytétrafluoroéthylène (PTFE). en deux étapes :

1- Extruder à grande vitesse, un film dense de polymère à une température proche de son point de fusion. Cette extrusion rapide permet d'orienter les cristallites du polymère et de produire ainsi un film de polymère orienté.

2- Dans un second temps, après refroidissement et recuisson, le film de polymère est étiré (jusqu'à 300 %) dans une direction perpendiculaire à la direction de l'extrusion. Lors de cet étirement, les zones amorphes de plus faible résistance mécanique sont étirées puis rompues tandis que les zones cristallines restent intactes.

Cette technique permet de produire des membranes de microfiltration et de haute ultrafiltration particulièrement poreuses avec des pores $> 0,03 \mu\text{m}$.

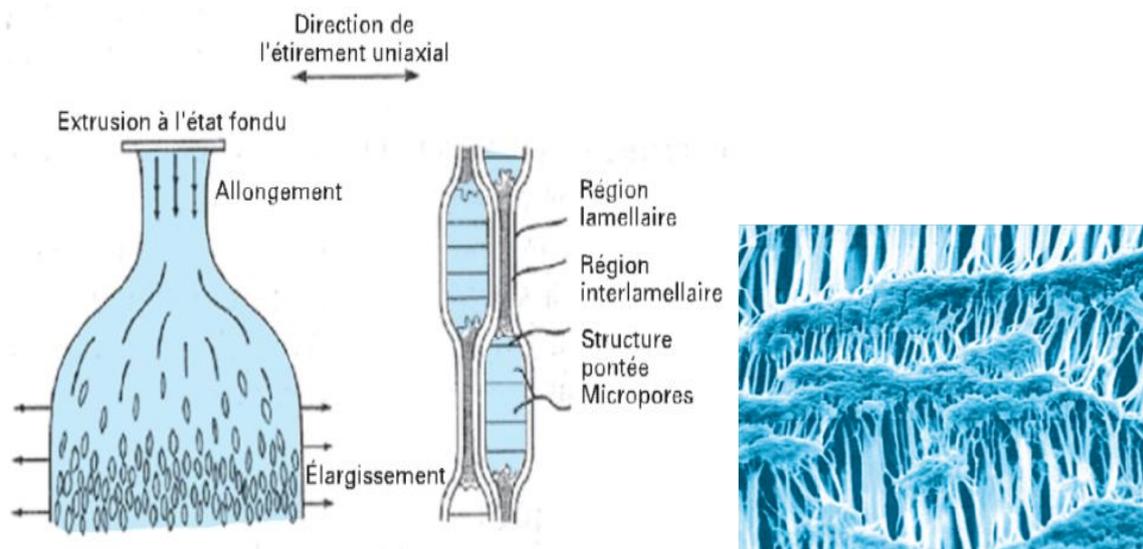


Figure 23: Production de membrane par étirage

II-4-4- Polymérisation interfaciale :

Cette technique, permet de synthétiser la couche active des membranes organiques composites utilisées en OI et NF.

La technique consiste à réaliser une condensation à une interface située à la surface d'un support poreux. Pour cela, deux monomères d'hydrophilie différente (typiquement une polyamine et un dichlorure d'acide) sont dissous dans deux solvants immiscibles (eau/solvant organique). Le support poreux initial est imprégné d'une première solution puis mis en contact avec la deuxième solution. La polycondensation se produit à l'interface entre les deux liquides et une fine couche de polymère réticulé est obtenue.

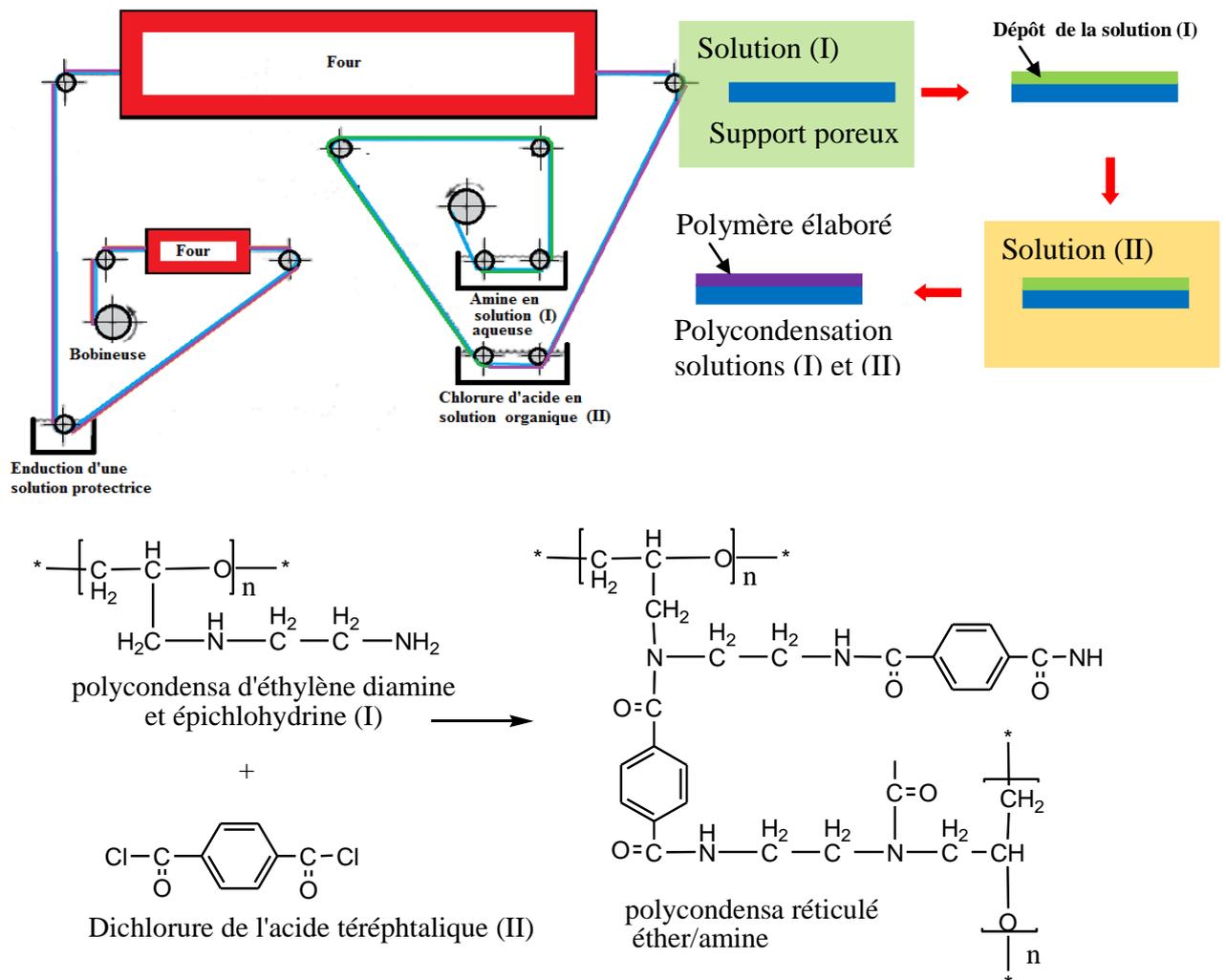


Figure24: Procédé et étapes de Polymérisation interfaciale

II-5-5- Frittage :

Cette méthode est bien adaptée aux minéraux (carbone, oxyde métallique, métaux, verre...) et aux polymères peu solubles (PTFE, PE, PP...). Il s'agit de mettre en forme les particules puis de les agglomérer sous l'effet de la pression et de la chaleur.

Sous l'effet de la pression, les points de contact entre les particules subissent une déformation plastique et sont soudés par diffusion locale des atomes ou molécules. La taille des pores des membranes obtenues dépend, notamment, de la taille des particules initiales et de la

distribution de taille des particules. Cette technique permet d'obtenir des pores intergranulaires dont les ouvertures sont comprises entre 0,01 μm et 10 μm .

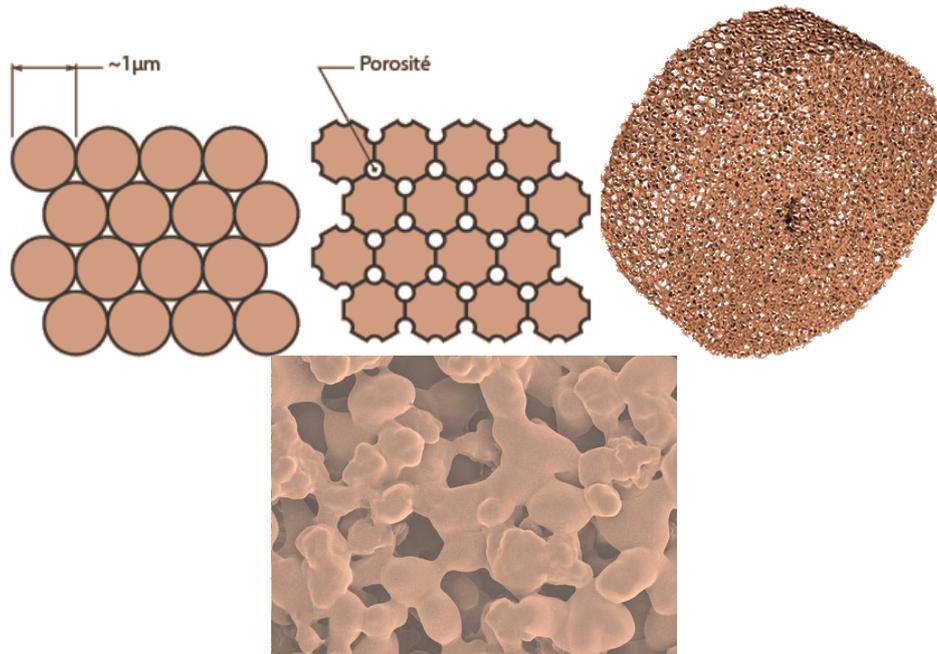


Figure 25 : Procédé de fabrication par frittage

II-4-6- Méthode sol-gel :

La méthode sol-gel permet d'obtenir des membranes céramiques ayant des tailles de pores plus petites que la méthode précédente. Des tailles de l'ordre du nanomètre et plus sont obtenues. Le principe du procédé sol-gel, repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane. La réactivité de l'alcoxyde dépend du groupement alkyle et de la nature du métal (ou métalloïde) utilisé.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures<) en solution aqueuse. Cette voie est privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie permet de contrôler de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation des liaisons selon les réactions.

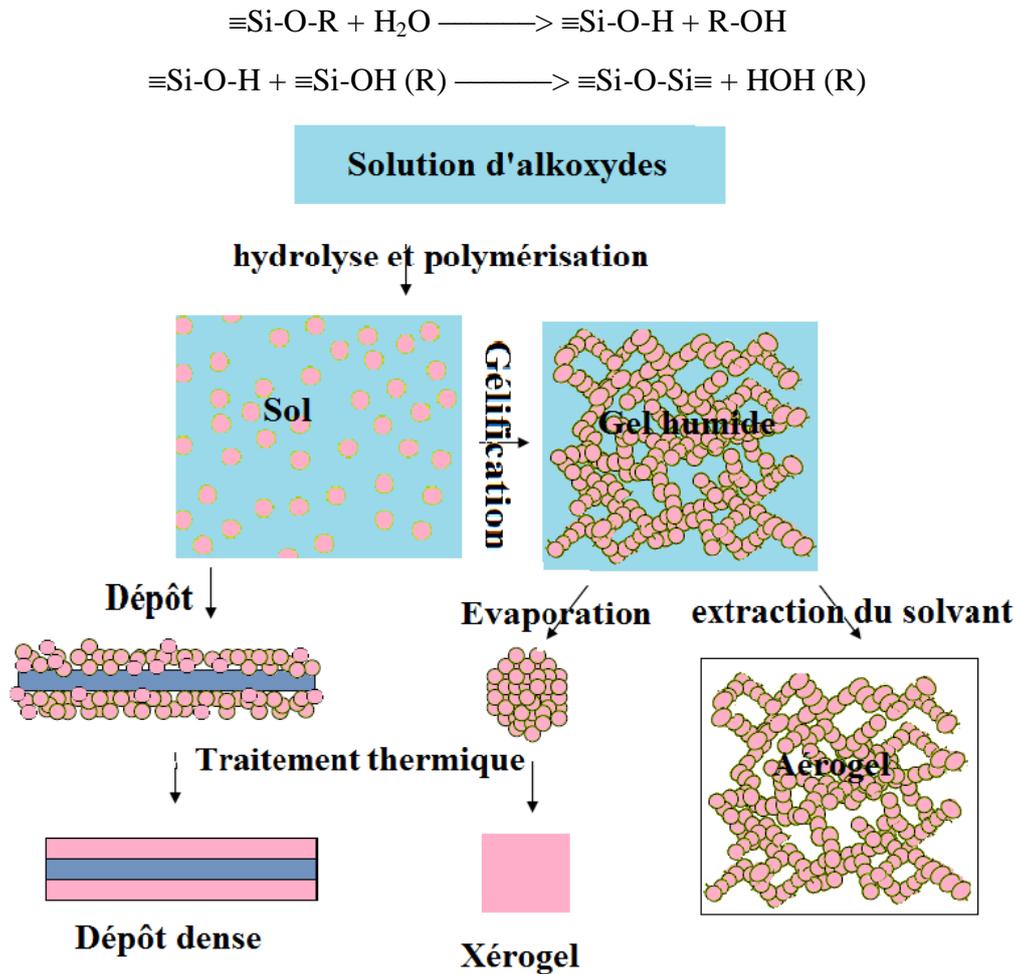


Figure 26: Schéma temporel de la synthèse sol-gel inorganique

II-5- Modules membranaires :

Les membranes sont assemblées sous forme de modules regroupant généralement plusieurs membranes. Actuellement, quatre principaux types de module sont commercialisés : il s'agit des modules plans, spiralés, tubulaires et en fibres creuses.

II-5-1- Module plan :

Les modules plans sont constitués de membranes planes assemblées dans un agencement de type filtre-presse. L'alimentation en fluide à traiter se fait au niveau de l'espaceur de l'alimentation. Le perméat traverse la membrane et est récolté dans l'espaceur perméat, tandis que le rétentat ressort au niveau de l'espaceur d'alimentation. Les membranes utilisées sont généralement des membranes organiques supportées. Des joints assurent l'étanchéité entre les différents compartiments. L'assemblage de ces systèmes élémentaires permet d'ajuster facilement la surface membranaire. L'épaisseur de l'espaceur d'alimentation constitue un paramètre important de ce type de système. La largeur de l'espace séparant les deux membranes côté alimentation, est choisie en considérant différents critères :

- Présence de particules dans l'alimentation / nécessité d'une préfiltration ;
- Volume mort du module / compacité ;
- Coût de fonctionnement / coût énergétique du pompage.

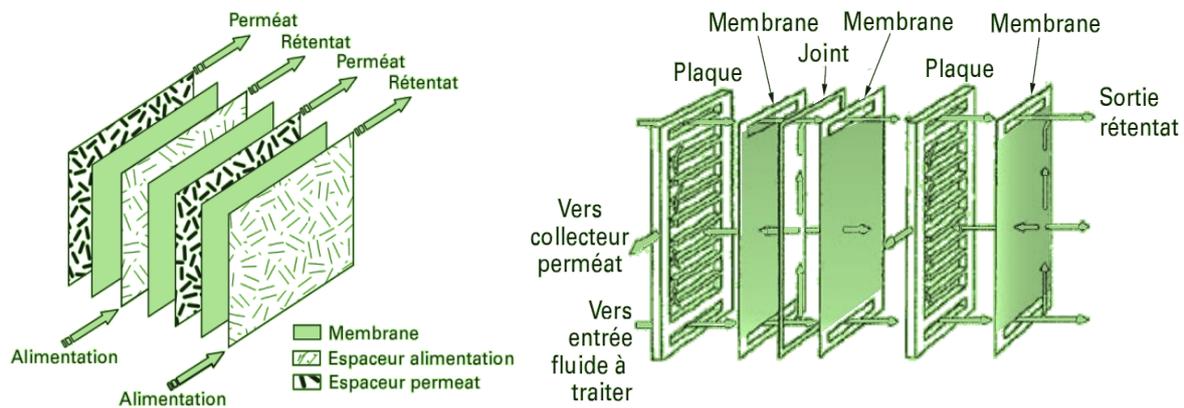


Figure 27: Module plan et schéma de circulation des fluides et de montage

Tableau 08: Avantages et Inconvénients des modules plans

Avantages	Inconvénients
Système modulaire aisément modifiable par l'utilisateur ;	Compacité très faible de l'ordre de 100 à 400 m ² /m ³ ;
Changement facile des membranes après utilisation ou pour tester différentes membranes ;	Investissement relativement élevé ;
Prétraitement simplifié du fluide ; peut accepter des particules de l'ordre de 0,1 mm ;	Coût énergétique pouvant être important.
système adapté aux faibles surfaces de filtration.	

II-5-2- Module spiralé :

Les modules spiralés sont constitués de plusieurs assemblages élémentaires enroulés en spirale. Comme pour les modules plans, les assemblages élémentaires comprennent un espaceur d'alimentation, une membrane, un espaceur de perméat et une deuxième membrane. L'étanchéité entre les différents compartiments est assurée par collage. Les membranes utilisées sont uniquement des membranes organiques qui sont suffisamment flexibles pour pouvoir être enroulées. L'alimentation se fait sur le côté du module au niveau des espaceurs d'alimentation. Le perméat est collecté dans les espaceurs perméat et, en suivant une spirale,

ressort par le tube de collecte central. Le retentât traverse le module par les espaceurs d'alimentation et ressort de l'autre côté du module.

Tableau 09: Avantages et Inconvénients des modules spiralés

Avantages	Inconvénients
Compacité élevée, de l'ordre de 300 à 1 000 m^2/m^3 ;	Sensibilité au colmatage à cause de la présence d'espaceurs ;
Faible volume mort ;	Nécessité d'un prétraitement important ;
Coût d'investissement relativement faible.	Difficile à nettoyer

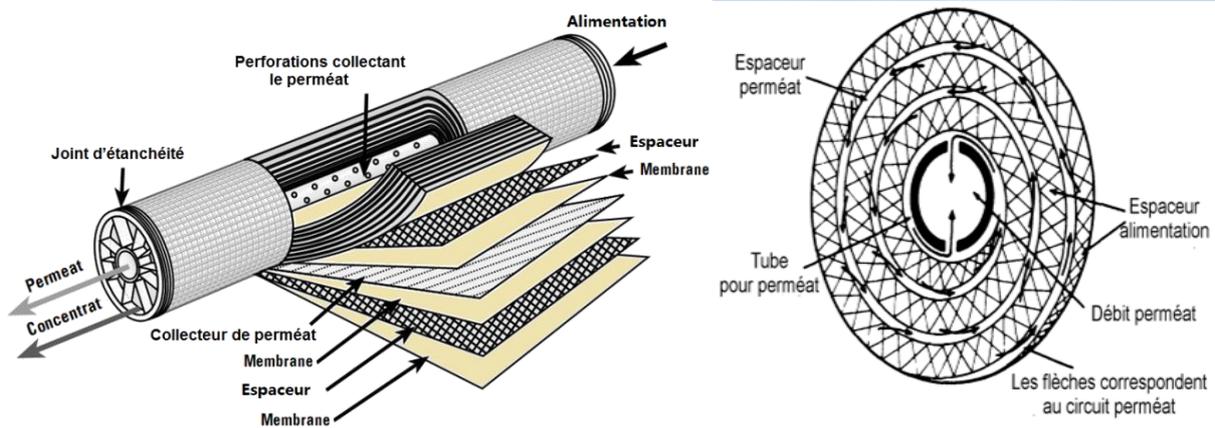


Figure28 : Structure d'un module commercial de type spirale

II-5-3- Module tubulaire :

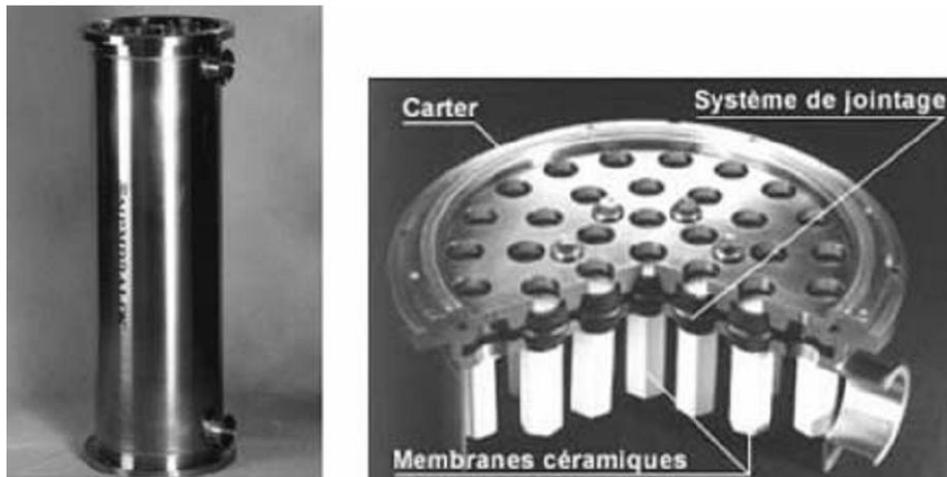
Ces modules sont composés de membranes tubulaires dont le diamètre interne est de l'ordre du centimètre. Il peut s'agir de tubes uniques assemblés dans un module à l'aide de joints ou de monolithes composés de plusieurs tubes. Ces modules sont construits autour de membranes minérales (céramiques), parfois de membranes en polymères.

La partie sélective est située à l'intérieur du tube ou des tubes.

L'alimentation est faite à un bout du module et le fluide circule à l'intérieur du ou des tubes ; le retentât ressort à l'autre bout. Le perméat traverse la membrane, circule au travers du corps du tube ou du monolithe pour ressortir à l'extérieur du tube.

Tableau 10 : Avantages et Inconvénients des modules tubulaires

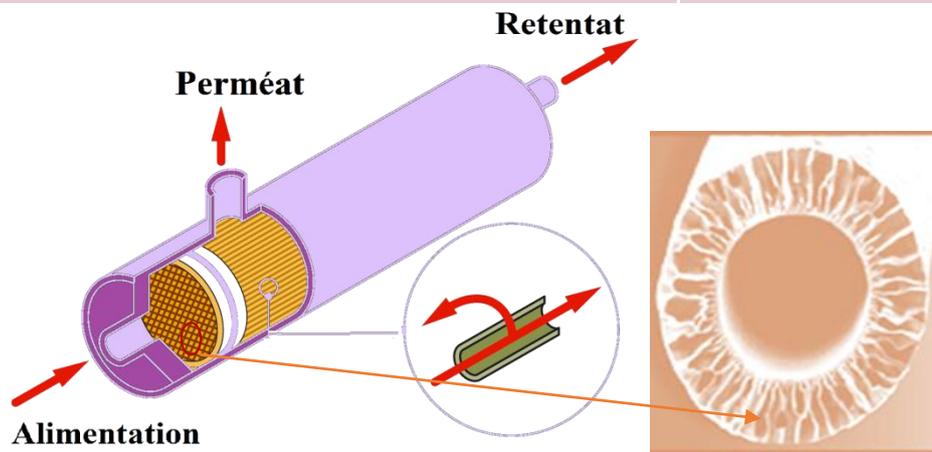
Avantages	Inconvénients
Peu de prétraitement, accepte des fluides chargés en grosses particules (ordre du dixième du diamètre du tube) ;	Compacité très faible de l'ordre de 10 à 300 m ² /m ³ , la plus faible de tous les types de modules ;
Facilement nettoyable, utilisation de nettoyage mécanique (goupillons).	Investissement relativement élevé ;
	Coût énergétique pouvant être important, dû à un débit de circulation élevé ;
	Fragilité des membranes céramiques

**Figure 29:** Module tubulaire Membralox® Pall Exetia**II-5-4- Module en fibres creuses :**

Ces modules sont constitués de fibres creuses (entre 50 et 5 000 fibres et plus). Les fibres sont assemblées dans un carter parallèlement à celui-ci. L'étanchéité entre les différentes fibres et le carter est assurée par un collage, généralement de type époxyde. Une grande variété de configurations est possible suivant le positionnement de la partie sélective (peau interne ou externe), le mode de filtration (frontal ou tangentiel, surpression ou succion).

Tableau 11 : Avantages et Inconvénients des modules en fibres creuses

Avantages	Inconvénients
Compacité élevée (la plus grande de tous les modules) de l'ordre de 1 000 à 15 000 m ² /m ³ , dépendant du diamètre des fibres creuses ;	Nécessité d'un prétraitement (blocage du canal interne par des particules) ;
Faible volume mort ;	Sensibilité au colmatage.
Coût d'investissement relativement faible	
Faible coût énergétique ;	
Possibilité de rétrolavage (nettoyage à contre-courant).	

*Figure 30* : Schéma d'un module en fibres creuses à peau interne**II-5-5- Comparaison entre les différents modules :**

Le tableau ci-dessous présente une comparaison entre les différents types de modules.

Tableau 12 : Performances des différents modules membranaires

Caractéristiques	Tubulaire	Fibres creuses	Plans	Spirales
Compacité (m ² /m ³)	10 à 300	9000 à 30000	100 à 400	300 à 1000
Diamètre hydraulique (mm)	12 à 20	0,1 à 1	1 à 5	0,8 à 1,2
Remplacement des membranes	Tube	Module complet	feuille	cartouche
Sensibilité au colmatage	faible	élevée	moyenne	élevée
Coût	élevé	élevé	élevé	faible
Entretien	facile	Difficile (casse)	moyen	difficile
Volume mort	élevé	faible	faible	faible
Prétraitement	simple	très important	moyen	moyen

III- CARACTERISATION DES MEMBRANES

III- 1- Caractérisation de la porosité des membranes :

Le réseau poreux réel d'un matériau est d'une telle complexité que même la plus simple description entraîne l'introduction d'hypothèses simplificatrices. Il n'existe pas de méthode de caractérisation de référence applicable pour tous les matériaux poreux qui permettrait d'atteindre les paramètres du réseau poreux. Chacune des méthodes de caractérisation donne une valeur caractéristique propre qui dépend de la théorie utilisée et de la molécule sonde utilisée.

III- 1- 1- Choix de la méthode adaptée :

Chaque technique de caractérisation de la porosité donne accès à des paramètres expérimentaux qui sont reliés à la structure même du matériau. Ces paramètres sont généralement utilisés pour définir les propriétés des pores en considérant un modèle de structure de pore donné et des principes physiques adaptés pour chaque méthode. Ces aspects seront mis en évidence dans la description des différentes méthodes de caractérisation. On trouve dans la littérature un certain nombre d'ouvrages et publications décrivant les méthodes physiques ayant fait l'objet de différents développements récents pour la caractérisation des couches minces. Comme nous le verrons par la suite, la palette de techniques de caractérisation pour les matériaux minces et faible k est plutôt large, et de ce fait, la sélection d'une méthode de caractérisation plutôt qu'une autre, n'est pas toujours aisée. L'IUPAC a même mis en place des recommandations pour la caractérisation des solides poreux, dont voici les principales lignes conclusions :

- La sélection d'une technique de caractérisation, doit prendre en compte le matériau lui-même et son utilisation future ;
- La méthode sélectionnée doit évaluer le paramètre relié directement au phénomène impliqué dans l'application pour lequel le matériau sera utilisé ;
- La complexité de la structure poreuse du matériau est telle que, même avec les bases théoriques, les concepts utilisés pour décrire la structure comporte usuellement des hypothèses simples ;
- Aucune méthode expérimentale ne donne la valeur universelle pour un paramètre donné comme la porosité, la taille de pores, etc. Il est nécessaire d'insister sur le fait que chaque méthode de caractérisation donne une valeur pour un paramètre donné qui dépend des principes utilisés et/ou de la molécule sonde ;
- Pour conclure, une parfaite relation entre les paramètres obtenus par différentes méthodes ne peut être totalement établie. Pour la caractérisation de la porosité des

couches minces, il faut bien garder en tête les limitations et spécificités des informations obtenues par chaque méthode de caractérisation.

Le choix d'une technique de caractérisation dépend du matériau à étudier lui-même et des caractéristiques propres de l'échantillon. Ainsi, la nature du matériau, s'il est supporté ou non, sa taille, sa forme, sa résistance mécanique, la taille des pores ... sont autant de facteurs à prendre en considération. La nature destructive ou non de la méthode est également importante dans le choix d'une technique. Enfin, la préparation du matériau par dégazage, nettoyage ou chauffage, est souvent nécessaire pour éliminer les espèces adsorbées et emprisonnées dans la porosité du matériau (molécules d'eau, hydrocarbures ...), principalement dans le cas des matériaux microporeux.

Parmi les techniques de caractérisation de la porosité, il est important de distinguer les méthodes de caractérisation dites "statiques", qui mènent aux paramètres liés à la morphologie, et les méthodes dites "dynamiques" dans lesquelles la perméabilité du matériau est impliquée.

III- 1- 2- Méthodes de caractérisation statique :

Les méthodes de caractérisation statiques utilisées pour caractériser les couches minces sont classées suivant trois principes physiques différents : la sotériologie, l'intrusion et la non-intrusion.

III- 1- 2-1- Méthodes stéréologiques :

Elles sont basées sur l'observation directe de la porosité d'une coupe transversale de l'échantillon, l'analyse de l'image microscopique obtenue donne une information quantitative mais la sensibilité est généralement insuffisante dans le cas de microporosité. Nous avons :

- La Microscopie Electronique à Balayage, MEB (SEM, Scanning Electron Microscopy),
- La Microscopie Electronique à Transmission, MET (TEM, Transmission Electron Microscopy),
- La Microscopie à Force Atomique, MFA (AFM, Atomic Force Microscopy)
- La Microscopie à effet tunnel (STM, Scanning Tunnelling Microscopy).

A- Microscopies électroniques à balayage et à transmission :

Ces techniques sont couramment utilisées pour l'étude de la morphologie et de la structure du réseau poreux des matériaux et des couches minces.

Le microscope de type MEB génère un faisceau d'électrons et crée une image des ions émis comme un résultat de l'interaction entre les électrons bombardés et les atomes de l'échantillon, il permet d'agrandir jusqu'à plus de 10^5 fois pour une résolution de 5 nm. Pour le MET, la résolution est de 1nm.

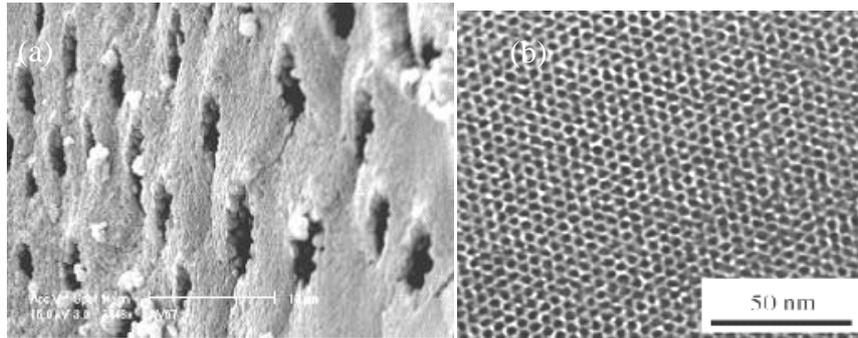


Figure 36 : Image MEB (a) d'une couche de type TiO_2 micro-meso-macroporeuse et image MET (b) d'un matériau de type SiO_2 .

B- Microscopies à force atomique et à effet tunnel :

Les microscopies de types MFA et STM ont révolutionnées l'étude des structures de surface. La MFA, développée en 1986, permet une observation directe d'une surface et ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Une pointe diamant (ou en tungstène, ou quartz), placée au bout d'un levier flexible, applique une force constante (très inférieure aux énergies de liaisons) sur les atomes de la surface étudiée. La surface déplacée sous la pointe, entraîne une variation des forces d'interactions entre la pointe et la surface et induit une déviation du levier. Une image des forces d'interaction est alors obtenue en fonction de la position latérale de la pointe.

Le STEM (Scanning Tunnelling Electron Microscopy) est basé sur le phénomène d'effet tunnel des électrons dans le vide. Les électrons par effet tunnel, peuvent traverser une barrière de potentiel induite par le vide entre la pointe et la surface de l'échantillon. Les variations d'intensité du courant tunnel en déplaçant la pointe reflèteront les variations de la distance séparant la pointe de la surface. Une topographie est établie, et une résolution atomique en surface peut être obtenue.

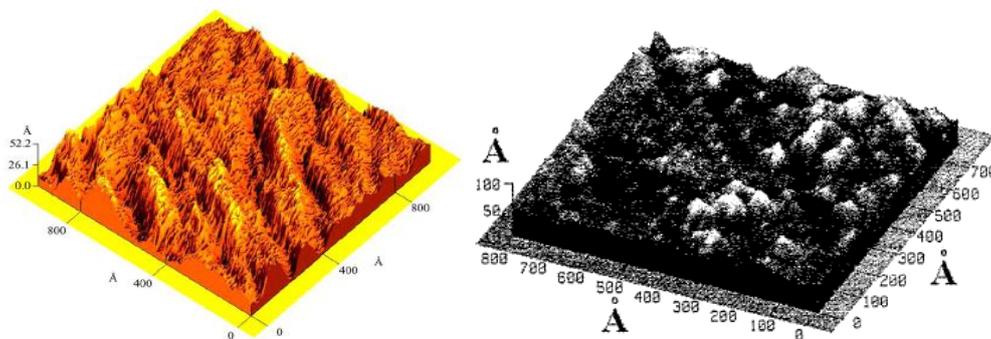


Figure 37 : Image MFA (a) d'un matériau poly-Si gravé par une solution de HF et image STM (b) d'un matériau de type silicium poreux.

L'avantage principal de ces techniques est la possibilité de mesurer à la fois la porosité ouverte et fermée du matériau, la forme des pores, leurs orientations et leurs localisations.

III- 1- 2-2- Méthodes intrusives conventionnelles :

Ces méthodes sont basées sur l'adsorption de gaz ou d'un solvant dans le matériau. On peut citer la porosimétrie au mercure, l'adsorption/désorption d'azote et les méthodes calorimétriques. Pour les méthodes calorimétriques, les variations d'enthalpie sont mesurées dans le cas d'un matériau (préalablement dégazé) immergé dans un liquide.

A- Porosimétrie au Mercure :

Le mercure, un liquide non mouillant, est introduit dans les pores d'un matériau préalablement séché et dégazé. La pression d'intrusion est progressivement augmentée et le volume de mercure injecté dans les pores du matériau est enregistré. Pour chaque pression appliquée, le volume de mercure introduit sera déterminé très précisément, en mesurant la variation du niveau de mercure dans une colonne capillaire calibrée et connectée à la cellule de mesure. L'analyse des résultats la plus répandue est basée sur le modèle des pores cylindriques parallèles ayant des rayons différents non interconnectés. A l'équilibre, la relation entre la pression d'intrusion P et le rayon de pore équivalent est donnée par l'équation

modifiée de Laplace :
$$r_p = -2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta / P \quad (7)$$

Avec r_p , le rayon de capillarité des pores et

γ , la tension de surface à l'interface mercure-air.

θ , l'angle de contact entre le mercure et le matériau.

Des pressions d'intrusion très élevées sont nécessaires pour les pores de quelques nanomètres de rayons ($P \approx 450$ MPa), ce qui peut endommager certains matériaux lors de l'analyse. Cette technique est principalement utilisée dans le cas des macropores ou dans le cas des mésopores avec une large distribution.



Figure38 : Prosimètre à mercure

B- Physisorption – Adsorption-désorption de gaz (N₂) :

Les techniques reposant sur le principe d'adsorption (et désorption) de gaz sont les plus utilisées dans le cas des matériaux inorganiques.



Figure 39 : Photo d'un Appareil de marque Micromeritics ASAP 2010

Gaz : azote - 2 postes de dégazage 450°C - 1 poste d'analyse

L'analyse de la porosité par physisorption est basée sur l'intrusion de petite molécules sondes dans la porosité ouverte du matériau. Les courbes isothermes d'adsorption-désorption d'un gaz inerte, généralement N₂ à 77 K, sur un matériau préalablement dégazé, sont déterminées en fonction de la pression relative en gaz. L'évolution de la quantité de gaz adsorbé dans le matériau est suivie (par méthode gravimétrique ou volumique) en faisant croître puis décroître progressivement la pression relative sur tout l'intervalle [0,1]. L'isotherme complète d'adsorption-désorption peut ainsi être établie. Les molécules de gaz s'adsorbent sur la surface du solide et les micropores sont remplis en premiers, l'épaisseur de la couche adsorbée croît avec l'augmentation de la pression relative et la surface des mésopores est donc progressivement recouverte par une monocouche d'adsorbat puis par une multicouche.

Intervient ensuite le processus de condensation capillaire, régi par la relation de Kelvin. Dans le cas des mésopores remplis de condensat, la relation entre le rayon de Kelvin des pores r_K et la pression relative d'équilibre du gaz P/P_0 est la suivante pour des pores cylindriques :

$$r_K = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0}} \quad (8)$$

Avec : r_K , le rayon de Kelvin ; γ , la tension superficielle du condensat à la température T ; V , le volume molaire du condensat à T et R , la constante des gaz parfaits.

Pour un pore cylindrique, le rayon de pore r_P peut être calculé suivant la relation :

$$r_P = r_K + t \quad (9)$$

Les pores plus gros sont alors ensuite remplis à leur tour. En augmentant encore la pression relative, la pression de vapeur saturante est atteinte et tous les pores sont remplis. Le volume poreux total est déterminé à partir de la quantité de gaz adsorbé à une pression proche de la pression de vapeur saturante.

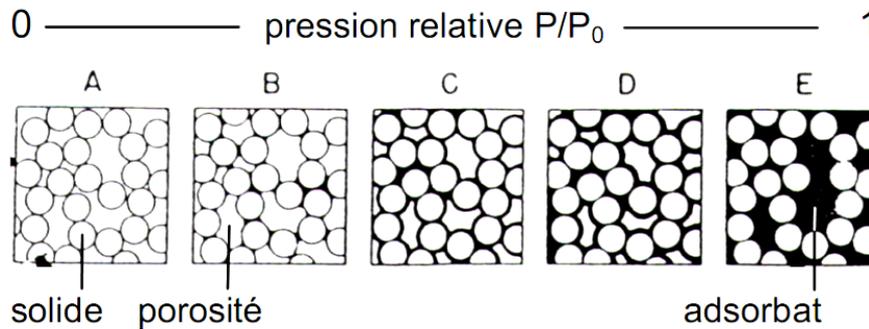


Figure 40 : Représentation de l'évolution d'un matériau poreux au cours de l'adsorption.

L'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption dépend du réseau poreux du matériau adsorbant et de la nature des interactions adsorbant-adsorbat. Six types d'isothermes de physisorption ont été définis par l'IUPAC :

L'isotherme de type I concerne les matériaux microporeux pour lesquels la taille des pores n'excède pas quelques diamètres de molécule d'adsorbat. Le plateau observé pour les hautes valeurs de pression relative correspond à la fin du remplissage de la microporosité.

L'isotherme de type II concerne les matériaux non poreux ou macroporeux. L'augmentation initiale du volume adsorbé correspond à la formation de la première couche. Avec l'augmentation de la pression relative, le nombre de couches adsorbées augmente jusqu'à devenir infini lorsqu'on atteint la saturation.

L'isotherme de type III est peu fréquente. Elle concerne les cas où la chaleur d'adsorption est moindre que la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat et où il ne se produit donc pas la formation initiale d'une monocouche.

L'isotherme de type IV concerne les mésopores et est caractérisée par sa boucle d'hystérésis associée au phénomène de condensation capillaire. La forme de l'hystérésis est directement reliée à la forme des pores.

L'isotherme de type V, très rare, concerne les matériaux mésoporeux pour lesquels les interactions adsorbat-adsorbant sont faibles.

L'isotherme de type VI, elle aussi rarement observée, est une isotherme à paliers qui correspondent à la formation de plusieurs monocouches successives.

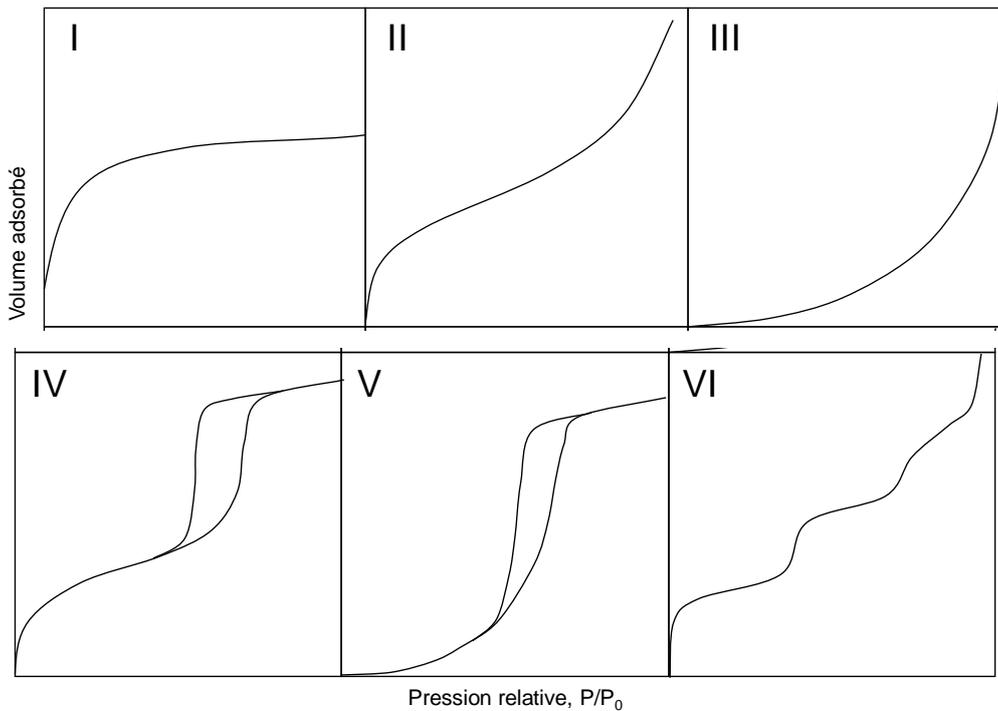


Figure 41 : Représentation des différents types d'isothermes de physisorption de gaz.

La présence de mésopores dans le matériau se traduit donc par l'existence d'une boucle d'hystérésis sur l'isotherme (type IV et V). Le phénomène d'hystérésis est provoqué par le fait que pour une pression partielle donnée, il existe des pores non encore remplis d'adsorbat lors de l'étape d'adsorption mais qui en sont pleins lors de la désorption.

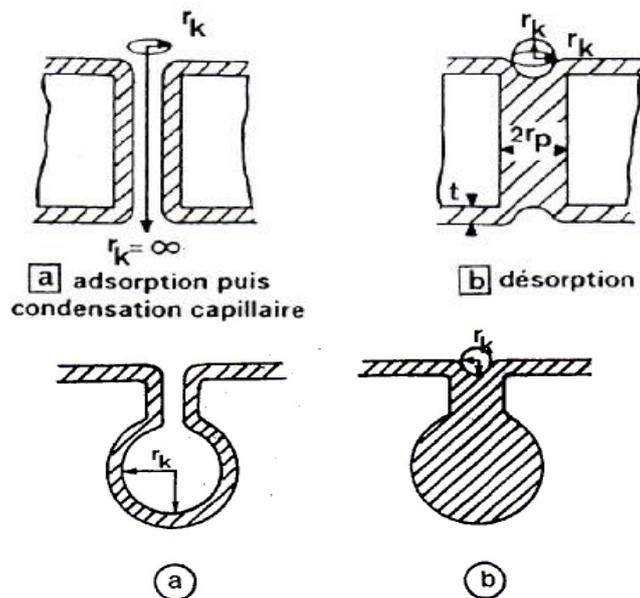


Figure 42 : Adsorption (a) et désorption (b) dans un pore cylindrique à gauche, et dans un pore en bouteille à droite.

Etapes de remplissage des pores :

Le remplissage des pores se fait en quatre étapes

1. Adsorption localisée (remplissage des micropores)
2. Formation d'une monocouche
3. Formation de multicouches
4. La condensation capillaire

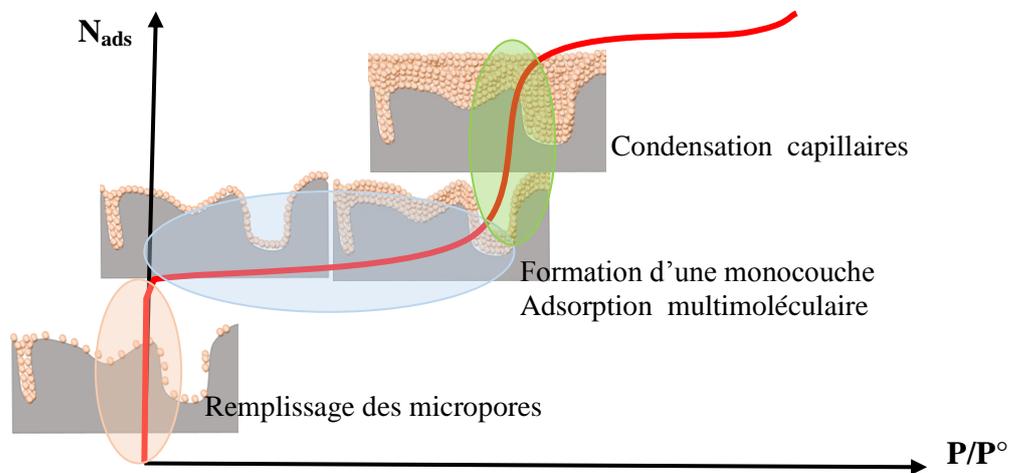


Figure 43 : Etapes de remplissage des pores

A partir de l'isotherme obtenue et de l'équation de Kelvin il est possible d'analyser quantitativement la mésoporosité. En considérant des pores cylindriques ouverts, on peut appliquer la méthode BJH (Barret, Joyner et Hallenda), qui est la plus utilisée, à la branche de désorption. La théorie BET (Brunauer, Emmet et Teller), applicable pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35, permet de calculer la surface spécifique d'un solide et d'avoir une estimation des interactions entre le solide et la molécule sonde. Cette théorie n'est applicable qu'aux isothermes de types II et IV.

L'aire spécifique est déterminé par la relation :

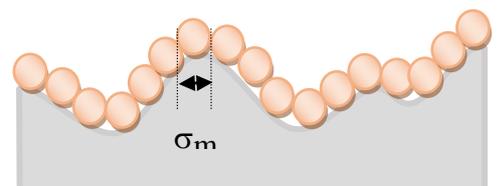
$$a = \frac{A}{m^S} = \left(\frac{n_m^a}{m^S} \right) \mathcal{N}_A \sigma_m \quad (10)$$

a : Aire spécifique (m^2/g) A : Surface du solide

m^S : Masse de l'adsorbant \mathcal{N}_A : constante d'avogadro

$\left(\frac{n_m^a}{m^S} \right)$: Capacité monomoléculaire

σ_m : surface occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide



L'équation de Kelvin ne s'applique pas à la microporosité, d'autres méthodes d'analyses sont nécessaires telles que : la méthode MP de Brunauer, la méthode de G. Horvath et K. Kawazoe (HK) ou bien celle basée sur la théorie de Dubinin et Radushkevich (DR).

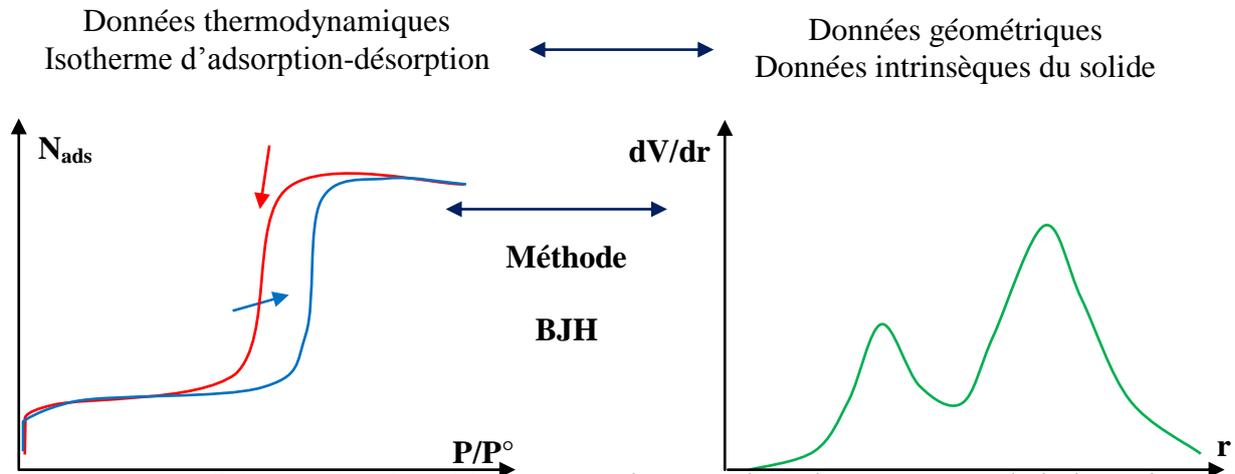


Figure 44 : Calcul de la répartition poreuse basé sur l'analyse pas à pas de la branche d'adsorption ou de désorption de l'isotherme

L'isotherme d'adsorption à des pressions relatives allant jusqu'à environ 0,35 (avant la condensation capillaire), permet d'évaluer la quantité adsorbée q_{ads} .

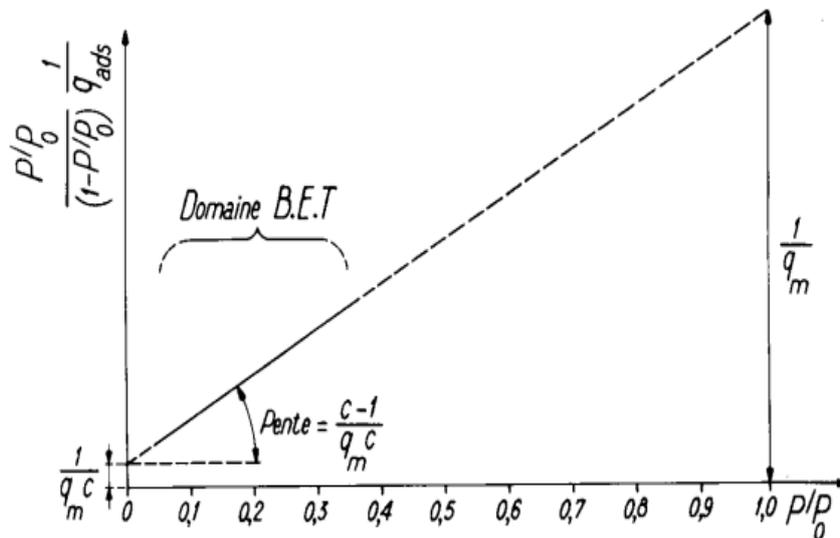


Figure 45 : Transformée de B.E.T.

La quantité q_m est déterminée par la méthode B.E.T. ; après conversion de cette quantité en nombre de molécules, il est possible d'obtenir la surface spécifique en multipliant la surface occupée par une molécule par le nombre de molécules.

C- Méthodes calorimétriques – thermoporométrie :

La mesure de la chaleur d'immersion d'un matériau séché dans différents liquides permet une détermination précise de la surface spécifique et de la distribution de la taille de pores (inférieurs à 10 Å). La variation d'enthalpie est reliée à l'extension de la surface du solide, à la présence de micropores et à la nature et la structure chimique de la surface. L'eau est utilisée comme liquide d'immersion pour les matériaux hydrophiles, et les solvants organiques (n-hexane par exemple) sont utilisés pour les matériaux hydrophobes. La méso et macroporosité, peuvent être déterminés en remplissant préalablement la microporosité avec un adsorbat avant l'immersion. La taille des micropores peut être obtenue à partir de la cinétique et de l'enthalpie d'immersion avec différents solvants et liquides en augmentant la taille de la molécule sonde.

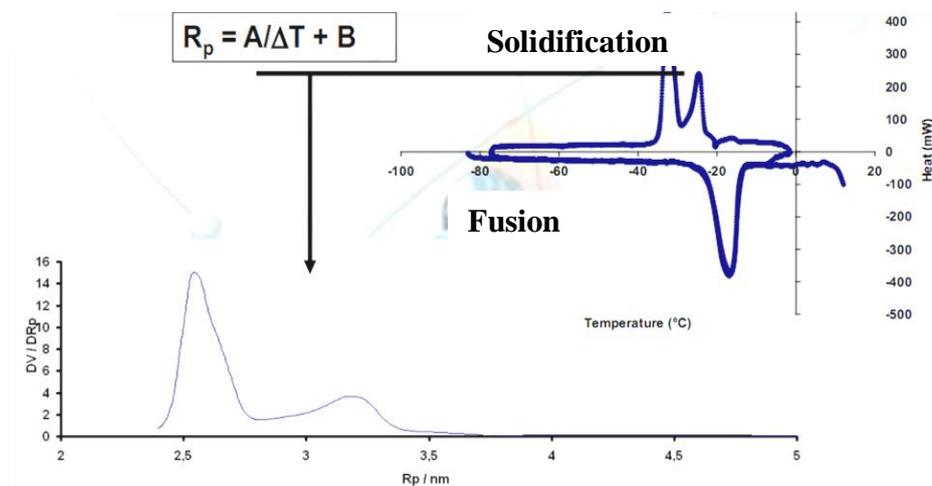


Figure 46 : Distribution des tailles de pores obtenues par thermoporométrie

La thermoporométrie est basée sur l'analyse thermique de la transformation d'une phase solide-liquide d'un condensat sous forme capillaire au sein des pores lors de l'immersion d'un solide dans un fluide. La température de solidification d'un liquide présent dans un matériau poreux dépend seulement de l'interface solide-liquide dans les pores (supposés sphériques). Cette technique permet d'atteindre les valeurs de PSD (Pore Size Distribution) entre 1,5 et 150 nm à partir de la diminution de la température de solidification ΔT due à l'effet Gibbs-Thompson, le volume de pore à partir de l'énergie W_a développée lors de la transformation de phase et la surface des pores à partir de la mesure simultanée de ΔT et W_a .

III- 1- 2-3- Limitation des méthodes conventionnelles :

La méthode de mesure d'adsorption d'azote à 77 K conventionnelle, de type volumétrique, permet de déterminer aisément le volume V de gaz adsorbé à partir de la quantité d'azote introduite pour chaque pression relative. Cette méthode est en général bien adaptée pour l'étude des matériaux microporeux et mésoporeux, mais ce mode de mesure nécessite quelques m^2 d'échantillon, ce qui est accessible avec un matériau poreux massif ou divisé mais difficilement atteint avec une couche mince supportée. La très basse température utilisée représente aussi une limitation importante. En effet, un tel abaissement de température (température de l'azote liquide sous pression atmosphérique : 77,4 K) indispensable à la physisorption de l'azote à basse pression a une influence non négligeable sur les polymères organiques et les matériaux hybrides de par leur structure souple. Pour ces matériaux, les notions de pores et porosité ouverte sont souvent remplacées par celles de volume libre et de solubilisation moléculaire.

Les limitations de la méthode conventionnelle volumétrique d'adsorption d'azote dans le cas des couches minces ont donc conduit au développement de nouvelles techniques d'analyse permettant une

III- 1- 3- Permporométrie :

Cette technique permet de mesurer des tailles de pores actifs de 3 à 100 nm. La permporométrie est basée sur le blocage contrôlé des pores par condensation capillaire d'une vapeur (cyclohexane, méthanol, éthanol) présente dans un gaz, et sur la mesure simultanée du flux de gaz à travers les pores ouverts restant de la couche. L'équation de Kelvin est considérée pour régir le processus de condensation capillaire. A pression relative $P/P_0 = 1$, tous les pores sont remplis. En diminuant la pression relative, les pores de taille supérieure à la taille de la molécule sonde se vident et deviennent accessibles au gaz. En contrôlant cette diminution de pression, il est possible de mesurer le transport du gaz à travers la couche, et la PSD peut ainsi être déterminée, le nombre de pores n_p peut être déduit du flux de gaz en utilisant l'équation de Knudsen :

$$J_i = \frac{2\pi n_p r_p^3 \Delta p_i}{3A_m RT \tau l} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}} \quad (11)$$

Avec : J_i , le flux de gaz à travers la couche ; r_p , le rayon de pore ; Δp_i , la différence de pression partielle à travers la couche ; A_m , l'aire de la couche ; τ , la tortuosité ; l , l'épaisseur de la couche et M_w , la masse molaire du gaz.

III- 1- 4- Bilan sur la caractérisation de la porosité des couches minces :

Il n'existe pas de technique de caractérisation universelle et applicable à tous les matériaux poreux. Le choix de la méthode adaptée est basé sur plusieurs critères, comme la plage de la taille des pores, la nature du matériau ainsi que sa forme. L'analyse du volume libre et de la porosité d'un matériau constituant une couche mince supportée, c'est-à-dire dans le cas où le matériau à caractériser est disponible en très petite quantité, n'est pas évidente surtout si la masse volumique du squelette est inconnue.

III- 1- 5- Techniques couplées adaptés aux couches minces :

L'analyse de la porosité par physisorption de gaz est une méthode intrusive particulièrement adaptée à l'analyse des matériaux nanoporeux : microporeux et mésoporeux, c'est-à-dire dont le diamètre moyen des pores est inférieur à 50 nm. La porosité de poudres, matériaux massifs et couches épaisses est classiquement analysée par adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'appareils commerciaux. Cette technique volumétrique est basée sur des mesures de variation de pression suite à l'introduction d'un volume connu de gaz. Néanmoins cette méthode conventionnelle souffre d'un manque de sensibilité pour l'analyse de très petites quantités de matériau poreux ou de matériau très peu poreux, elle nécessite une surface spécifique de l'ordre de quelques m^2 . D'autres techniques d'analyse de la porosité sont nécessaires, telles que le couplage de l'adsorption à température ambiante avec une technique optique spécifique à l'analyse des couches minces : l'ellipsométrie ou la réflectométrie des rayons X aux petits angles.

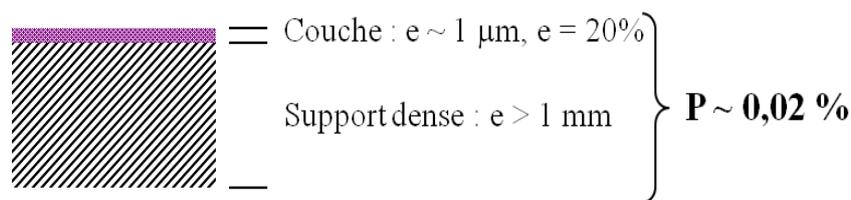
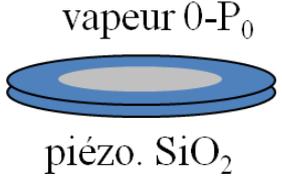
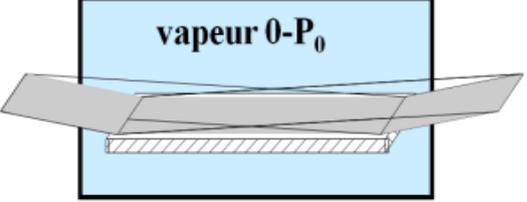
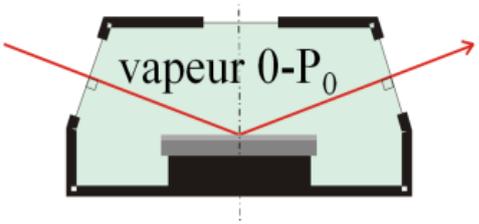


Figure47 : Structure d'une membrane (couche mince+support)

Tableau 13 : Principe des techniques couplées

Schéma - Technique couplée	Principe
 <p>vapeur 0-P_0 piézo. SiO_2</p> <p>Gravimétrie /Adsorption de gaz</p>	$\Delta m = f(\Delta f)$ $m_{\text{sorbée}}(P/P_0) = -\frac{\Delta f}{f^2} 1,67 \times 10^5 \cdot \rho_m \cdot S \quad (12)$
 <p>vapeur 0-P_0</p> <p>Réflectométrie des RX /Adsorption de gaz</p>	d_e (densité électronique) = $f(q_c)$ -épaisseur RX : longueur d'onde $\approx 1 \text{ \AA}$
 <p>vapeur 0-P_0</p> <p>Ellipsométrie /Adsorption de gaz</p>	indice optique -épaisseur $n = f(P/P^0)$ longueur d'onde $\approx 5000 \text{ \AA}$

La gravimétrie –adsorption de gaz, repose sur la détermination de la variation de la masse d'une couche déposée (Δm) sur un support piézoélectrique (Quartz) lors de la variation de la pression relative P/P^0 de la molécule sonde, la variation de la fréquence de résonance du quartz est proportionnelle à sa prise en masse.

Il est possible de déterminer la densité électronique (ρ_e) de la couche par réflectométrie des rayons X après l'adsorption de l'adsorbat à différentes pressions de saturation. Ensuite la masse adsorbée (m_{ads}) peut être calculée à partir de la densité électronique.

Dans le cas de l'ellipsométrie porosimétrie, on mesure l'indice optique (indice de réfraction) d'un faisceau laser sur une couche déposée sur silicium en fonction de la pression relative de la molécule sonde.

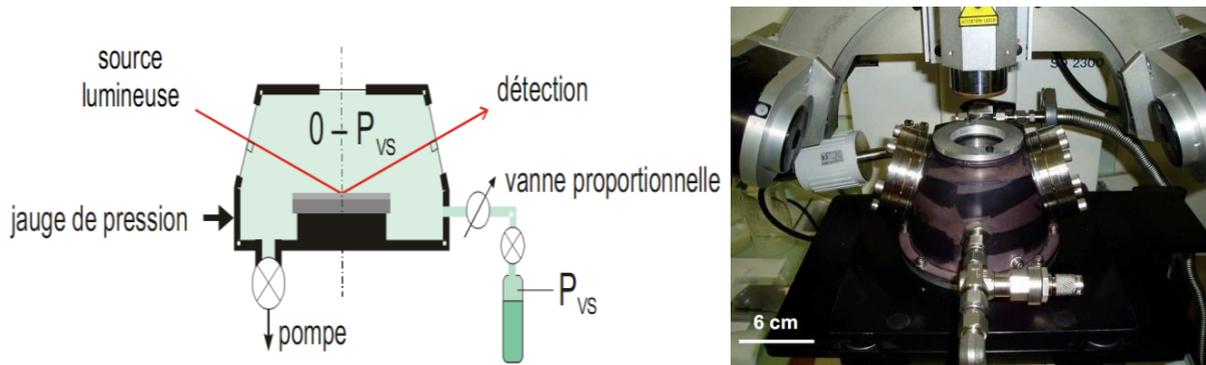


Figure 48 : Montage la technique de porosimétrie ellipsométrique.

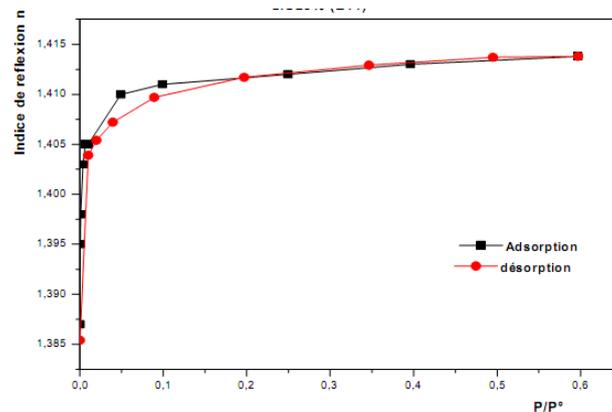


Figure 49 : Isothermes d'adsorption-désorption d'éthanol d'un dépôt microporeux sur silicium.

III- 2- Caractérisation Structurale :

Différentes techniques sont utilisées pour déterminer les fonctions chimiques présentes à la surface et en profondeur des membranes.

III- 2-1- Analyse structurale par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier transforme infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans les matériaux.

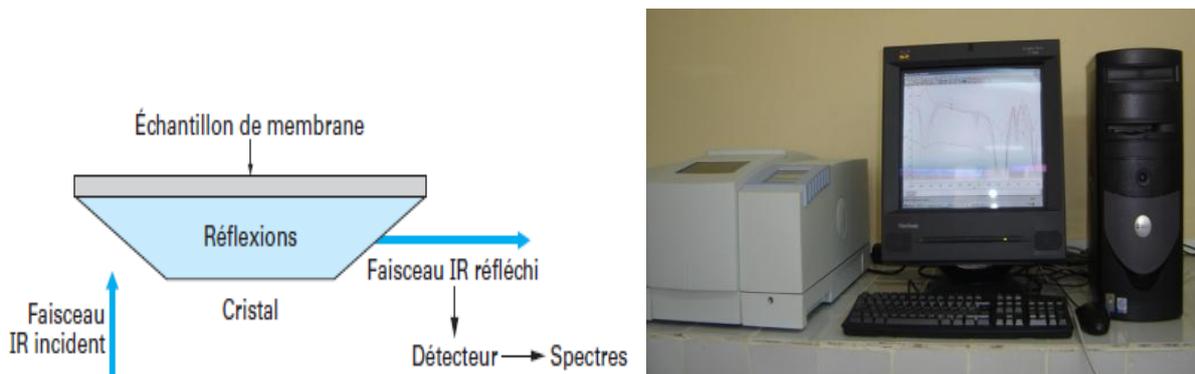


Figure 50 : Principe et Appareillage FTIR-ATR « PERKIN ELMER LAIGM- Guelma »

III- 2-2- Analyse structurale par La spectroscopie de photoélectrons X :

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui permet de caractériser l'état et l'environnement d'un atome à la surface d'un matériau. Elle repose sur l'analyse des électrons de cœur expulsés des couches profondes d'un atome lorsqu'il est bombardé par un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue.

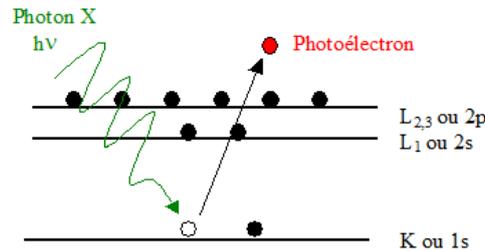


Figure 51 : Phénomène d'émission d'un photoélectron.

L'analyse XPS repose sur la détermination de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés qui est donnée en première approximation par la relation $E_c = h\nu - E_x$. La mesure de E_c permet de déterminer E_x , $h\nu$ étant connu, et donc d'identifier les éléments présents à la surface de l'échantillon.

L'XPS permet donc d'avoir accès à :

- L'identification qualitative et quantitative de tous éléments présents à la surface à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.
- L'identification de l'environnement chimique que forme chaque élément par analyse des valeurs d'énergie de certains niveaux électroniques.
- Aux profils de concentration élémentaire en profondeur, par décapage ionique, alterné ou non avec les mesures.

III- 2-3- La spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol :

La spectrométrie de masse d'ions secondaire par temps de vol ou TOF-SIMS (pour Time Of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry) permet l'analyse des ions secondaires (masse/charge) produits par pulvérisation ionique de la surface de l'échantillon.

C'est une spectrométrie destructive reposant sur la pulvérisation de la surface de l'échantillon par des ions primaires de grande énergie (1 à 10 keV). La pulvérisation de la surface produit une émission d'ions (dits secondaires $\sim 1\%$) et d'atomes neutres ($\sim 99\%$). Il s'en suit, une cascade de collisions atomiques, de désorption d'atomes et d'ions de surface. La fraction ionisée est ainsi analysée, en termes de rapports masse/charge, par un spectromètre de masse.

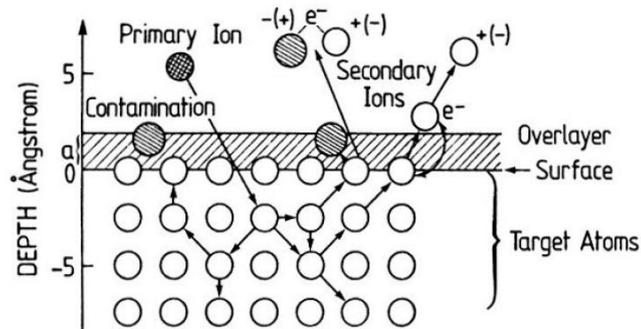


Figure 52 : Principe du TOF-SIMS.

III- 2-4- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie :

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique d'analyse thermique pour mesurer les transitions endothermiques et exothermiques en fonction de la température. Elle permet de mesurer les transitions de verre, la cristallisation, la fusion et la sublimation, est utilisé pour caractériser les produits pharmaceutiques, alimentaires / produits biologiques, les produits chimiques organiques et inorganiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) : mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température, elle est utilisé pour définir le départ de masse ou la cinétique de la réaction. Cette masse est déduite de l'indication de poids de l'échantillon fournie par l'organe de mesure.

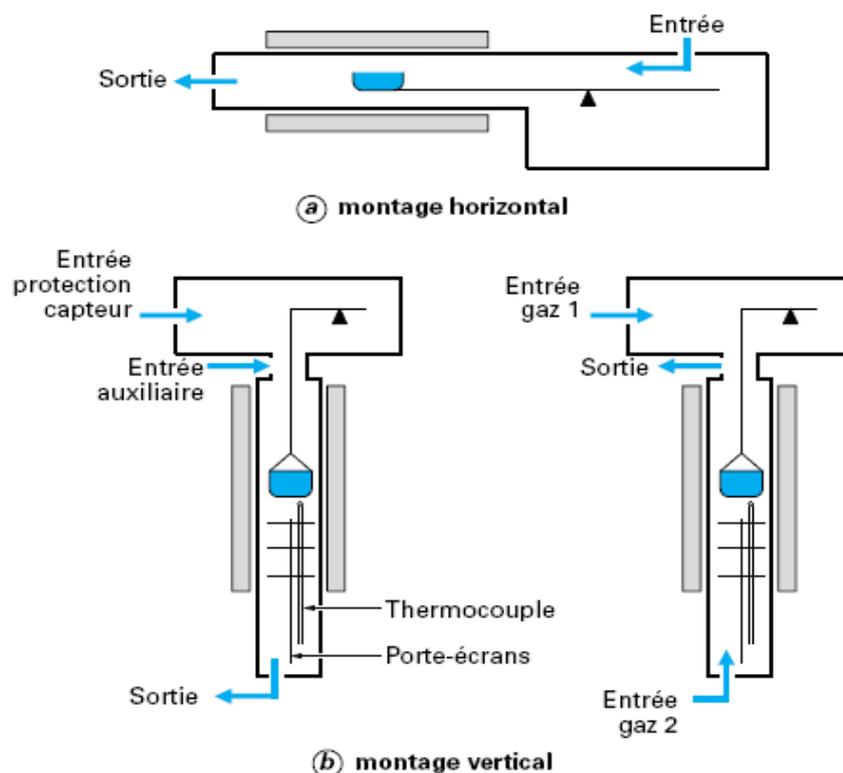


Figure 53 : Système d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

III- 2-5- La résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique très puissante pour la détermination de structures. Le principe de la RMN permet d'observer la relaxation des moments magnétiques des noyaux.

Cette technique permet :

- Une bonne connaissance de la microstructure (tacticité du squelette, extrémités de chaîne, anomalie structurale, stéréorégularités...).
- Une bonne compréhension des mécanismes réactionnels (polycondensation, polymérisation, dégradation...) qui peuvent gouverner la polymérisation, d'une part, et d'autre part permettent l'établissement de relations fiables microstructures, propriétés physiques et propriétés mécaniques, compte tenu de la grande sensibilité de détection et de la grande résolution spectrale des spectromètres à haute champ.

III- 2-6- Diffractométrie de rayons X :

La diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, c'est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle fonctionne sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), et la matière amorphe (liquides, polymères, verre). La matière amorphe diffuse les rayons X et elle peut être cristallisée. La technique permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz,...

La technique est utilisée pour caractériser la structure.

la recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau (souvent des céramiques), que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique (par exemple en métallurgie, pour reconnaître les produits de corrosion ou savoir quel type d'acier on a fabriqué).

Le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques et dans l'industrie pharmaceutique.

III- 2-7- Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) :

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) permet d'identifier des éléments, éventuellement des espèces chimiques, présents dans un matériau, cela non seulement en surface, mais également dans l'épaisseur de l'échantillon.

Des ions primaires (Ar^+ , O_2^+ , Cs^+ , Ga^+) de quelques keV d'énergie cinétique incidente (0,1 à 50 keV) pénètrent dans le solide cible où une série de collisions intervient. Une fraction des particules émises par la cible est ionisée. La SIMS consiste à analyser les ions secondaires par

spectrométrie de masse. L'émission des ions secondaires par la surface d'un solide sous un bombardement d'ions fournit des informations sur la composition moléculaire et isotopique d'un élément. Les profils de concentration dans l'épaisseur de l'échantillon peuvent être établis. La SIMS est donc utilisée dans l'étude du greffage de polymères sur la surface de différentes membranes ou encore la comparaison de différents échantillons ayant le même état de référence (par exemple, lors de l'étude du vieillissement de membranes).

III- 3- Caractérisation de l'hydrophobicité (angle de contact) :

III- 3-1- Méthode de la goutte déposée :

Cette méthode consiste à déposer une goutte de liquide (dans la plupart des cas de l'eau) sur la surface de la membrane. La mouillabilité de la surface est alors caractérisée par l'angle de contact θ formé par la surface solide et la tangente à la surface liquide au point de raccordement. Par convention, on mesure cet angle à l'intérieur du liquide.

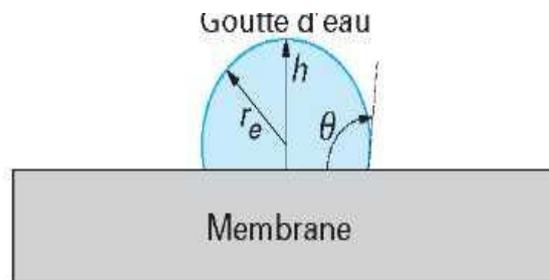


Figure 54 : Mesure de l'angle de contact par la méthode de la goutte déposée

Le volume de la goutte déposée doit être tel que les effets de mouillage soient prédominants par rapport à ceux dus à la gravité. Pour ce faire, le rayon r_e correspondant au volume de la goutte déposée doit être tel que :

$$r_0 \ll \sqrt{\frac{\gamma_L}{g \cdot \rho_L}} \quad (13)$$

Avec : r_e rayon de la goutte d'eau (m),

γ tension superficielle du liquide ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$),

ρ_L masse volumique du liquide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),

g accélération due à la pesanteur ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$).

La détermination de l'angle de contact se fait alors directement à partir de l'image vidéo de la goutte posée sur le solide. La mesure des paramètres géométriques de la goutte h (hauteur de la goutte à l'apex) et r_e (rayon de la goutte) permet le calcul du cosinus de l'angle θ en utilisant la relation suivante :

$$\cos\theta = \frac{1 - \left(\frac{h}{r_0}\right)^2}{1 + \left(\frac{h}{r_0}\right)^2} \quad (14)$$

avec : h hauteur de la goutte à l'apex (m),

θ angle de contact formé par la surface membranaire et la tangente à la surface liquide au point de raccordement (°).

On considérera le solide parfaitement mouillable par le liquide (soit hydrophile si le liquide est de l'eau) si $\theta = 0$, plus ou moins mouillable si $\theta < n/2$, plus ou moins non mouillable (soit hydrophobe si le liquide est de l'eau) si $\theta > n/2$.

III- 3-2- Méthode de la bulle captive :

Dans le cas où les propriétés de la membrane ne permettent pas de mesurer l'angle de contact par dépôt d'une goutte (surface trop poreuse ou trop hydrophile) ou qu'un conditionnement de l'échantillon par séchage n'est pas souhaitable, la méthode de la bulle captive sera utilisée. Comme précédemment, l'angle de contact est calculé à partir de la détermination des paramètres géométriques de la bulle d'air.

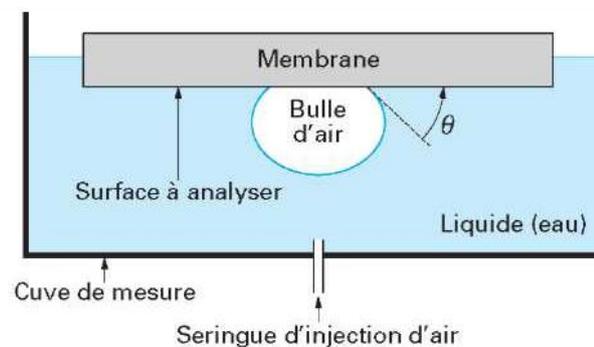


Figure 55 : Angle de contact mesuré à l'aide de la méthode de la bulle captive

IV- TRANSPORT MEMBRANAIRE ET COLMATAGE:

IV-1- Transport membranaire :

IV-1- 1- Phénomène d'osmose :

L'**osmose** désigne le phénomène de diffusion de molécules de solvant (l'eau de façon générale) à travers une membrane semi-perméable qui sépare deux liquides de concentrations en soluté différentes. Le passage de solvant d'un compartiment à l'autre va créer une différence de pression *hydrostatique* qui va compenser exactement la différence de pression *osmotique*.

Le phénomène d'osmose nécessite la présence de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire perméable uniquement à l'eau (ou au solvant de façon plus générale) et imperméable aux solutés. Lorsque les deux solutions ne contiennent pas le même nombre de particules dissoutes par unité de volume, on observe un mouvement d'eau qui va tenter de compenser cette différence de concentration en diluant le compartiment le plus concentré.

a- Pression osmotique :

La pression osmotique c'est la pression minimum qu'il faut exercer pour empêcher le passage d'un solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée au travers d'une membrane semi-perméable.

La pression osmotique est proportionnelle aux concentrations de soluté de part et d'autre de la membrane et de la température ; lorsque l'on est en présence de plusieurs solutés, il faut prendre en compte la totalité des solutés (à la manière d'un gaz composé, somme des pressions partielles).

La pression osmotique d'une solution idéale se calcule par une formule de Vant Hoff :

$$\Pi \cdot V = -R \cdot T \cdot \ln(1 - f_s) \quad (15)$$

- Où Π : la pression osmotique, en Pa ; V : le volume molaire occupé par le solvant ;
- R : la constante des gaz parfaits ; T : la température absolue, en K ;
- f_s : la fraction molaire du soluté.

L'équation appliquée aux solutions réelles : $\Pi \cdot V = -R \cdot T \cdot \ln(1 - \gamma f_s) \quad (16)$

Où γ est le coefficient d'activité du soluté.

Pour une solution très diluée, f_s est proche de 0, et $-\ln(1 - f_s) \approx f_s$.

On peut donc simplifier l'équation en $\Pi = \frac{f_s \cdot R \cdot T}{V} = C \cdot R \cdot T$ Loi de van't Hoff (17)

Où c est la concentration de la solution (en sommant toutes les espèces présentes).

b - Pression osmotique et pression hydrostatique :

Dans le cas de deux solutions aqueuses 1 et 2 de pressions osmotiques Π_1 et Π_2 , si $\Pi_1 > \Pi_2$, l'eau passe de 2 vers 1 ; 2 se concentre (Π_2 augmente) et 1 se dilue (Π_1 diminue), jusqu'à égalité entre les pressions osmotiques.

La pression osmotique est aussi une pression mécanique, exerçant une force sur la membrane. Si la différence de pression osmotique est très grande, cela peut entraîner la rupture de la membrane (cas de l'hémolyse).

À l'inverse, si l'on exerce une pression mécanique (hydrostatique), on peut forcer le passage d'espèces à travers la membrane. L'osmose inverse est une technique de purification de l'eau ; c'est aussi une technique de dessalement de l'eau de mer permettant la production d'eau douce.

IV-1- 2- La diffusion :

Le déplacement des atomes, ions ou molécules dans un milieu, que celui-ci soit solide (cristallin ou amorphe), liquide ou gazeux, est appelé de manière générale 'migration'. La diffusion est un phénomène de transport irréversible qui se traduit par la migration d'espèces chimiques dans un milieu (en vue d'obtenir des concentrations homogènes dans la solution) sous l'effet de l'agitation thermique ce qui provoque un déplacement des constituants des zones de forte concentration vers celles de faible concentration, ce phénomène est régi par la loi de Fick.

a- Première loi de Fick :

Le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration.

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \overrightarrow{grad} C_A = -D_{AB} \cdot \vec{\nabla} C_A \quad (18)$$

D_{AB} (m^2s^{-1}) : le coefficient de diffusion de A dans le milieu B.

À une dimension (par exemple en se plaçant sur l'axe des z), cette équation devient :

$$J_{Ax} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \Rightarrow \varphi_A = \iint_S \vec{J}_A \cdot d\vec{S} \quad (19)$$

φ_A : Flux de particules de A à travers une surface S par unité de temps.

b- Seconde loi de Fick :

La seconde loi de Fick exprime la conservation du nombre de particules i dans un volume donné V est égale au flux sortant du vecteur densité de courant de particules \vec{J}_i à travers la surface fermée S délimitant le volume V.

$$\iiint C_i \cdot dV \Rightarrow \iint \vec{J}_i \cdot d\vec{S}$$

On obtient la deuxième loi de Fick en identifiant les intégrants ci-dessous :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_i \cdot dV = \iint_S \vec{J}_i \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div} \vec{J}_i \cdot dV \quad (20)$$

Le signe moins provient du fait que la concentration diminue quand le flux sortant augmente.

$$\text{On a donc } \frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_i = 0 \quad \text{où} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{J}_i = 0$$

$$\text{À une dimension, l'équation devient : } \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial \vec{J}_i}{\partial x} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial \vec{J}_i}{\partial x} \quad (21)$$

IV-1-3- Mécanismes de transfert :

Les modèles les plus connus pour décrire et simplifier les mécanismes de transfert des matières à travers les membranes semi-perméables et expliquer le mécanisme de la sélectivité des membranes sont:

- Le modèle de type « *solubilisation-diffusion* »
- Le modèle basé sur la notion de « *capillaires* » qui s'applique relativement aux membranes de microfiltration et, avec certaines réserves, aux membranes d'ultrafiltration ;
- Le modèle de type phénoménologique ou « *boîte noire* » qui est très général et s'applique aussi bien à l'osmose inverse qu'à l'ultrafiltration.

IV-1-3-1- Mécanisme de type solubilisation-diffusion :

Ce modèle s'applique aux membranes d'osmose inverse et consiste à considérer que les transferts de solvant et de soluté se font par solubilisation-diffusion : toutes les espèces moléculaires (soluté et solvant) se dissolvent dans la membrane et diffusent à l'intérieur de celle-ci comme dans un solide ou un liquide sous l'action d'un gradient de concentration et de pression. C'est notamment le cas de l'osmose inverse.

Dans le cas d'un seul soluté, Le flux massique de solvant et du soluté traversant la membrane sont donnés par les relations:

$$J_{\text{solvant}} = A (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (22)$$

$$J_{\text{soluté}} = B \Delta C_2 \quad (23)$$

Avec A : perméabilité de la membrane au solvant (en $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) ;

- B : perméabilité de la membrane au soluté (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).
- ΔP (Pa) différence de pression de part et d'autre de la membrane,
- $\Delta \Pi$ (Pa) différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.
- ΔC_2 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) différence de concentration du soluté dans la solution, de part et d'autre de la membrane.

- NB : A et B ont la même unité ($\frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}} = \frac{\text{kg} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Kg}} = \frac{\text{S}}{\text{m}}$)

Les membranes actuelles ont une perméabilité au solvant comprise entre : $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ (acétate de cellulose) et $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ (membranes composites)

La perméabilité au soluté (B) se situe entre 10^{-8} et $10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (ordre de grandeur).

IV-1-3-2- Mécanisme du type capillaire :

Cette théorie, la plus ancienne et la plus simple, consiste à considérer les membranes comme un milieu poreux constitué d'une multitude de capillaires ; dans ce cas, sélectivité et perméabilité peuvent être déterminées à partir du diamètre de pore, du nombre de pores et de leur courbe de distribution. C'est le cas de l'ultrafiltration et de la microfiltration.

Le flux de solvant à travers une telle membrane peut être déterminé par la loi de Poiseuille :

$$J_1 = \frac{\pi d^4 N}{128 \mu z} \frac{\Delta P}{Z} \quad (24)$$

- Avec : J_1 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) débit-volume de solvant par unité de surface de membrane,
- d (m) diamètre de pore,
- μ (Pa \cdot s) viscosité dynamique du solvant,
- ΔP (Pa) différence de pression,
- z (m) épaisseur effective de la membrane,
- N (m^{-2}) nombre de pores par unité de surface de membrane
- Le nombre de pores par unité de surface peut être relié à la porosité par la relation :

$$N = \frac{4\varepsilon}{\pi d^2 \tau} \quad (25)$$

Avec :

ε La porosité de la membrane (volume total des pores de la membrane /son volume apparent),

τ Le facteur de tortuosité (longueur moyenne d'un pore / l'épaisseur de la membrane)

$$J_1 = \frac{\varepsilon d^2}{32 \mu \tau} \frac{\Delta P}{Z} \quad (26)$$

IV-1-3-3- Modèle de transfert de type phénoménologique ou « boîte noire » :

Ce modèle établit des relations phénoménologiques linéaires entre les flux J_i et les gradients de transfert associés F_i , ou non associés F_j , par l'intermédiaire de coefficients phénoménologiques L_{ij} :

$$J_i = L_{ij} F_i + \sum_{i \neq j} L_{ij} F_j \quad (27)$$

Le flux J_i d'une espèce n'est pas uniquement relié à sa force associée F_i mais résulte de toutes les forces impliquées dans le processus global : on est en présence de transferts couplés.

Dans le cas des techniques à membranes, il y a seulement deux flux (solvant et soluté) et deux gradients de transfert (pression et concentration), pour le transfert à travers les membranes :

$$J_1 = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \Pi) \quad (28)$$

$$J_2 = \omega \Delta \Pi + (1 - \sigma) \bar{C}_2 J_1 \quad (29)$$

J_1 et J_2 (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) sont les débits de solvant et de soluté à travers la membrane.

L_p et σ sont les coefficients phénoménologiques L_{ij} de la relation, avec :

- L_p ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) perméabilité au solvant ;
- ω ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) perméabilité au soluté ;
- σ coefficient de réflexion.

Le coefficient σ prend en compte l'effet de la pression sur le transfert de soluté :

$$\sigma = 1 \text{ si } TR = 1 \quad \text{et} \quad \sigma = 0 \text{ si } TR = 0$$

Si $a = 1$, il n'y a pas d'interaction entre le flux de solvant et le flux de soluté (cas de membrane très sélective) et le modèle est identique au modèle de solubilisation-diffusion:

$$J_1 = L_p (\Delta P - \Delta \Pi) = A (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (30)$$

$$J_2 = \omega \Delta \Pi \equiv B \Delta C_2 \quad (31)$$

IV-2- Phénomènes de polarisation et colmatage :

IV-2- 1- Phénomène de polarisation :

C'est le phénomène d'accumulation progressive des espèces (molécules ou particules) arrêtées à la surface de la membrane (polarisation de concentration). La polarisation est un **phénomène réversible** qui disparaît si le gradient de transfert est annulé.

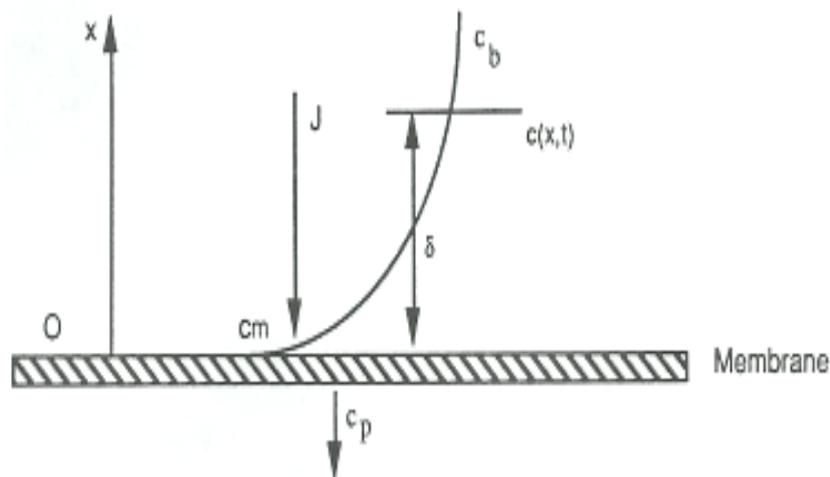


Figure 56 : Polarisation en filtration tangentielle

Les conséquences engendrées par le phénomène de polarisation sont :

➤ La diminution du flux de perméat :

En osmose inverse, une augmentation de la concentration près de la membrane va se traduire par une augmentation de la pression osmotique π de la solution et une diminution de la pression efficace ($\Delta P - A\pi$), ce qui se traduit par une diminution du flux de perméat.

➤ **La variation de la sélectivité :**

Une augmentation de la concentration près de la membrane peut se traduire soit par une augmentation de la concentration dans le perméat, soit par une diminution lorsqu'il y a dépôt et que celui-ci joue le rôle d'une deuxième membrane.

➤ **Le colmatage dû à des précipitations ou des formations de gel :**

Des phénomènes secondaires peuvent se produire lorsque la concentration C_m atteint certaines valeurs.

Dans le cas de l'osmose inverse : on peut atteindre la limite de solubilité des sels et avoir formation de *tartre* (CaSO_4 , CaCO_3 par exemple) lors de la déminéralisation des eaux salines.

Dans le cas de l'ultrafiltration : la concentration en macromolécules à la surface de la membrane peut atteindre la *concentration de gel* C_g à partir de laquelle le soluté est sous forme quasi solide.

Les effets du colmatage et de la polarisation sur le flux de perméation à travers une membrane sont schématisés sur la figure 57.

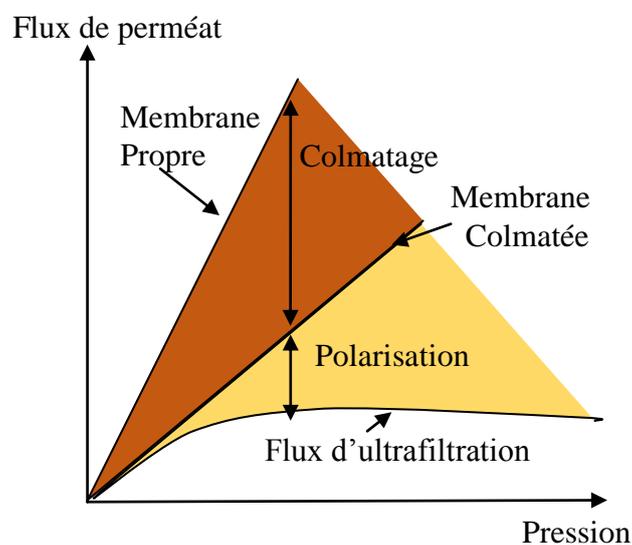


Figure 57 : Effets de la polarisation et du colmatage sur le flux de perméat et ultrafiltration.

IV-2- 2- Phénomènes du colmatage :

IV-2- 2-1- Définition du colmatage :

Le colmatage peut être défini comme l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane, excepté la compaction et la modification chimique. Il s'agit de phénomènes physiques, chimiques, biologiques, se produisant à l'interface membrane-solution ou dans le volume poreux, dont la conséquence est une **obstruction des pores** entraînant à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité.

IV-2- 2-2- Causes de colmatage :

- **Adsorption** : Interactions physico-chimique sur la membrane, formation de couches monomoléculaires (couche de Langmuir) par des liaisons hydrogènes ou ioniques
- **Gélification** : Insolubilisation des macromolécules à la surface de la membrane du fait de la concentration, des modifications de pH, de la pression
- **Dépôt de matière en suspension** : Interaction particule/particules et particules/paroi favorisant le dépôt
- **Précipitation** : Précipitation de sel du à l'augmentation de la concentration au niveau de la membrane

IV-2- 2-3- Mécanismes du colmatage :

Le colmatage d'une membrane peut résulter soit de l'obstruction des pores à l'intérieur même de la membrane (colmatage en profondeur), soit de phénomènes d'adsorption, soit enfin d'un dépôt de matière par convection.

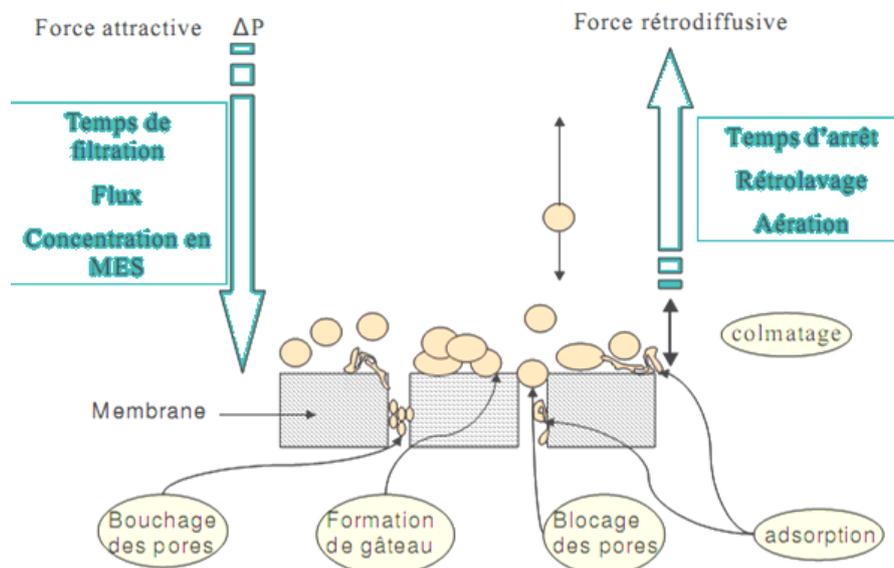


Figure58 : Schéma des différents mécanismes de colmatage.

- **Colmatage en profondeur par obstruction des pores :**

Le colmatage en profondeur se rencontre principalement en ultrafiltration et en microfiltration lorsque les courbes de répartition des diamètres de pores de la membrane et des diamètres des particules à retenir sont voisines ou se chevauchent.

➤ **Phénomènes d'adsorption :**

L'adsorption est essentiellement un phénomène de surface ; elle joue donc un rôle important dans le mécanisme du colmatage des membranes d'ultrafiltration ou de microfiltration qui, par nature, sont microporeuses.

➤ **Dépôt de matière par convection :**

Le flux de matière apportée à la paroi de la membrane par convection doit être éliminé en permanence par la **contrainte de cisaillement à la paroi** T_w , c'est-à-dire par la force exercée par le fluide en écoulement tangentiel sur un élément de surface de la membrane.

Paramètres de colmatage:

Les paramètres qui influencent le colmatage se lient à :

- **La structure de la membrane:** (composition chimique, dimension des pores, tension et charge de surface, hydrophobicité, rugosité et porosité.
- **La nature du milieu (conditions biologiques) telles que :** la nature des espèces existantes, leurs charge massique, mécanisme de croissance et la structure des floes, leurs hydrophobicité et l'oxygénation du milieu.
- **Aux conditions hydrodynamiques :** flux, pression transmembranaire, vitesse tangentielle, vitesse de gaz, nombre de Reynolds, le temps de filtration et de relaxation.
- **Aux conditions physicochimiques :** température, viscosité, force ionique, pH, substances minérales dissoutes, matières minérales ou organique solubles, colloïdales ou macrocolloïdales, concentration de la suspension.

IV-2- 2-4- La lutte contre le colmatage :

Pour éviter le colmatage ou au moins diminuer sa fréquence de formation, on a recourt à plusieurs techniques :

- Le changement des conditions opératoires,
- Le décolmatage en flux inverse en cours de filtration,
- Le rinçage à l'eau pour éliminer le colmatage réversible,
- Le nettoyage physicochimique des membranes pour éliminer l'irréversible.

Techniques de lutte contre le colmatage :

a. Nettoyage à contre courant :

- Envoi à contre courant sous pression du liquide filtrer qui permet de renvoyer les particules dans le courant du retentât.
- Permet d'enlever l'encrassement à la surface de le membrane et une partie du colmatage en profondeur.

- Dans le traitement d'eau, possibilité d'améliorer l'efficacité par
 - ✓ Envoi simultané d'air,
 - ✓ Envoi du retentât avec impureté à l'égout.
- b. Régénération, nettoyage**
- **Température** : limitée par la température maximale admissible de la membrane
- **Action mécanique: débit de circulation élevé avec une basse pression**
- **Avec des produits chimiques** : tels que
 - ✓ Détergents alcalins pour le nettoyage des matières organiques
 - ✓ Détergents acide pour le nettoyage des matières inorganiques
 - ✓ Détergent à base d'enzymes
 - ✓ Améliorations avec agent mouillant, complexant, oxydant

Les techniques de décolmatage physique ou de limitation du colmatage ne permettent pas d'éviter le colmatage des membranes par adsorption. Pour retrouver une meilleure perméabilité, il est nécessaire de faire un nettoyage chimique. Il peut s'effectuer de diverses façons avec une efficacité plus ou moins grande.

Les conditions de nettoyage dépendent à la fois de la membrane et de la nature du colmatage (tableau 15).

Des agents détergents, basiques ou acides, sont principalement utilisés. Les réactifs sont :

- La soude permet d'éliminer les matières organiques ($T > 60^{\circ}\text{C}$; 100 g.L^{-1}),
- Les acides (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) éliminent les dépôts minéraux,
- L'hypochlorite de sodium (NaHClO) élimine les bactéries : son pouvoir oxydant permet d'agir sur les matières organiques,
- Les tensioactifs et les détergents.

c. Remplacement de la membrane

d. Le rétrolavage

Le rétrolavage consiste à injecter du perméat à contre-courant au travers de la membrane pendant un temps très court mais sous pression supérieure à la pression transmembranaire de filtration. Réalisé périodiquement, il permet de décoller et d'entraîner le dépôt.

L'efficacité du décolmatage par rétrolavage est variable en fonction du type de colmatage de la membrane. Si l'encrassement est dû à la formation d'un dépôt, le rétrolavage est efficace. Par contre, si un biofilm s'est formé à la surface de la membrane, ce dernier aura tendance à recouvrir complètement les pores membranaires, et le décolmatage par inversion du flux de filtrat peut être insuffisant pour le détacher complètement. Le rétrolavage permet par contre de travailler à des flux de perméat plus importants, avec des résistances beaucoup plus faibles.

Selon la nature et la géométrie des matériaux membranaires, un prétraitement peut s'avérer nécessaire (tableau 14).

Tableau 14 –Géométries et caractéristiques des membranaires.

Géométrie et matériau	Rapport aire membranaire/ encombrement (m²/m³)	Particularités	Prétraitement
Plane :sur montage filtre- presse Polymères et céramiques dans quelques cas	10 à 100	<ul style="list-style-type: none"> - Adaptée aux pressions faibles - Séparateurs souvent nécessaires dans les compartiments - Changement possible membrane par membrane - Démontage assez aisé - Seule géométrie pour procédés électromembranaires 	Préfiltration nécessaire surtout en présence de grilles de séparation des membranes
Plane spiralée Polymères exclusivement	100 à 1 000	<ul style="list-style-type: none"> Séparateurs indispensables Nettoyage et désinfection difficiles Adaptée aux pressions moyennes à élevées Mal adaptée aux débits de filtration élevés (clarification) Mal adaptée au traitement des suspensions 	Préfiltration indispensable
Fibres creuses Polymères surtout et céramiques dans quelques cas	100 à 1 000	<ul style="list-style-type: none"> Autosupportée Régime laminaire et pression limitée Inadaptée aux suspensions 	Préfiltration indispensable Écoulement laminaire
Tubulaire Céramique essentiellement Quelques cas de polymères	10 à 100	<ul style="list-style-type: none"> Autosupportée Régime turbulent la plupart du temps Très adaptée aux hautes pressions et aux suspensions 	Préfiltration non nécessaire, mais risque d'abrasion si particules dures Écoulement turbulent

Tableau 15 – Familles de composants utilisés pour le nettoyage de membranes, fonctions principales et risques associés

Agent de nettoyage	Action supposée	Conditions d'usage	Risques
Solutions alcalines (hydroxydes)	Hydrolyse des protéines, saponification de graisses	pH > 12 40°C < T° < 50°C	Matériaux polymères (acétate de cellulose, greffages et modifications diverses) peuvent ne pas supporter ce type de traitement
Solutions acides (acide nitrique, sulfurique, chlorhydrique)	Dissolution de sels récipités et dépôt d'hydroxydes	20°C < T° < 50°C	Corrosion des pompes, capteurs, joints ; dégradation des membranes
Enzymes {papaine, protéases, chymotrypsine, etc.}	Dissolution des protéines et des matières organiques ; pour membranes ou systèmes ne supportant pas les lavages alcalins	0,01 à 0,1 % en masse 40 °C	Dégradation de membranes, difficultés d'élimination au rinçage
Tensioactifs	Élimination des matériaux hydrophobes, peu ou non hydrosolubles		Modification des propriétés de surface des membranes
Complexants	Élimination de cations multivalents et d'ions	Couplés avec un lavage acide	Risques alimentaires
Désinfectants (peroxydes, métabisulfite, hypochlorite)	Destruction de micro-organismes et de biofilms Nettoyage de matière organique (effets oxydants)	Concentration en hypochlorite : 5 à 40 ppm pH préférentiellement alcalin	Corrosion (oxydation) Vieillessement de matériaux

2^{ème} PARTIE :
PROCEDES DE SEPARATION
MEMBRANAIRE

V- PROCÉDÉS DE SÉPARATION MEMBRANAIRE

Les procédés de séparation sur membranes peuvent être définis comme des techniques de séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes perméables. Ils sont utilisés pour séparer le soluté (dialyse) soit pour séparer le solvant (solvo-transfert) ; selon la porosité des membranes et la nature de la force motrice utilisée (à température constante) on distingue (Tableau 16):

Tableau 16 – Procédés de séparation membranaire selon la porosité des membranes et la contrainte exercée.

Types de membranes Contraintes	Ionophores	Poreuses	Denses
Gradient de concentration	Dialyse ionique	Dialyse moléculaire (hémodialyse)	Osmose
Gradient de potentiel électrique	Electrodialyse	Electro-ultrafiltration	Electro-osmose
Gradient de pression	Piézodialyse	Micro-,Ultra-,Nano-filtration	Osmose inverse

La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, la pervaporation et la perméation en phase gazeuse utilisent des membranes denses non poreuses. La pervaporation et la perméation en phase gazeuse se distinguent des précédentes par l'emploi de gaz et non de liquides lors du processus de séparation.

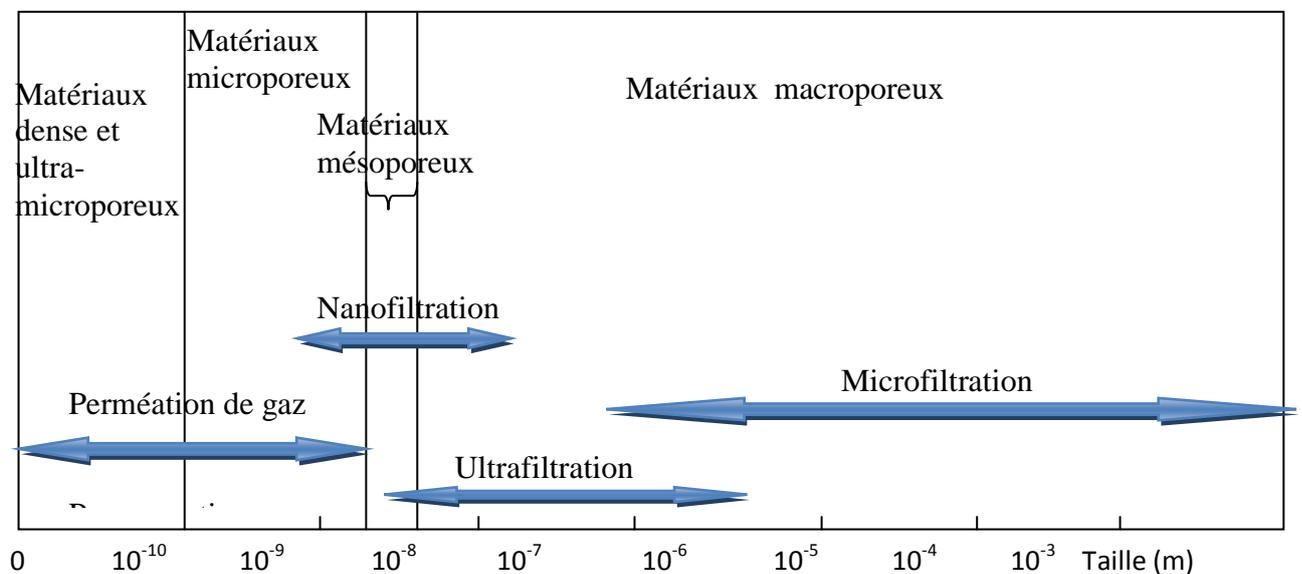


Figure 31: Les procédés membranaires et les types de membranes et d'espèces moléculaires misent en jeu.

Les techniques électro-membranaires reposent toutes sur le principe d'échange d'ions et elles utilisent le courant électrique comme force motrice pour la séparation. L'électrodialyse met en jeu un champ électrique pour déplacer des espèces ionisées en solution à travers des membranes denses, porteuses elles mêmes de charges électriques.

Tableau 17 : Caractéristiques des différents procédés membranaires

Procédé	Type de Membrane et taille de pores	Matériaux de la membrane	Force motrice
Microfiltration	membranes poreuses isotopes ou anisotropes, 0.1 -10 microns	Inorganique (céramique, Oxydes (Al, Ti, Zr), Graphite,..) ou Organique (Polymères, acétate et nitrate de cellulose, PVDF, Polyamides, Polysulfone, PTFE,..)	différence de pression, 1 - 5 bar
Ultrafiltration	membrane poreuse anisotrape ou composite, 1-10 nm	Organique (Polysulfone, Polypropylène, Nylon 6, PTFE,..)ou Inorganique (Céramique, oxydes métalliques,..)	différence de pression, 1-10 bar
Nanofiltration	membrane poreuse anisotrope ou composite	Acétate de cellulose, Polyamides aromatiques,	différence de pression, 10-30 bar
Osmose Inverse	membrane anisotrope, 0,5 -1.5 nm	Polymers. Cellulosic acetate, Aromatic Polyamide	différence de pression, jusqu'à 200 bar
Pervaporation	Membrane asymétrique non-poreuse	Poly acrylonitrile. Polymères	Différence de pression partielle/tension de vapeur
Perméation de vapeur	Membrane asymétrique non-poreuse	Poly acrylonitrile. Polymères	Différence dépression partielle/tension de vapeur
Perméation gazeuse	Membranes denses	Polymères & copolymères	Différence de pression (hydrostatique) et différence déconcentration
Electrodialyse	Membranes échangeuses d'ions	polystyrène Sulfonique réticulé	gradient de potentiel électrique

Tableau 18 : Le principe de séparation des procédés membranaires

Procédés Mécano-membranaires	Abréviation	Perméabilité	Sélectivité	Sélectivité Adimensionnelle	Sélectivité Adimensionnelle
Microfiltration tangentielle	MFT	Densité de flux transmembranaire J	Pouvoir d'arrêt absolu		
Évaporation Transmembranaire	ETM		Solubilité		
Ultrafiltration	UF		Seuil de coupure	Taux de rétention	
Nanofiltration	NF			Taux de rejet taux de rétention	
Osmose inverse	OI		Solubilité	Taux de rejet	
Diffusion gazeuse	DG		Libre parcours moyen	Coefficient de sélectivité	Facteur de séparation
Perméabilité gazeuse	PG		Solubilité		

Tableau 19 : Principaux paramètres caractérisant le fonctionnement du procédé membranaire

Paramètre	Signification	Relation
Pression trans-membranaire (PTM)	force agissante de l'opération définie par la moyenne des pressions alimentation, P_A , et retentat, P_R , à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat, P_P .	$PTM = \frac{P_A + P_R}{S} - P_P \quad (32)$
Flux de perméation	Productivité du procédé défini par le débit de perméation, Q_p , divisé par la surface membranaire. Il représente aussi la vitesse du fluide perpendiculaire à la surface de la membrane.	$J = \frac{Q_p}{S} \quad (33)$
Taux de rejet (ou taux de rétention)	Sélectivité du procédé : $R=1$ signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane (la concentration dans le perméat $c_p=0$) alors que $R=0$ correspond à un soluté non retenu, concentration identique dans le perméat c_p et le retentat c_R ($c_p=c_R$).	$R = 1 - \frac{c_p}{c_R} \quad (34)$
Perméabilité de la membrane au solvant, L_p	paramètre intrinsèque de la membrane décrivant sa résistance hydraulique, R_m , vis à vis du solvant : (en $m \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ou $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	$J = L_p PTM = \frac{PTM}{R_m} \quad (35)$
Taux de conversion	Fraction de liquide qui traverse la membrane	$Y = \frac{Q_p}{Q_A} \quad (36)$

VI- PROCÉDÉS DE SÉPARATION À GRADIENT DE PRESSION :

D'une manière très générale, des différences arbitraires entre les procédés de séparation membranaire sont faites sur la base des tailles des espèces qu'elles sont censées séparer.

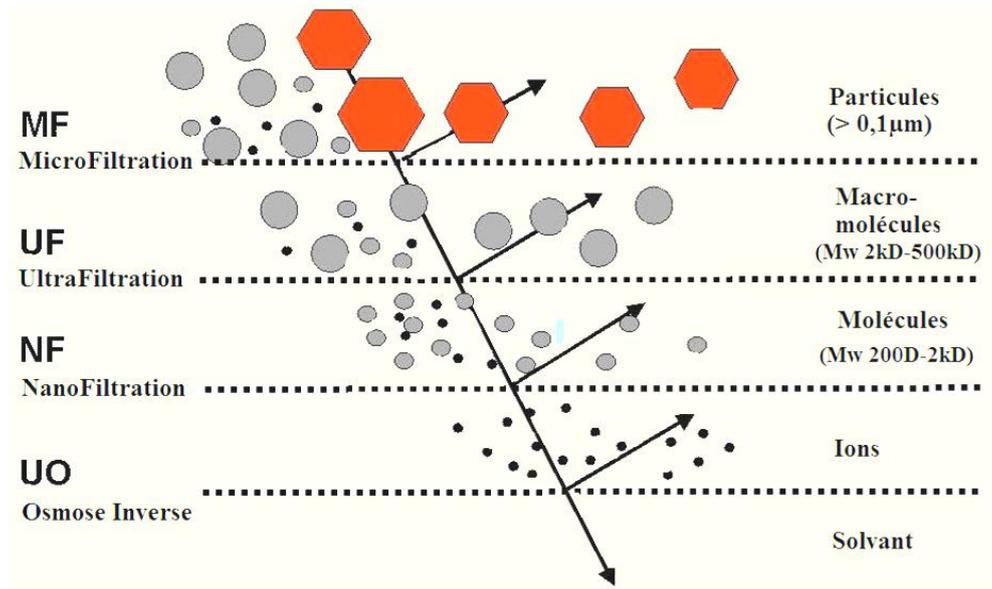


Figure 32 : Les plages de filtration des différents procédés de séparation membranaire

Parmi les divers procédés de séparation membranaire, on trouve :

a- La filtration membranaire :

Les techniques de filtration membranaire ont recours à des membranes poreuses. Les composés retenus sont sélectionnés sur une base stérique, c'est-à-dire en fonction de la taille des molécules qui les composent. Aux effets stériques peuvent s'ajouter des effets d'interaction électrostatique lorsque des membranes à petites tailles de pores sont utilisées.

On distingue trois niveaux de filtration membranaire, principalement par la taille des pores :

- La microfiltration (MF) pour laquelle la taille des pores est de l'ordre du micromètre situant généralement entre 0,1 à 10 µm;
- L'ultrafiltration (UF) se situe entre la microfiltration et la nanofiltration, avec une taille de pores variant de 1 à 100 nm (0,001 à 0,1 µm);
- La nanofiltration (NF) où la taille de pores est de l'ordre du nanomètre (0,001 µm).

b- L'Osmose Inverse :

L'espace libre entre les grains du matériau membranaires est voisin de l'Angström. À cette échelle, on ne parle plus de membrane poreuse, mais plutôt de membrane dense.

VI-1- Modes de filtration :

Les membranes peuvent être utilisées en filtration selon deux modes : frontale ou tangentielle.

VI-1-1- Filtration frontale :

Le mode de filtration frontale est décrit par le passage forcé (grâce à une différence de pression) du liquide au travers la membrane filtrante. Les particules à filtrer s'accumulent à la surface du support filtrant côté retentat, ce qui peut entraîner une chute du flux de perméation causée par le colmatage de la membrane. Ce mode de filtration est donc efficace dans le cas de solutions peu concentrées et peu colmatantes. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation et dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie.

Conditions opératoires principales

- Débit de filtration
- Pression

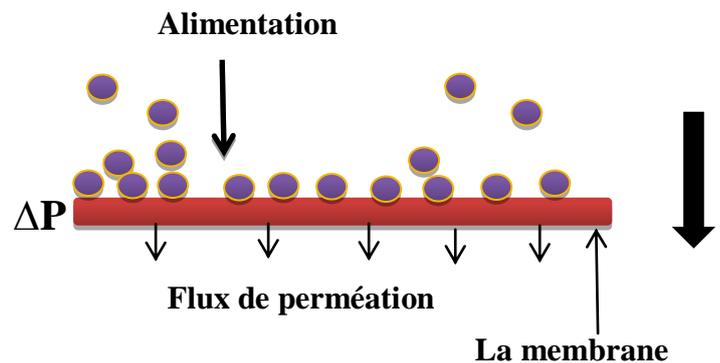


Figure 33 : Présentation de fonctionnement de la filtration frontale

VI-1-2- Filtration tangentielle :

La filtration tangentielle est caractérisée par un écoulement tangentiel du liquide à filtrer (retentat) à la surface de la membrane sous l'action d'une différence de pression, cette circulation du retentat empêche la formation d'un dépôt (colmatage) à la surface de la membrane. La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler :

- Une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures)
- Avec un flux de perméation à peu près constant.

Conditions opératoires principales

- Débit de filtration
- Pression
- Débit de circulation

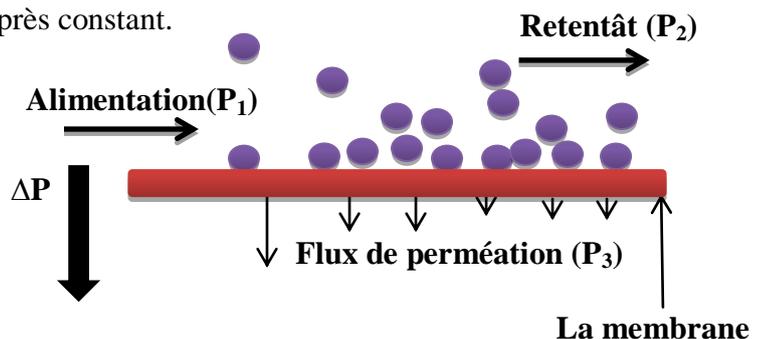


Figure34 : Présentation de fonctionnement de la filtration tangentielle

Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire (PTM) est calculée de la façon suivante :

$$\Delta P = PTM = \left(\frac{P_1 + P_2}{2} \right) - P_3 \quad (32)$$

Avec ΔP : la pression transmembranaire,

P_1 : la pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane,

P_2 : la pression en sortie de module

P_3 : la pression dans le compartiment retentat souvent égale à la pression atmosphérique.

VI-2- Osmose Inverse :

L'osmose inverse est un procédé de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes semi-sélectives sous l'effet d'un gradient de pression.

VI-2-1- Principes de l'osmose inverse :

L'osmose désigne le phénomène de diffusion des molécules de solvant (l'eau de façon générale) à travers une membrane semi-perméable qui sépare deux liquides de concentrations en soluté différentes. Le passage de solvant d'un compartiment à l'autre va créer une différence de pression *hydrostatique* qui va compenser exactement la différence de pression *osmotique*.

Le phénomène d'osmose nécessite la présence de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire perméable uniquement à l'eau (ou au solvant de façon plus générale) et imperméable aux solutés. Lorsque les deux solutions ne contiennent pas le même nombre de particules dissoutes par unité de volume, on observe un mouvement d'eau qui va tenter de compenser cette différence de concentration en diluant le compartiment le plus concentré.

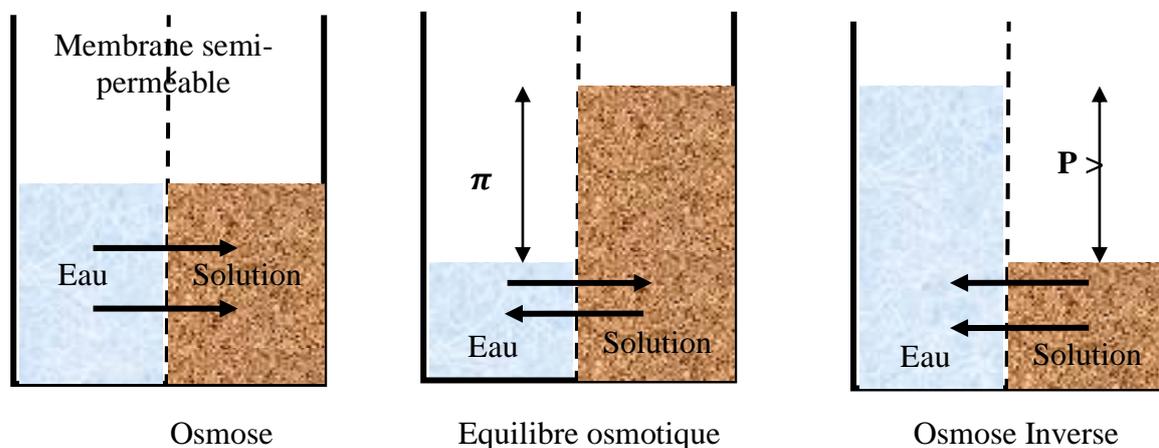


Figure 35 : Schéma du principe de l'osmose inverse.

L'osmose inverse est le même processus inversé. En appliquant sur la partie la plus concentrée une pression mécanique supérieure à la pression d'équilibre osmotique, on inverse le sens de circulation de l'eau. La sélectivité des membranes d'osmose inverse pour les différentes espèces chimiques dépend de leur possibilité de solvatation par l'eau. Les espèces les plus fortement solvatées ont un taux de rejet toujours plus important, c'est pour cela que:

- Les ions sont mieux retenus que les molécules.
- Les protéines ont une rétention plus faible pour des pH proches du point isoélectrique.
- Pour les acides faibles, le taux de rejet est élevé lorsque le pH est supérieur au pK.
- Pour des ions de valence différente, le taux de rejet croît avec la valence des ions.
- Pour des ions de même valence, le taux de rejet diminue si leur masse molaire augmente.

VI-2-2- Structure des membranes d'osmose inverse :

Les membranes d'osmose inverse sont composées d'une couche mince (couche active, peau) de faible épaisseur (0,1 et 1,5 μm), comportant des micropores ; cette couche active est supportée par une ou plusieurs couches, à la fois plus poreuses et mécaniquement plus résistantes.

La couche mince contrôle le passage sélectif des substances. La sélectivité et la perméabilité des membranes d'osmose inverse résultent des effets récurrents dus à la solubilité et à la diffusion des substances dans le matériau membraneux.

Ainsi, chaque constituant du milieu traité, solvant ou soluté, se dissout plus ou moins dans le matériau de la peau. Ensuite, les molécules ou ions dissous diffusent au travers du matériau de la couche mince sous l'action de la force motrice de transfert due au gradient de pression, essentiellement hydrostatique.

En général, l'étape de dissolution est prépondérante, déterminant la nature des substances qui pourront traverser la membrane.

Dans le cas des membranes perméables à l'eau, la sélectivité est directement liée à la facilité d'hydratation des ions. Comme l'eau est un solvant polaire, les ions sont plus solvatés que les molécules ou que les substances neutres. Par suite, ces dernières franchiront plus difficilement la membrane. De même, les ions divalents qui ont une énergie d'hydratation supérieure à celle des ions monovalents, auront plus de difficulté à passer que ces derniers.

En solution aqueuse, l'ionisation des substances dépend du pH, et d'autres paramètres de solubilité (température, pression...), la séparation par les membranes d'osmose inverse est surtout fonction de la nature de la couche active.

Les membranes d'osmose inverse sont fabriquées à partir de deux classes de polymères : acétates de cellulose et polyamides. Les membranes à base de polyamide sont à la fois plus sélectives et plus perméables et plus utilisées aujourd'hui que les membranes en acétate.

Dans le cas des membranes organiques anisotropes, cette couche est constituée soit d'acétate de cellulose, soit de polyamide, soit de polysulfone modifiée, ou bien encore, de polymères dérivés.

Les membranes composites ont une couche active formée de polyamide, de polyétheramide, de polyétherurée, de polyéther, de polyalcool vinylique ou de polyéthersulfone.

Les grandeurs caractéristiques des membranes d'osmose commercialisées sont rassemblées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Grandeurs caractéristiques des membranes d'osmose inverse

Grandeur	Renseignements
Fabricant	Nom de la société ou de la division de la société concernée
Marque	Nom sous lequel le matériau est commercialisé, avec éventuellement l'indication d'un dépôt légal, ® ou ™
Code	Repère attribué par le fabricant, parfois abrégé
Matériau	Indique la nature du matériau sélectif, dans tous les cas un polymère
Taux de rejet	C'est le rapport de la différence de la concentration de la substance en amont et en aval de la membrane sur la concentration en amont. Il s'exprime en général en pourcentage et a pour symbole TR. Le taux de rejet pour une substance donnée n'est pas une constante intrinsèque de la membrane, car il dépend aussi des conditions opératoires et du milieu. En général, il est donné pour du chlorure de sodium dans des conditions de concentration et température précisées.
Densité du flux à l'eau	C'est la quantité de perméat qui traverse l'unité de surface de membrane pendant l'unité de temps pour une différence de pression donnée. Parfois, elle peut être déduite des valeurs du débit indiquées pour le ou les modules correspondants (s'y reporter). Elle s'exprime en général en $m^3/m^2 \cdot j \cdot bar$. Habituellement le perméat est de l'eau dessalée
Taux de récupération	C'est la fraction d'eau dessalée recueillie comme perméat par rapport à l'alimentation
Pression	Pression d'essai de la membrane, ou pression maximale ou pression recommandée pour son usage. Elle s'exprime en kPa (1 kPa = 0,01 bar)
Température	Température maximale ou température recommandée pour l'usage de la membrane. Elle s'exprime en degrés Celsius (°C)
pH	Indique les valeurs extrêmes du domaine du pH que peut supporter la membrane

	pendant une période de temps prolongée Hydrophilicité Indique le « caractère hydrophile » de la membrane (cf. articles K 364 et K 365)
Module	Indique le type de module commercialisé utilisant la membrane
Tolérances	Indique la teneur maximale de certains composés et la durée de contact
Applications	Il s'agit de donner quelques domaines d'applications courants : dessalement ou concentration

Tableau 21 : Propriétés des membranes d'osmose inverse de marque Millipore

Code	Matériau (1)	Taux de rejet (%)	Pression (4) (kPa)	Tenue en Température (°C)	pH (5)	Module (6)	Applications
Nanomax50	PA	65 (2)	40	4 à 50	4 à 10	MBS	Industrie pharmaceutique : concentration, dessalage
Nanomax95	PA	96 (3)	40	4 à 50	4 à 10	MBS	
(1) PA : polyamide, film mince composite ; (2) mesuré avec NaCl 1 g/L, à pH = 7, sous 7 bar ; (3) mesuré avec NaCl 1 g/L, sous 11 bar ; (4) valeur maximale ; (5) nettoyage : 2 à 4 et 10 à 11, à 40 °C ; (6) module bobiné en spirale MBS :							
							
Type	Surface (m ²)	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Débit du retentat (L/min)			
Helicon RO 4	0,4	46	305	4			
Helicon RO 60	5,8	102	635	40			
Helicon RO 300	32	203	1 016	150			

VI-2-3- Procédés d'osmose inverse (modules et installation) :

Trois types de modules sont utilisés en osmose inverse : les modules spirales (les plus utilisées), les modules tubulaires et les modules en fibres creuses. Les unités d'osmose inverse comportent principalement en plus des modules les éléments suivants:

- Une pompe à haute pression (40 à 80 bars) pour l'osmose inverse.
- Un échangeur de chaleur pour maintenir les liquides aux températures souhaitées.

Les membranes Industrielles d'OI ont un débit de perméat entre 1,4 – 37,9 m³/j, c'est pour cela que de nombreuses membranes sont souvent nécessaires pour respecter les conditions requises de l'installation. Les membranes sont regroupées en séries et arrangées en parallèle pour satisfaire les caractéristiques de débit et de pression des membranes ainsi que les besoins de l'installation:

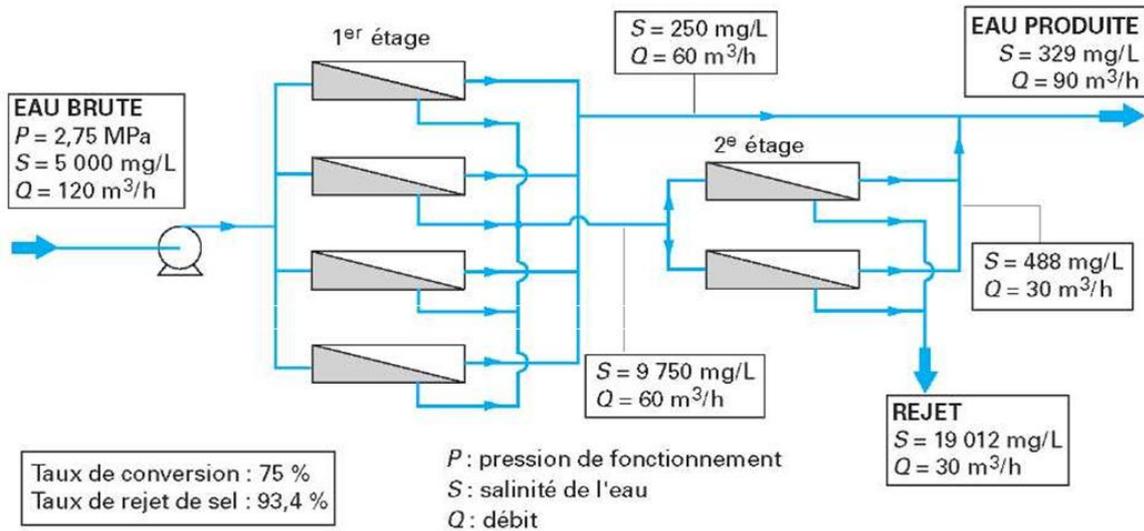


Figure 36 : Montage classique d'osmose inverse en série-rejet
« deux étages en monopassage »

Le nombre total de membranes et de tubes de pression requis et leur arrangement dépendent du débit de perméat et de la pression appliquée, c'est-à-dire, salinité et température. Les procédés existent en discontinu comme en continu avec dans les deux cas des montages permettant le recyclage des concentrats pour améliorer la séparation. Une étape d'élimination préalable des plus grosses particules est toujours nécessaire.



Figure 37 : Installation d'osmose inverse pour le traitement des eaux

Avantages :

- Opération à température ambiante ce qui évite la dégradation de molécules fragiles.
- Pas d'intervention de réactifs chimiques comme des agents d'extraction.
- Consommation énergétique.

Inconvénients :

- Baisse de la perméabilité et modification de la sélectivité en cas de colmatage des membranes.
- Sélectivité entre les espèces chimiques "soluté" toujours inférieure à 100 %.
- Durée de vie limitée des membranes soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.

VI-2-4- Applications Industrielles :

Les principales applications de l'osmose inverse sont les suivantes:

1. **Traitement des eaux:** dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, production de l'eau ultrapure (industries électronique, pharmaceutique ...).
2. Extraction de protéines du lactosérum dans l'industrie laitière.

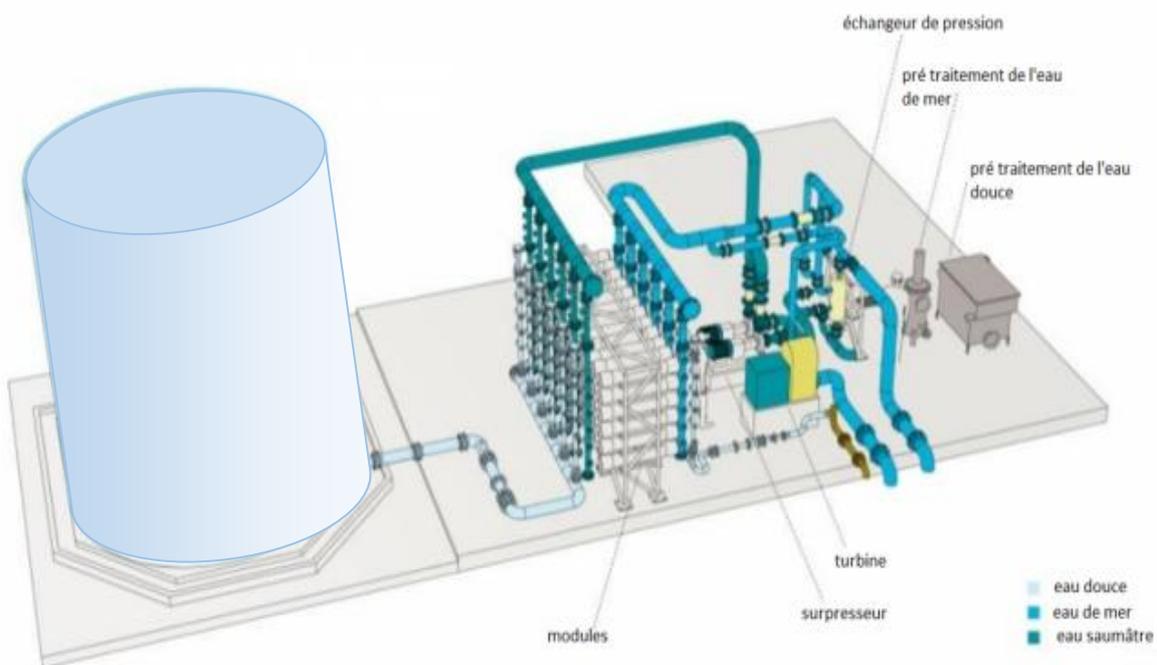


Figure 38 : schéma d'une installation de dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres

VI-3- Nanofiltration (NF) :

La nanofiltration est une technique de séparation des éléments contenus dans un liquide. Elle utilise des membranes semi-perméables dont le diamètre des pores varie entre 0,001 et 0,01 micromètre.

VI-3-1- Principe :

Cette technique élimine les agents colorants, les ions polyvalents (métaux lourds), les micropolluants organiques (pesticides), et les nitrates. La nanofiltration est donc utilisée dans les procédés de dépollution, mais également pour l'adoucissement et la décoloration de l'eau. Les espèces concernées par la nanofiltration ont des tailles proches à celle de la molécule d'eau. Des molécules et des ions sont souvent partiellement retenus par ces membranes. Plus que toutes les autres membranes, ces membranes présentent des mécanismes de sélectivité mixtes basés à la fois sur la charge et sur la taille des molécules. Elles permettent donc des séparations entre ions et petites molécules sur la base de leur taille. Les tailles des pores étant petites, les pressions nécessaires sont plus élevées qu'en ultrafiltration et les flux sont en général modérés. Les applications de la nanofiltration sont développées dans le domaine du traitement de l'eau et du traitement de certains fluides biologiques.

VI-3-1- Les membranes de nanofiltration :

Les membranes de nanofiltration sont presque exclusivement polymériques et se présentent essentiellement sous forme de modules en fibres creuses et de modules spiralés. Ce sont des membranes anisotropes, parfois composites, mais toujours avec une peau aux pores de petite taille. Quelques membranes inorganiques sont également proposées sur le marché dans une gamme de sélectivité se situant entre la ultrafiltration et nanofiltration.

Ces membranes se caractérisent par leur rétention pour un ou plusieurs sels inorganiques simples (NaCl, CaCl₂, etc.) et par leur rétention pour des molécules neutres (en général des sucres tels que fructose, glucose, etc.). La concentration des solutions à laquelle ces mesures sont faites est une donnée qui peut être utile à l'utilisateur, lorsqu'elle est disponible, car ces caractéristiques dépendent fortement de l'environnement physico-chimique.

VI-4- Microfiltration (MF) et Ultrafiltration (UF) :

VI-4-1- Microfiltration (MF) :

La microfiltration est une technique de séparation physique des éléments. Elle utilise des membranes filtrantes dont le diamètre des pores est compris entre 0,1 et 10 micromètres.

La microfiltration est un procédé de séparation entre une phase finement divisée et une phase liquide. La séparation de particules plus petites fait appel à l'ultrafiltration ou la nanofiltration. La microfiltration élimine donc les matières en suspension, les micro-algues et les bactéries présentes dans un liquide. D'autre part, une partie des protéines virales est aussi éliminée, non pas par l'action des pores, mais par fixation sur le biofilm bactérien qui se développe sur la membrane.



Figure 39 : Membranes et filtres pour microfiltration

La migration des produits d'un côté à l'autre de la membrane est obtenue par une différence de pression. La différence de pression appliquée est généralement inférieure à 3 bars.

On distingue en effet deux types de microfiltres :

-les filtres en profondeur, où la totalité de la charge traverse la barrière, les constituants retenus s'accumulent en amont et dans la masse de la membrane, et finissant par la colmater entièrement, ces filtres doivent être changés périodiquement, et ne servent en générales qu'une fois,

-Les filtres écrans, véritables membranes, capables de retenir les particules en amont, et où l'en évite le colmatage que par une circulation rapide et tangentielle de la charge, comme en ultrafiltration. C'est le principe de la filtration tangentielle.

La séparation par microfiltration concerne en générale les particules en suspension. Dans la pratique, on rencontre ce type d'opération lorsqu'on procède à la clarification d'un milieu, en recherchant à éliminer la matière colloïdale et particulaire, avant utilisation ou post-traitement du milieu. Une autre grande application de cette technique est la rétention de micro-organismes tels que les bactéries.

Cette opération se caractérise par des débits volumiques de perméat plutôt élevés et par la présence, parfois, de particules en suspension dans le retentat. Les configurations planes et spiralées sont alors peu adaptées. Des modules à fibres creuses et des membranes tubulaires sont plutôt employées.

La mise en œuvre de la microfiltration doit tenir compte des caractéristiques des membranes et de leur facilité au colmatage. La membrane étant choisie, sa mise en marche a une importance très grande sur le colmatage, donc sur le rendement de l'opération. De façon générale, deux règles aux contraintes doivent être observées :

- la pression transmembranaire (PTM) doit être maintenue très faible, en particulier, au démarrage de l'installation, lors de la mise en route de pompes et lors de la fermeture des vannes de régulation de la pression. Il est indispensable de veiller à ce que la pression transmembranaire augmente très progressivement. En effet, pour les membranes de microfiltration ayant une très grande perméabilité, si la pression initiale augmente trop rapidement, le flux risque d'être immédiatement très élevé, mais pour une durée de temps très courte. Un tel fonctionnement génère un colmatage de la membrane très important compromettant ainsi le rendement pour le restant de l'opération. Une régulation de l'installation sur la base d'un flux de filtration constant plutôt que sur une pression de consigne est en général bien plus avantageuse du point de vue de la maîtrise du colmatage.
- La vitesse de circulation doit être élevée, car l'origine du colmatage est ici particulière. Plus les particules que l'on souhaite éliminer de la surface de la membrane sont petites, plus la vitesse doit être élevée. Cette règle va cependant à l'encontre de la précédente, car un débit de recirculation élevé entraîne une perte de charge le long de chaque module, donc nécessite une augmentation de la pression d'entrée, ce qui augmente la différence de pression transmembranaire.

Les membranes de microfiltration sont caractérisées essentiellement par un diamètre nominal de pores. Un compromis est donc à chercher entre longueur de modules, vitesse de circulation et pression transmembranaire maximale qui est, très souvent, le critère le plus important. Des modules à fibres creuses et des membranes tubulaires sont généralement employées.

1- La microfiltration tangentielle :

La microfiltration tangentielle permet, comme l'ultrafiltration, de filtrer une charge (liquide, gaz poussiéreux ou aérosol), de la concentrée ou d'extraire un filtrat stérile et débarrasser de ses particules en suspension, grâce à une membrane, et selon ses propriétés de rétention. Ces dernières s'évaluent en diamètre moyen (μm) des particules retenues.

2- Avantage et inconvénient :

Les avantages :

- ❖ Une séparation à température modérée, ce qui est particulièrement intéressant vis-à-vis des composés thermosensibles traités surtout en agroalimentaires et biotechnologies ;
- ❖ Une absence de changement de phase, donc une moindre dépense énergétique comparée à des opérations comme la distillation ou l'évaporation ;
- ❖ Accumulation nulle de constituants dans la membrane d'où un fonctionnement quasiment en continu, n'ayant pas besoin de cycle de régénération comme en échange d'ions. Des arrêts sont cependant nécessaires pour le nettoyage périodique des membranes.
- ❖ Une sélectivité élevée.
- ❖ Un coût d'exploitation modéré.
- ❖ Un temps de séparation relativement court.
- ❖ Un grand respect de l'environnement : L'absence d'ajout de produits chimiques, un très faible rejet de polluant, un besoin énergétique moindre.

Les inconvénients :

Malgré les nombreux avantages déjà cités, les méthodes membranaires souffrent encore de certaines limitations :

- ❖ Un coût d'investissement relativement élevé.
- ❖ Un traitement spécifique à certains types d'effluents.
- ❖ Le colmatage, par des particules ou des microorganismes et donc la diminution des flux transmembranaires et la nécessité de mettre en œuvre des opérations de lavage.
- ❖ La durée de vie limitée des membranes.
- ❖ Le coût énergétique résultant des fortes pressions à appliquer.

3- Les domaines d'application de la MF :

Les applications de la microfiltration sont fort nombreuses, mais la plus importante reste la stérilisation. Dans ce domaine très vaste, qui englobe la filtration de l'air et des courants gazeux en général, il faut également mentionner la pré- et la post filtration de l'eau destinée aux industries de pointe, notamment l'industrie électronique : les lits de résine ionique sont des milieux où prolifèrent les bactéries, et il convient de filtrer l'eau déminéralisée qui en sort. En fait, la microfiltration est presque obligatoirement présente dans tout procédé d'épuration, impliquant ou non des membranes :

Industrie agroalimentaire :

- ❖ Clarification et filtration des jus de fruits, vins et bières ;
- ❖ Stérilisation à froid des boissons ;
- ❖ Purification et concentration des liquides (eaux, jus, bière) ;

Industrie laitière :

- ❖ Débactérisation du lait écrémé ;
- ❖ Séparation de la protéine sérique ;
- ❖ Dilapidation de lactosérum ;

Industries pharmaceutique et cosmétique :

- ❖ Stérilisation à froid des produits pharmaceutiques.
- ❖ Séparation solide-liquide.

Traitement des effluents :

- ❖ Séparation des bactéries de l'eau, traitement des eaux usées biologiques
- ❖ La récupération et la concentration d'ions métalliques lourds sous forme de précipiter d'oxydes colloïdaux.
- ❖ Traitement des effluents, des eaux de lavage.
- ❖ Séparation des émulsions huile/eau.
- ❖ Prétraitement de l'eau.
- ❖ Purification des eaux de procès.

En génie biomédical

- ❖ Séparation des hématies du plasma sanguin (plasmaphérèse), avec les membranes de diamètre 0,6 μm .

VI-4-2- Ultrafiltration (UF) :

L'ultrafiltration (UF) est un procédé de séparation soluté / solvant. La taille des molécules ou des groupes de molécules retenus par membrane d'ultrafiltration va de 0,001 à 0,1 μm . Les constituants arrêtés peuvent être des bactéries, des macromolécules synthétiques ou naturelles, des agrégats moléculaires ou des particules issus de divers procédés. Ils pourront alors être recyclés plutôt que mis en décharge. L'ultrafiltration peut aussi être appliquée comme prétraitement de l'eau avant une nanofiltration ou une étape d'osmose inverse. L'ultrafiltration est une technique de concentration à moindre coût énergétique.

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes).



Figure 40 : Unité d'ultrafiltration pour le traitement de potabilisation de l'eau

Les membranes d'ultrafiltration sont celles pour lesquelles on trouve la plus grande variété de matériaux et de géométries. Des modules tubulaires, à fibres creuses, plans et spiralés sont employés en ultrafiltration. Ces membranes sont caractérisées par leur perméabilité et par leur seuil de coupure qui remplace la taille de pores lorsque les membranes sont classées par la sélectivité.

La raison à cela est que les pores de ces membranes étant plus petits en moyenne que ceux d'une membrane de microfiltration, on peut éviter dans certains cas un colmatage interne difficile à nettoyer. La décision de procéder de la sorte repose sur le flux moyen de filtration obtenu. Des essais pilotes peuvent permettre de trancher entre l'utilisation de membranes de microfiltration de perméabilité à l'eau élevée, mais qui se colmatent beaucoup, et l'utilisation de membranes d'ultrafiltration de perméabilité moyenne, mais dont le colmatage peut être moins sévère.

Domaines d'applications : D'une manière générale, l'ultrafiltration est d'avantage utilisée pour séparer les fluides que pour les concentrer, son champ d'application principal est la récupération de produits:

- Purification des eaux résiduaires contenant des corps gras (huile, graisse...),
- concentration de solutions macromoléculaire (enzymes, protéines, virus, polymères variés, polysaccharides) dans les industries pharmaceutique et alimentaire.
- Epuration des liquides alimentaires contenant des micro-organismes (pasteurisation de la bière et des jus de fruits),
- Séparation eau/sucres, alcools, matières organiques dissoutes,
- Production de concentrés protéiques à partir du lait,
- Récupération de particules métalliques,
- Traitement des émulsions d'huile dans l'eau,
- Récupération de peinture, teinture, apprêt.

VI-4-Caractéristiques et applications industrielles des procédés de séparation membranaire à gradient de pression :

VI-4-1- Caractéristiques des procédés :

Les principales caractéristiques des procédés de séparation membranaire décrits précédemment sont regroupées au tableau 22.

Tableau 22 : Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire.

	Procédé			
	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
<i>Caractéristiques de la membrane</i>	Poreuse Convection 100 à 10000 nm	Poreuse Convection 1 à 100 nm	Poreuse Solubilisation /diffusion + Convection 1 à 10 nm	Dense Solubilisation/diffusion
<i>Perméation de</i>	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
<i>Rétention de</i>	Particules, colloïdes	Macromolécules colloïdes	Petites molécules (M > 300 g/mol) Ions	Sels
<i>Pression d'opération usuelle et débit à travers la membrane</i>	0.2 à 2 bar (3 à 30 psi) 150 à 1500 l/h/m ²	2 à 10 bar (30 à 50 psi) 50 à 300 l/h/m ²	7 à 40 bar (100 à 600 psi) 50 à 100 l/h/m ²	30 à 30 bar (450 à 1200 psi); 10 à 60 l/h/m ²
<i>Applications</i>	Épuration bactérienne du lait Fractionnement des globules gras du lait Fractionnement de protéines Traitement d'émulsions huile/eau	Concentration de protéines Clarification et stabilisation de moûts, jus, vins Fabrication de préformage liquide Traitement des effluents (saumure)	Séparation et concentration d'antibiotiques Fractionnement d'acides aminés Adoucissement d'eau potable-Concentration et déminéralisation du lactosérum	Concentration de lactosérum, de sang, de blanc d'œuf, de sève d'érable Dé-alcoolisation des vins et de la bière Dessalement des eaux

VI-4-2- Applications industrielles :

Historiquement, les procédés membranaires à gradient de pression ont commencé à apparaître dans l'industrie laitière.

Les grands marchés sont actuellement l'industrie agroalimentaire (stabilisation, clarification, extraction ou concentration de produits), la pharmacie, les biotechnologies et le traitement de l'eau (potable, de procédé ou ultrapure). Le traitement des effluents et des eaux usées, en particulier par bioréacteur à membrane (réacteur couplé avec un procédé membranaire), est en pleine expansion. La chimie et les industries de traitement de surface (huile de coupe par exemple) sont également utilisateurs de ces techniques.

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux : le procédé est réalisé à température ambiante, le fractionnement peut se faire sans changement de phase, le procédé est physique donc sans ajout de tiers corps et il est souvent peu consommateur d'énergie par rapport à un procédé concurrent.

Ce développement devrait s'amplifier, du fait de l'émergence des besoins de protection de l'environnement (dépollution des effluents, procédés propres....) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles offertes par les procédés à membranes. Parallèlement aux applications, des recherches de plus en plus poussées ont pour objet de mieux comprendre le fonctionnement des membranes, d'en créer de plus performantes ou plus spécifiques, et aussi de mettre au point des procédés permettant d'accéder à de nouvelles applications.

Les procédés membranaires peuvent permettre de développer des procédés industriels sobres et propres en les utilisant à quatre grandes places clés :

- Au cœur même du procédé, en remplacement d'une ou de plusieurs opérations unitaires de séparation, ou en couplage avec une ou plusieurs opérations unitaires ;
- Tri à la source, au plus proche du procédé, pour recycler/réutiliser des matières premières (eau, produits chimiques, biomasse...);
- Fourniture de fluides de procédés (eau ultrapure...);
- Traitement en bout de chaîne d'effluents, par exemple pour limiter leur volume dans le cas d'effluents toxiques.

Tableau 23: Domaines d'application des différents procédés membranaires [20]

Secteur	Produit	But de la séparation	Procédé			
			MF	UF	NF	OI
Agriculture						
Irrigation	Eau	production			X	
Agro-alimentaire						
Lait et dérivés	Lactosérum	extraction		X	X	
		extraction		X		
		concentration				X
	Lait	extraction		X		
		stabilisation	X			
		concentration				X
Saumure	recyclage	X				
Boissons	Sans alcool	production				
	Eau	recyclage		X		
	Jus de fruits	clarification	X			
		concentration				X
Boisson alcoolisée	Moût de raisin	production				X
	Eaux de vie	production				X
	Bière	clarification	X			
	Vin	clarification	X			

		stabilisation	X			
Sucrierie	Impuretés	extraction			X	
Vinaigre		clarification	X			
Alimentation animale	Plasma	extraction	X	X		
Produits spéciaux	Amidon	clarification		X		
	Gélifiant	extraction		X		
Divers	NEP	recyclage			X	
	Condensat	extraction				X
Automobile						
	Peinture	recyclage		X		X
Biotechnologies						
	Extrait végétal	concentration			X	
Bois						
Menuiseries	Fongicide	recyclage		X		
Agglomérés	résine	recyclage				X
Caoutchouc						
	Latex	concentration		X		X
Chimie						
	Catalyseur	extraction	X	X		
	Colorant	extraction		X		
	Effluents	dépollution			X	
	Solvants	recyclage			X	X
Cosmétique						
	Extrait végétal	concentration			X	
Eau potable						
Mer	Sel	extraction				X
Surface	Nitrate	extraction			X	
	Trihalométhane	extraction			X	
Eaux usées						
	Bioréacteur à membrane	dépollution	X	X		
Electronique						
	Eau ultrapure	production	X			X
	Cuivre	recyclage			X	
Energie						
Chaufferie	Silice	extraction		X		
	Fer	extraction			X	
Hôpital						
hémodialyse	Eau	production			X	X
Imprimerie						
	Encre	recyclage		X		
Laverie						
	Effluent	recyclage	X		X	
Mécanique						
	Bains de dégraissage	recyclage		X		
	Eau de trempe	recyclage		X		
	Effluents	dépollution		X	X	
		dépollution			X	
	Ressuage	recyclage			X	
Mines						
	Effluents	dépollution			X	
		recyclage			X	
Papeterie						
	Eaux de désencrage	concentration	X			X

	Produits de couchage	recyclage		X		
Pharmacie						
	Antibiotique	extraction		X		
	Enzyme	extraction		X		
	Eau de procédé	production		X		X
	Eau ultrapure	production	X			X
	Extrait végétal	concentration			X	
Raffinerie						
Effluents	Eau-huile	dépollution		X		
Tertiaire						
Eaux	Hôtel	production			X	
	Piscine	recyclage		X		
Textile						
Effluents	Laine	recyclage		X		
	Colorants	dépollution			X	
Produits d'encollage		recyclage		X		
Traitement de Surface						
Effluent	Métaux lourds	dépollution			X	

VII- Dialyse et Electro dialyse

VII-1- Dialyse :

VII-1-1- Principe :

La dialyse est un procédé de séparation par membrane des molécules ou des ions en solution au même titre que l'osmose inverse, l'ultrafiltration et l'électrodialyse. Ces techniques diffèrent par la force utilisée pour que les espèces chimiques ou les ions puissent traverser la membrane semi-perméable, c'est-à-dire la barrière relativement mince séparant deux milieux liquides. Ces forces sont :

- Un gradient de pression dans l'osmose inverse, l'ultrafiltration ou encore un gradient de pression partielle lors de la diffusion des gaz à travers une membrane poreuse ;
- Un gradient de potentiel électrique dans l'électrodialyse ;
- Un gradient de concentration dans la dialyse.

L'avantage de cette dernière réside dans le fait que les séparations se font dans la majeure partie des cas à température ambiante, respectant ainsi les substances thermolabiles, sans changement de phase liquide (avantageux sur le plan énergétique) et, enfin, sans accumulation de constituants dans la membrane, ce qui permet d'envisager un fonctionnement en continu donc sans cycle de régénération. En revanche, la méthode est lente.

Le principe de dialyse consiste à séparer deux solutions par une membrane. On distingue différents types de membranes :

- ✓ Les membranes hémiperméables (qui ne laissent passer que le solvant)
- ✓ Les membranes dialysantes (pores de diamètre de l'ordre du nanomètre (nm),
- ✓ Les membranes identiques et connues) qui laissent passer le solvant et les solutés en dessous d'une certaine taille.

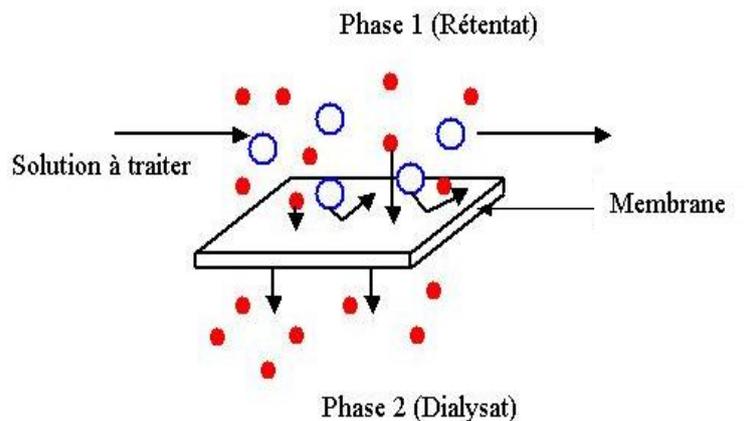


Figure 41 : séparation par membrane

Par effet de diffusion (due à l'agitation moléculaire) les petites molécules traverseront la membrane, tandis que les grosses molécules (souvent macromolécules) seront retenues d'un côté. La principale application de la dialyse dans le domaine médical concerne les personnes dont les reins ont cessé de fonctionner, temporairement (insuffisance rénale aiguë) ou définitivement (insuffisance rénale chronique au stade terminal).

Le produit d'une dialyse (solution de recueil des petites molécules) s'appelle un dialysat.

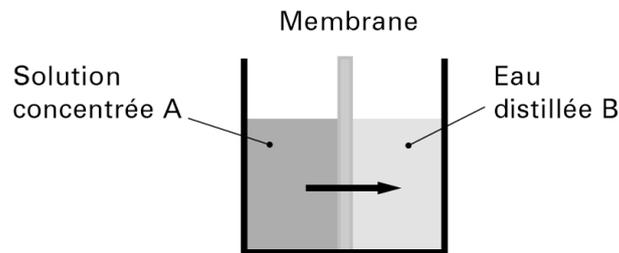


Figure 42 : Dialyse (migration des petites molécules et des ions)

La dialyse d'un soluté à travers une membrane se déroule en trois étapes :

- ✓ Le soluté pénètre dans les pores par l'effet tamis,
- ✓ Le soluté traverse les pores par diffusion
- ✓ Le soluté quitte les pores et passe dans le dialysat par diffusion.
- ✓ On peut assister à un flux osmotique du solvant (eau) vers la solution de plus forte concentration (retentat).

Selon la formule $\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{SDk}{VI} t$ (37) la fraction de soluté qui diffuse à travers la

membrane est :

- ✓ Directement proportionnel : à la surface de la membrane, à la probabilité de pénétration du soluté dans les pores de la membrane (fonction de nombre, diamètre et forme des pores), au coefficient de diffusion du soluté dans le solvant (nature du soluté : forme et taille, température), à la durée de la dialyse ;
- ✓ Inversement proportionnel : au volume du retentat, à l'épaisseur de la couche de liquide au voisinage de la membrane dans laquelle la concentration en soluté est négligeable.

VII-1-2- Les membranes de dialyse :

Les premières membranes : vessie de porc, porcelaine poreuse recouverte d'acide silicilique ou de gélatine imprégnée de ferrocyanure cuivrique. Les membranes les plus récentes sont celles qui dérivent de la cellulose ou de polymères de synthèse.

Les membranes obtenues à partir de la cellulose: les esters de cellulose : acétate et triacétate.

Les polymères synthétiques sont utilisés dans les domaines industriels ou de l'hémodialyse. Citons les films de polycarbonate, le poly(chlorure de vinyle), les copolymères poly(chlorure de vinyle) polyacétate, le polyacrylonitrile métallysul-fonate de sodium, les polysulfones sulfonées et enfin le polyacrylonitrile méthylvinylpyridine quaternisé par le sulfate de méthyle.

VII-1-3- Présentation et propriétés :

Les membranes pour dialyse se présentent en feuilles, en tubes cylindriques ou encore sous forme de fibres creuses avec, en particulier, des fibres de verre de porosité contrôlée.

Le seuil de rétention moléculaire est important pour pouvoir évaluer, le diamètre des pores des membranes commercialisées.

Tableau 24 : Seuil de coupure des membranes Spectra/Por.

Numéro	Seuil de Coupure (Daltons)
Spectra/Por 1	6 000 à 8 000
Spectra/Por 2	12 000 à 14 000
Spectra/Por 3	3 500
Spectra/Por 4	12 000 à 14 000 (plus grande épaisseur que Spectra/Por2)
Spectra/Por 6	1 000 - 2 000 - 3 500 - 8 000 - 10 000 - 15 000 - 25 000 et 50 000 Da.
Spectra/Por 7	

Certaines membranes peuvent être conservées à sec, d'autres dans un mélange d'eau et de glycérol additionné parfois d'acide benzoïque, de formol ou d'azide de sodium (comme conservateurs).

Les membranes en cellulose régénérée sont chimiquement compatibles avec les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés, les alcools, les cétones, les esters (en particulier l'acétate d'éthyle), l'éther éthylique, le dioxanne, le DMSO (diméthylsulfoxyde) et, enfin, la DMF (N, N-diméthylformamide), l'aniline, la pyridine. Les membranes en ester de cellulose ne sont pas compatibles avec certains hydrocarbures chlorés (chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone), les cétones, la plupart des esters, la dioxine et le DMSO, et enfin les solvants azotés à l'exception de la triéthanolamine. Les membranes en cellulose régénérée ou en ester de cellulose sont peu compatibles avec les acides ou les bases, celles en cellulose régénérée résistant toutefois mieux aux acides formique, acétique et trichloracétique.

VII-1-4- Techniques de dialyse :

On peut envisager diverses méthodes de dialyse de diffusion en fonction des conditions opératoires.

1. Dialyse inverse :

À l'opposé des conditions classiques d'utilisation (boudin de cellophane renfermant le retentat et plongeant dans le dialysat), on peut envisager le cas de la dialyse inverse très utile pour concentrer des solutions macromoléculaires, en particulier protéiques. La solution à concentrer est introduite dans un tube de cellophane obturé à ses deux extrémités. L'ensemble est placé dans un polymère de synthèse à l'état sec, mais très soluble dans l'eau : le PEG (polyéthylène-glycol). Les molécules d'eau quittent le compartiment retentat et passent dans la phase solide. Il y a donc concentration de la solution protéique sans qu'elle soit pour autant mélangée au PEG car protéines et PEG ne diffusent pas à travers la membrane.

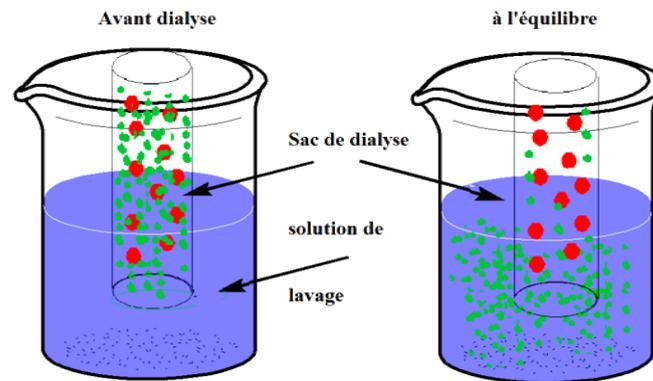


Figure 43 : Dialyse inverse

2. Dialyse accélérée :

Dans certains cas, on ajoute au dialysat une assez grande quantité de sels minéraux pour créer par osmose un appel d'eau depuis le retentat vers le dialysat et permettre ainsi l'entraînement des ions minéraux à travers la membrane.

Une autre façon d'accélérer la dialyse consiste à opérer avec une solution de polyvinylpyrrolidone à 50 g pour 100 ml de solution ; cela crée une augmentation de la pression osmotique et favorise le passage des ions minéraux en même temps que celui de l'eau. La pression osmotique est la pression d'équilibre empêchant le flux d'eau de traverser la membrane pour passer de la solution diluée à la solution concentrée.

3. Dialyse à contre-courant :

Une bonne amélioration de la dialyse est obtenue en faisant circuler en continu le dialysat mais en sens inverse du liquide à dialyser. Le rendement de la dialyse est nettement amélioré.

4. Dialyse à contre-courant et en film mince :

Avec un dialyseur à contre-courant un film mince, il est possible d'éliminer une quantité plus importante que dans les cas précédents.

VII-1-5- Applications de la dialyse :

La dialyse ne nécessite, pour réaliser des séparations, qu'un gradient de concentration et n'entraîne aucune consommation d'énergie. Elle présente de plus l'avantage de ne pas provoquer d'accumulation de constituants dans la membrane, ce qui permet d'envisager un fonctionnement en continu. Cependant, elle présente un grave inconvénient, celui de sa lenteur. Il est certes possible, sur le plan industriel, d'accélérer le procédé de séparation par membranes en couplant à la dialyse une surpression (osmose inverse) ou un champ électrique (électrodialyse) mais il ne s'agit plus à proprement parler de dialyse.

Si les applications industrielles n'ont pas l'importance que permettait de prévoir le faible coût de l'opération et la possibilité d'opérer en continu, d'autres applications pour lesquelles le temps n'est pas un facteur primordial sont encore très utilisées, en particulier :

1. **Biochimie** : La purification des molécules protéiques, des polypeptides, des peptides, des enzymes et des hormones.
2. **Analyse** : Plusieurs aspects peuvent être envisagés dans ce domaine, celui de l'analyse en général, celui de l'analyse alimentaire et enfin celui de l'analyse biologique.

Actuellement, la dialyse est utilisée pour purifier les produits à analyser avant CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance).

Dans le cas du contrôle des aliments, la dialyse est utilisée pour purifier la « matrice » avant mise en œuvre de la méthode de dosage (la recherche des colorants alimentaires et de l'aflatoxine dans le lait). En biologie, la dialyse. Permet d'éliminer les protéines, la bilirubine qui interférerait sur le dosage de l'acide urique, du cholestérol, du glucose, du phosphore et des triglycérides, et surtout de la créatinine.

3. Applications industrielles :

La dialyse est utilisée pour la récupération industrielle :

- Récupération de l'hydroxyde de sodium dans l'industrie de la cellulose ;
- Récupération d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique à partir de solutions renfermant des sels d'aluminium et de fer : les chambres de dialyse sont en poly(chlorure de vinyle) ainsi que la membrane de dialyse;
- Récupération par électrodialyse du nickel dans les usines de placage ;
- Récupération du césium en utilisant un dialyseur à membrane à échangeur d'ions et une dialyse à contre-courant : la solution faiblement concentrée en nitrate de césium est dialysée

contre une solution concentrée en acide nitrique ; les protons passent du côté retentat et les ions césium traversent du côté dialysat. La forte concentration en protons permet de « pomper » les ions césium ;

➤ Pour la régénération de résines échangeuses d'anions utilisées lors de l'élimination des nitrates dans les eaux. La résine à régénérer est enfermée dans un panier métallique entouré d'une membrane de dialyse. L'ensemble plonge dans une saumure riche en bactéries de dénitrification. Les nitrates sont échangés par des chlorures au niveau de la résine, ils traversent la membrane et sont alors transformés en azote par les bactéries. La résine est régénérée sous sa forme chlorure.

4. Hémodialyse :

L'hémodialyse est une technique d'épuration extrarénale destinée aux insuffisances rénales chroniques (ou parfois aux insuffisances rénales aiguës) au moyen du « rein artificiel ». Dans ce procédé, le sang artériel du patient est pompé au niveau d'un dialyseur par un circuit de circulation extracorporelle. Le dialysat circule en continu et à contre-courant afin d'améliorer l'efficacité de la dialyse. En sortie de dialyseur, le sang retourne dans l'organisme au niveau d'une voie veineuse. Les recherches ont conduit à la réalisation de dialyseurs à domicile.

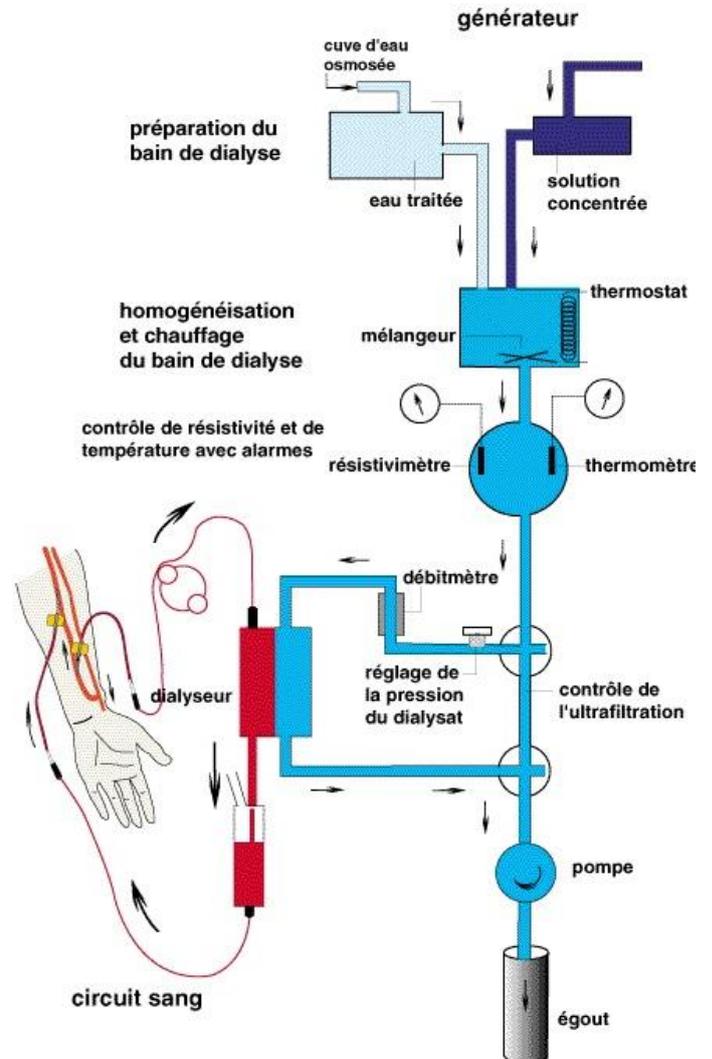
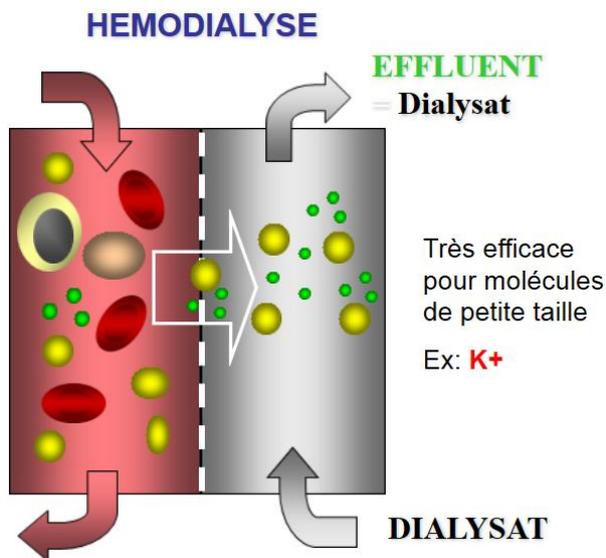
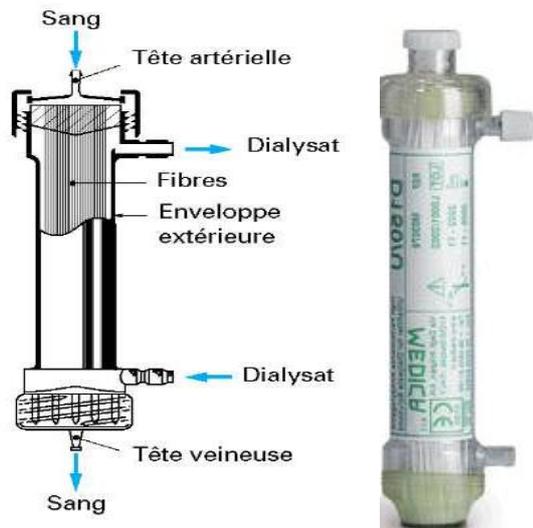


Figure 44 : Rein artificiel (faisceau de fibres de verre creuses) (a) Circulation du sang et du dialysat dans un hémodialyseur (b) Générateur de dialyse avec les circuits sanguins et de dialysat (c) et Appareil d'hémodialyse (d)

VII-1-6- Dialyse ionique croisée (dialyse de Donnan) :

1. Principe :

A la différence de la dialyse de diffusion, les membranes mises en œuvre pour la dialyse ionique croisée (dialyse de DONNAN) sont supposées être les plus perméables possible. Dans les cas les plus simples, les contre-ions, de natures différentes, sont disposés de part et d'autre de la membrane dans les compartiments 1 et 2. Le système évolue de manière à réaliser l'égalité des potentiels électrochimiques des contre-ions dans les deux phases aqueuses, ce qui conduit à un échange entre les contre-ions. Les flux des ions migrant à travers la membrane doivent vérifier la condition de courant nul $i=0$, ce qui signifie que si les ions ont la même valence, les flux ioniques individuels des deux contre-ions sont égaux et de signes opposés. Dans le cas contraire, où les ions n'ont pas la même valence, les flux sont différents et il est possible d'extraire ou de concentrer l'un des électrolytes.

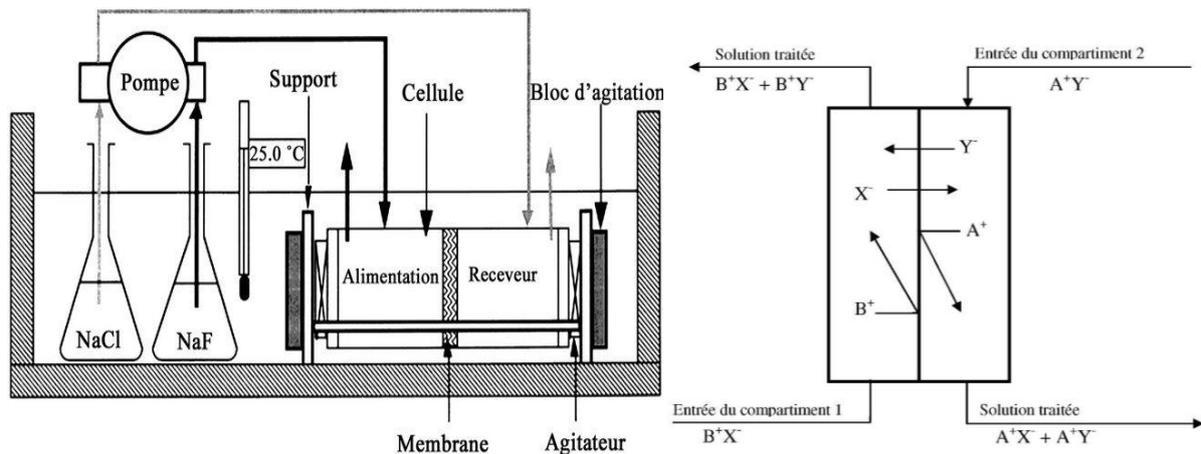


Figure 45 : Dialyse ionique croisée avec une membrane échangeuse d'anions.

La dialyse ionique croisée est exploitée :

- Comme une technique de préconcentration avant analyse : dosages électrochimiques, absorption atomique et surtout chromatographie ionique.
- Dans la défluoration et la dénitrification des eaux potables
- Le fluorure peut être également extrait par dialyse ionique croisée pendant laquelle les ions fluorures sont échangés avec des ions chlorures (ou hydrogénocarbonates).
- La dialyse de Donnan est utilisée pour récupérer les ions précieux et enlever les indésirables de certains effluents de déchets. Pour le traitement des terres alcalines, alcalines, de transition et de métaux rares.

VII-2- Electrodialyse :

L'électrodialyse désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable sous l'effet d'un champ électrique, c'est un procédé de séparation par membrane qui met en jeu un champ électrique pour déplacer des espèces ionisées en solution à travers des membranes denses, porteuses elles-mêmes de charges électriques. C'est la combinaison des propriétés des membranes et du transport électrophorétique qui permet d'en faire un procédé de déminéralisation ou de concentration d'espèces ioniques, ou encore un procédé de conversion électrochimique. Deux types de membranes nécessaires: celle qui permettent le passage des anions (membranes anioniques), et autres permettant le passage des cations (membranes cationiques).

On trouve deux modes d'électrodialyse :

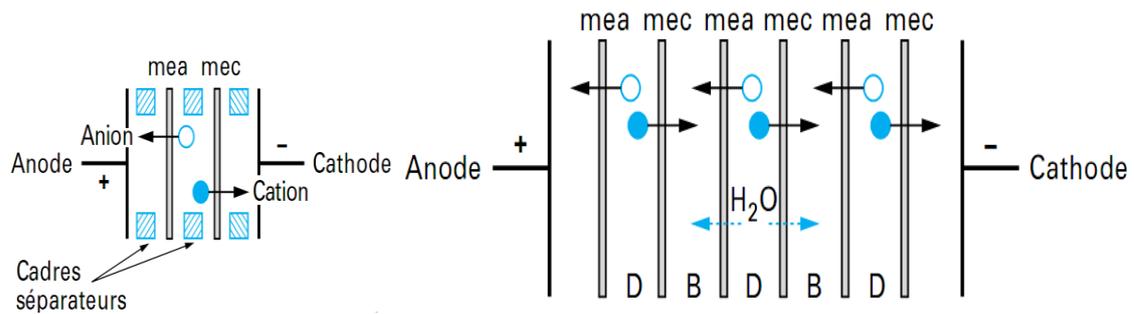
- L'électrodialyse non réactive (sans de transformation chimique) utilisée lorsque les charges électriques ou les tailles des espèces sont nettement différentes.
- L'électrodialyse réactive La transformation, crée un certain nombre d'espèces nouvelles, neutres ou chargées, solubles ou insolubles.

Lorsque le traitement porte sur des solutions, celles-ci peuvent être au repos : c'est l'électrodialyse statique, ou en mouvement : c'est l'électrodialyse dynamique. La première a été mise en œuvre dès les origines pour traiter les solutions biologiques (par exemple, solutions d'acides aminés), tandis que la seconde, plus récente, est surtout employée dans le cas des solutions d'ions minéraux.

VII-2-1- Principe :

Le mode de fonctionnement le plus simple de l'électrodialyse est le montage à deux compartiments (figure 46), qui sont créés par une alternance de membranes échangeuses d'anions et de cations entre lesquelles circulent les solutions à traiter. Par application d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes, on crée un flux d'anions vers l'anode et de cations vers la cathode. Les cations peuvent traverser les membranes échangeuses de cations (MEC), mais ils sont rejetés par les membranes échangeuses d'anions (MEA), la situation étant réciproque pour les anions. Grâce à une disposition alternée des membranes, il en résulte une augmentation de la concentration du sel dans les compartiments dits de concentration et une diminution de la concentration du sel dans les compartiments dits de déminéralisation. Le mode de circulation des fluides entre les compartiments permet d'obtenir soit la mise en série des compartiments de déminéralisation, pour un traitement approfondi d'un faible débit de fluide, soit leur mise en parallèle, pour un traitement léger d'un débit important de fluides.

D'autres combinaisons de membranes, dites à 3 ou 4 compartiments, sont également possibles.



mea, membranes anionique

mec : membranes cationique

B compartiment de concentration

D compartiment de dilution

Figure 46 : Électrodialyse à deux (a) et plusieurs membranes (b)

VII-2-2- Membranes d'électrodialyse :

Les membranes utilisées en électrodialyse sont essentiellement synthétiques et peuvent être réparties en deux groupes selon qu'elles possèdent ou non une charge électrique : on distingue les membranes à perméabilité sélective (sélectivement perméables, permsélectives) chargées et les membranes neutres.

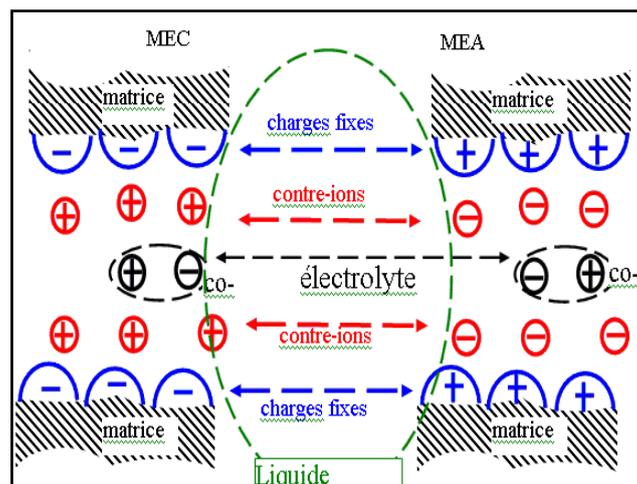


Figure 47 : Membranes cationiques et anionique dans un procédé d'électrodialyse

1. Membranes ioniques :

Sont essentiellement formées avec des matériaux organiques. Ces membranes ioniques sont aussi qualifiées d'ionophores pour indiquer qu'elles transportent les ions.

1.1. Membranes monopolaires :

Selon leur mode de préparation, on peut discerner parmi les membranes synthétiques ne comportant que des groupements chargés fixés de même polarité :

- Les membranes hétérogènes provenant du calandrage à chaud d'une poudre de résine échangeuse d'ions et d'un liant, la plupart du temps sur une trame en tissu synthétique : elles forment la première génération de membranes industrielles ;
- Les membranes homogènes : ce sont des gels préparés par polycondensation ou par polyaddition ;
- Les films greffés : il s'agit de minces feuilles de produits hydrophiles ou hydrophobes sur lesquels sont greffés des groupements chargés ; ce mode de préparation tend à se généraliser ;
- Les membranes copolymérisées obtenues en dissolvant un polymère et un polyélectrolyte dans un même solvant ;
- Les films sélectifs obtenus en adsorbant un polyélectrolyte sur une matrice.

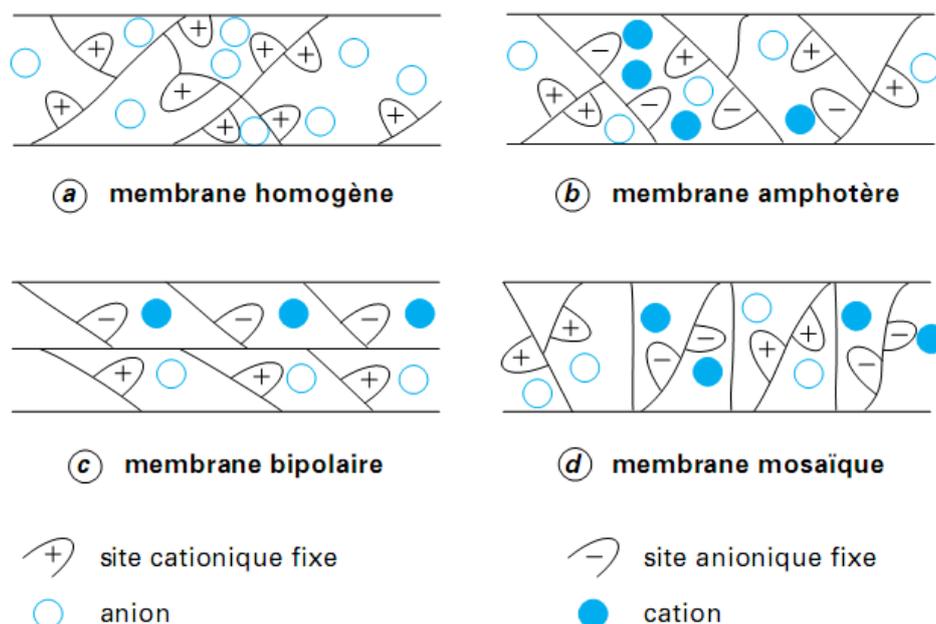


Figure 48 : Membranes ioniques

1.2 Membranes pluripolaires :

Il existe des membranes qui possèdent des groupements de polarités opposées. Ces membranes sont classées selon la position relative des sites.

- a) *Les membranes amphotères* : ce sont des membranes comportant les deux types de groupements répartis dans la masse, elles comportent autant de charges négatives que de charges positives et se comporte comme une membrane cationique ou anionique.
- b) *Les membranes bipolaires* : ce sont des membranes obtenues par la juxtaposition d'une membrane anionique et d'une membrane cationique, face contre face.
- c) *Les membranes mosaïques* : elles sont constituées par de fines tranches d'un milieu échangeur d'anions et d'un milieu échangeur de cations.
- d) *Les membranes mono-divalents* : ce sont des membranes monopolaires dont une face a été revêtue d'une fine pellicule portant une charge fixée de polarité opposée. Par suite, elles laissent surtout passer les contre-ions monovalents et arrêtent une grande partie des contre-ions divalents de la membrane monopolaire initiale.

2. Membranes neutres :

Les membranes neutres sont retenues uniquement à cause de leurs propriétés filtrantes, puisque, théoriquement, leur charge électrique est nulle. La grandeur des pores va de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Ce sont les mêmes membranes que celles utilisées en dialyse ou en ultra filtration. On rencontre donc les diverses variétés de membranes « collodion, acétate de cellulose, nitrate de cellulose, cellulose régénérée, polyamides, polycarbonates, polysulfones, polyfluorés, cellophane, fibres de verre ».

Deux types de membranes sont utilisées en électrodialyse: les membranes échangeuses d'ions (MEI) et les membranes bipolaires (MB).

VII-2-3- Module d'électrodialyse :

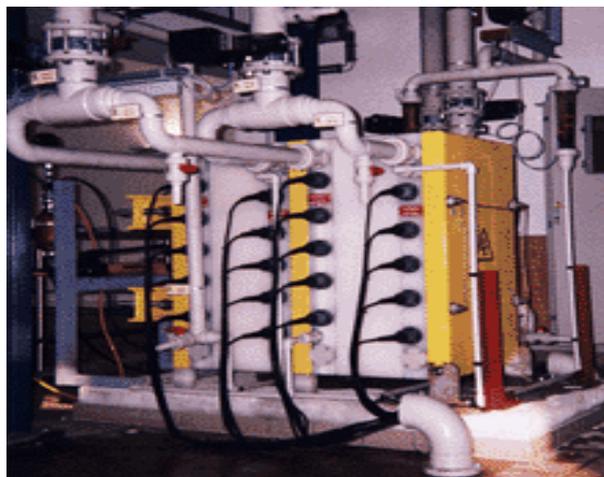


Figure 49 : Installation d'électrodialyse

On distingue principalement deux modes : l'électrodialyse conventionnelle (EDC) et l'électrodialyse à membranes bipolaires, EDMB

1. *L'électrodialyse conventionnelle (EDC) :*

Elle est la plus ancienne et la plus utilisée. Elle repose sur l'utilisation de membranes échangeuses d'ions (homopolaires). Différentes configurations peuvent être employées pour constituer le motif élémentaire à fin de permettre diverses opérations de transformation.

1.1. Principe :

Le principe de fonctionnement d'un motif élémentaire à deux compartiments (... / MEA / MEC / ...) est représenté schématiquement sur la figure 3. Les deux compartiments sont alimentés avec une solution saline MX (M^+ , X^-) de concentration donnée C_0 , qui peut être une solution de chlorure de sodium NaCl, par exemple. Sous l'effet du courant, les cations M^+ , qui migrent vers la cathode, traversent les MEC et sont stoppés par les MEA. De la même manière, les anions X^- , qui migrent vers l'anode, traversent les MEA et sont stoppés par les MEC. On obtient ainsi, en sortie d'empilement, deux solutions : une solution MX « déminéralisée », appelée diluat, dont la concentration est inférieure à la concentration d'entrée, et une solution MX « concentrée », appelée concentrat, dont la concentration est supérieure à la concentration d'entrée.

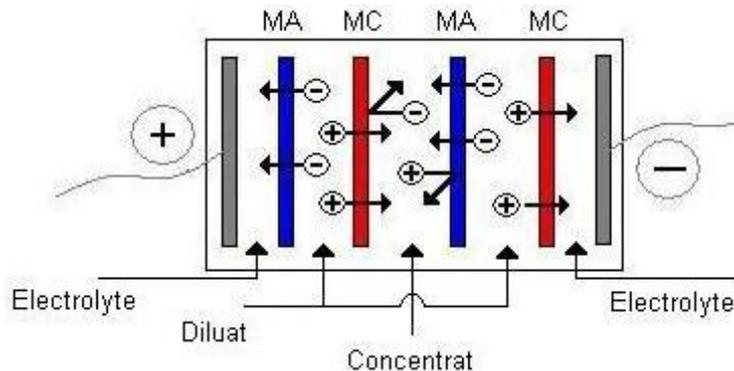


Figure 50 : *Électrodialyse conventionnelle à deux compartiments (.../MEA/MEC/...)*

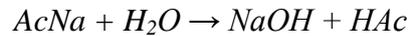
Cette configuration, la plus commune, permet de concentrer et/ou de déminéraliser des solutions contenant des espèces chargées, qui peuvent être des espèces minérales (sels minéraux, ions métalliques par exemple) ou organiques (sels d'acides faibles par exemple). Cette concentration/déminéralisation peut également s'accompagner d'une purification résultant du caractère sélectif du transfert de matière à travers les membranes. En particulier, les solutés neutres ne migrant pas, leur transfert résulte du seul phénomène de diffusion. La concentration en sels peut donc s'accompagner d'une diminution de la proportion en solutés neutres, sucres par exemple. On trouve également d'autres configurations : à trois et à quatre compartiments.

2. Électrodialyse bipolaire :

Elle est beaucoup plus récente. Elle repose sur l'utilisation, dans des empilements de diverses configurations, de membranes bipolaires et de membranes échangeuses d'ions (homopolaires).

2.1. Principe :

Le principe de fonctionnement de l'EDMB à deux compartiments (... / MEC / MB / ...) est schématisé sur la figure 6 dans le cas d'une transformation du type :



c'est-à-dire de la conversion du sel de sodium d'un acide faible en acide conjugué. Le diluat, qui constitue le compartiment acide, est alimenté avec une solution contenant le sel d'acide que l'on désire convertir, le concentrat étant alimenté avec de l'eau. Les ions H^+ produits par la membrane bipolaire dans le diluat provoquent une diminution du pH et donc une conversion du sel suivant la réaction : $HAc \xrightleftharpoons{K_A} H^+ + Ac^-$

Simultanément, les cations Na^+ migrent à travers la MEC du diluat vers le concentrat, qui constitue le compartiment base, et se combinent avec les ions OH^- produits par la MB. On obtient donc, dans ce compartiment, une solution de base du contre-ion de l'acide, c'est-à-dire une solution de soude dans le cas d'un sel de sodium.

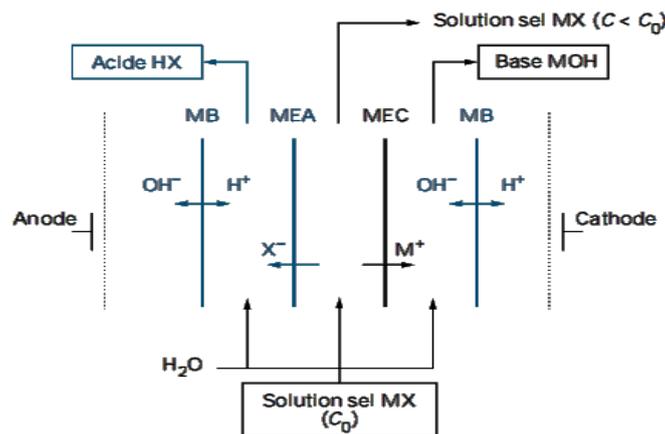


Figure 51 : Électrodialyse à membranes bipolaires configuration à deux compartiments (.../MEC/MB/...)

Des installations à trois compartiments sont couramment utilisées pour la production d'acide chlorhydrique HCl et de soude NaOH à partir d'une solution de chlorure de sodium NaCl.

VII-2-4- Applications de l'électrodialyse :

Le domaine courant d'utilisation de l'électrodialyse est la déminéralisation de liquides contenant initialement des ions minéraux en solution, aqueuse ou non aqueuse, à des concentrations de l'ordre de 0,05 à 1 mol/l : eaux de mer, eaux saumâtres, jus sucrés, eaux résiduares de bains d'électrodéposition. Les principales applications de l'électrodialyse dans l'industrie agroalimentaire se trouvent dans le domaine des produits laitiers (déminéralisation avant récupération des protéines), des jus de fruits (déacidification de jus d'agrumes). L'électrodialyse peut être utilisée comme moyen de séparation pré-analytique des constituants des bains. De nombreuses applications ont été développées lors de ces dernières années en électrodialyse conventionnelle (EDC) et électrodialyse bipolaire (EDBM). L'intégration de ces technologies dans des procédés de purification ou de production de molécules organiques permet de diminuer, entre autres, les effluents salins générés par l'utilisation des résines échangeuses d'ions.

Tableau 25 : Principales applications de l'électrodialyse conventionnelle par secteur d'activité.

Domaine	Application
Traitement de l'eau et des effluents	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Production d'eau potable à partir d'eau de mer (et production de sel) ➤ Élimination des nitrates contenus dans les ressources en eau ➤ Traitement d'effluents d'industries papetières ➤ Effluents d'industries de traitement de surface
Agroalimentaire	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Déminéralisation de lactosérum en vue de la valorisation des protéines ➤ Stabilisation tartrique du vin ➤ Déminéralisation de jus sucrés ➤ Désacidification de jus de fruits ➤ Production d'acides organiques
Chimie fine et pharmacie	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Extraction d'acide nitrique d'une solution de glyoxal ➤ Régénération d'amines dans la purification de fumées d'incinération ➤ Purification et recyclage de phénylacétate lors de la production de pénicilline ➤ Préparation de solutions isotoniques ➤ Purification d'acides aminés ➤ Production d'acides organiques ➤ Production de vitamine C

VIII- Transport facilité et membranes liquides :

VIII-1- Notions de membranes liquides :

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau dont le cœur de la phase est liquide, elle sépare deux milieux aqueux, et se comporte comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (phase I) vers la phase aqueuse réceptrice (phase II). Le transport du soluté s'effectue par un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane.

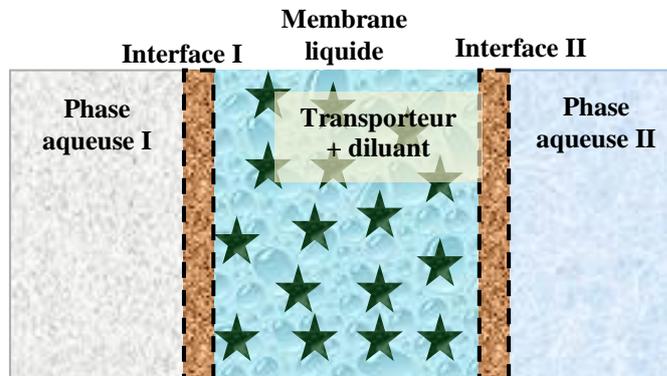


Figure 52: Schéma d'une membrane liquide.

VIII-2- Membranes liquides à transport facilité :

Les membranes d'affinités à transport facilité sont des systèmes synthétiques qui utilisent des complexants spécifiques pour le traitement des milieux liquides chargés en ions métalliques. Leur mode de fonctionnement ressemble à celui des membranes biologiques qui se manifeste au niveau des parois de la cellule vivante, elles se comportent comme une barrière perméable, permettant des échanges avec le milieu extérieur (chaleur, énergie, ions,...), par le biais de substances complexantes spécifiques ou inophores (transporteur d'ions) qui se situent au niveau de la bicouche lipidique chez certaines bactéries, pouvant être des protéines ou des antibiotiques.

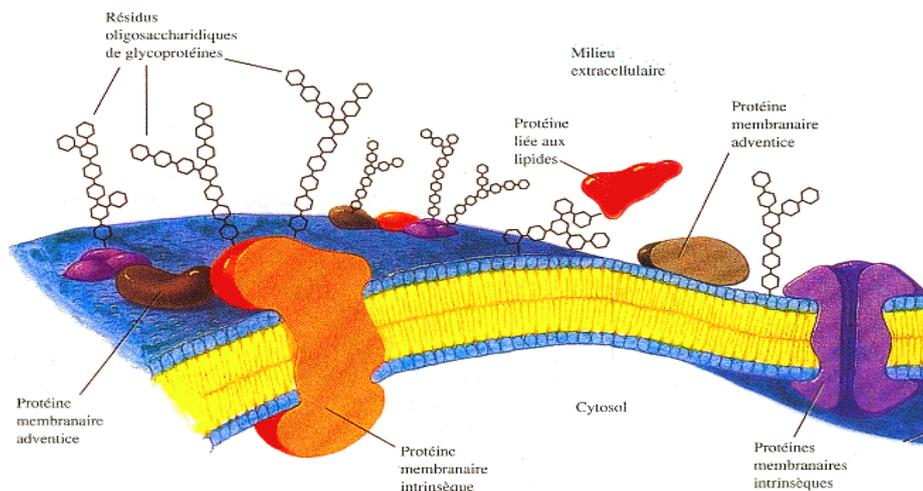


Figure 53: Représentation schématique d'une membrane biologique.

VIII-3- Mécanisme de transport à travers une membrane liquide :

Le transport facilité à travers une membrane liquide est la combinaison des deux processus: extraction par solvant à la première interface (phase I-membrane), et de réextraction à la deuxième interface (phase II-membrane) en une seule étape, il se traduit par une réaction de complexation spécifique entre un soluté et un complexant qui se déroule aux interfaces membranaires.

Le complexe soluté-extractant formé traverse la membrane par le biais de la diffusion.

Le principal avantage de ce procédé est l'augmentation de la quantité du soluté transporté par diffusion pure, grâce à l'affinité que comporte le matériau membranaire pour l'espèce à transporter.

Le transport facilité s'effectue selon les étapes suivantes:

- Formation du complexe transporteur-substrat à une interface.
- Diffusion du complexe à travers la phase membranaire.
- Libération du substrat à l'autre interface.
- Diffusion inverse du transporteur libre.

VIII-3- 1- Types de transport facilité :

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients.

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système deux types de transport facilité sont à distinguer: transport simple facilité, transport couplé.

1. Transport facilité simple :

Dans ce cas la phase d'alimentation est composée d'une seule espèce et la phase membranaire est constituée d'un extractant dissous dans un solvant organique.

Le complexe (soluté-transporteur) formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce transportée, est libérée dans la phase réceptrice.

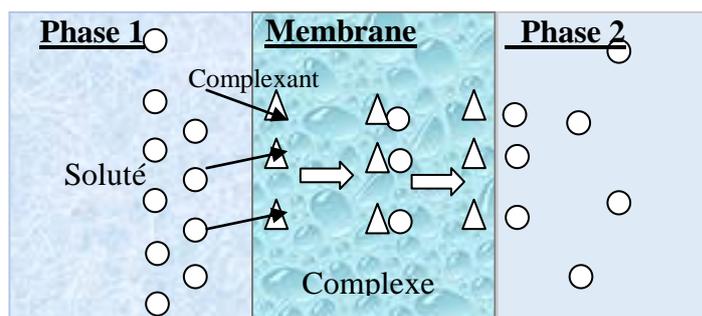


Figure 54 : Transport facilité simple.

2. Transport couplé :

Dans le cas du transport couplé, la phase d'alimentation est constituée par deux espèces capables de former un complexe dans la phase membranaire.

Dans ce type de transport on distingue deux cas: le co-transport et le contre transport.

2.1. Le co-transport :

Ce type de transport est observé lorsque le ligand est de nature neutre, et la phase d'alimentation est constituée par une paire d'ions de type (M^{m+}, nX^-) qui est complexée et extraite réversiblement par le ligand.

A chaque interface l'équilibre s'écrit: $M^{m+} + mX^- + L_{org} \leftrightarrow (ML^{m+}, mX^-)_{org}$

Dans ce cas le transport du cation est accompagné par un anion (contre ion) et la force motrice du transport est donnée par la différence de concentration de X^- entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice. X^- est libéré dans la phase d'alimentation par un sel M_1X dont M_1 n'est pas reconnu par l'extractant.

2.2. Le contre -transport :

Dans le cas du contre transport, l'extractant est de nature acide ou basique, on parle du contre transport d'anions et le contre transport de cations.

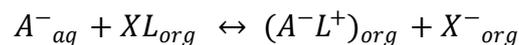
Le transport facilité de cations peut avoir lieu lorsque l'extractant présent dans la phase membranaire est acide, il se fait par un échange cation-proton. Les directions des flux de cations et de protons sont inversées.

L'équilibre de transfert s'écrit :



La force motrice de transport dans ce cas est un gradient de pH entre la phase d'alimentation (pH élevé) et la phase réceptrice (pH faible).

Le contre transport facilité d'anions peut avoir lieu lorsque l'extractant est chargé positivement (complexant basique), dans ce cas il y a formation du complexe (A^-L^+) :



L'anion à transporter A^- est relâché dans la phase réceptrice et le ligand L^+ s'associe à un autre anion Y^- présent dans la phase réceptrice pour former le complexe (L^+Y^-) . Ce complexe formé rétrodiffuse à travers la membrane, il se dissocie à l'interface phase source-membrane pour relâcher l'anion Y^- dans la phase source. La force motrice du transport dans ce cas est le gradient de concentration de l'anion Y^- entre la phase source et la phase réceptrice.

VIII-4- Types de membranes liquides à transport facilité :

Il existe trois types de membranes liquides: volumique, à émulsion et supportée.

VIII-4-1- Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV) :

La phase membranaire est constituée d'un transporteur spécifique dissous dans un solvant organique. Cette phase membranaire est mise en contact avec les deux phases aqueuses (alimentation et réceptrice), qui sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange.

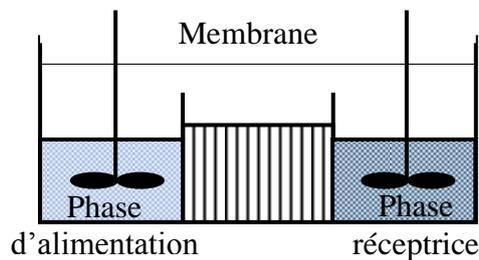


Figure 55: Membrane liquide épaisse.

Ce type de membrane a été utilisé pour l'élimination des métaux toxiques, le transport des cations métalliques tels que le chrome et le cadmium.

VIII-4-2- Membrane liquide à émulsion :

Dans le cas des membranes liquides à émulsion, le transport facilité s'effectue selon les étapes suivantes:

La phase réceptrice : est mise en contact avec la phase membranaire contenant un tensio-actif et l'extractant. Le tensioactif est choisi de manière à obtenir une émulsion (eau dans huile) qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique.

La phase d'alimentation : est mise en contact avec l'émulsion.

Cette étape consiste à mettre en contact les gouttelettes avec la phase d'alimentation à l'aide d'une agitation plus douce que lors de la première étape. Le transfert des constituants s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur.

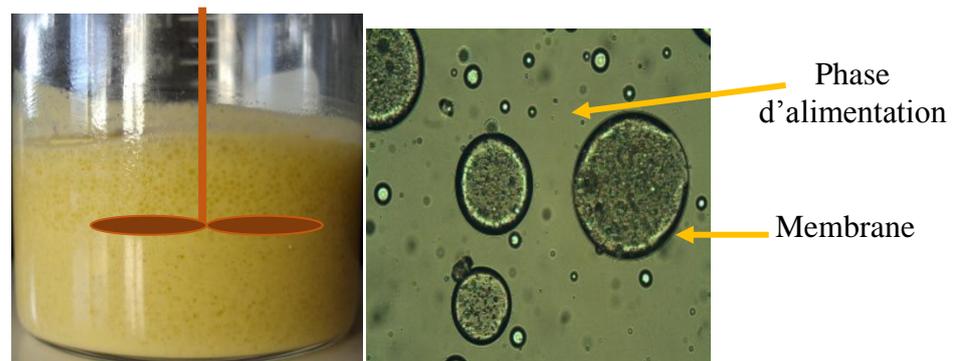


Figure 56 : Membrane liquide à émulsion (MLE).

Elles sont utilisées pour la récupération des métaux lourds à partir de solutions aqueuses comme par exemple: l'extraction du cobalt et du plomb par une MLE contenant l'acide phosphorique bis (2-ethylhexyl) (HDEHP) comme extractant et le SPAN 80 comme tensioactif.

VIII-4-3- Membrane liquide supportée (MLS) :

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer.

Il existe deux types de paramètres affectant l'efficacité du transport à travers une MLS : internes et externes.

- **Internes:** nature chimique et conformation structurale du complexant, épaisseur de la membrane, nature du support, nature du solvant.
- **Externes:** ils sont liés à la composition et la concentration de la phase source et réceptrice, la température et le pH.

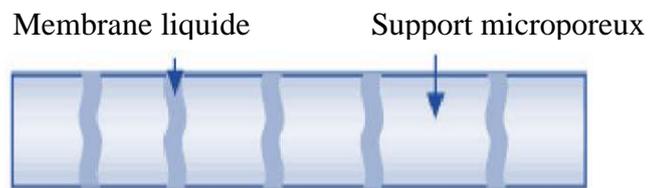


Figure 57: Membrane liquide supportée

Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Elles ont fait l'objet de plusieurs études. Comme exemples nous citerons la séparation et la récupération du platine et du rhodium contenant l'acide phosphorique bis (2-ethylhexyl) (HDEHP) comme transporteur et le transport des cations métalliques tel que: le cadmium.

Références bibliographiques

1. <http://www.universalis.fr/>
2. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Membrane>.
3. <http://www.cfm-membranes.fr/>
4. <http://www.iemm.univ-montp2.fr/>
5. <http://www.lenntech.fr/dessalement/osmose-inverse-procede-de-dessalement.htm>
6. <http://theses.ulaval.ca/archimede/fichiers/23022/23022001.jpg>
7. <http://osmose-tpe.e-monsite.com/pages/a-le-fonctionnement-de-la-centrale.html>
8. <http://www.aquasource-membrane.com/-ultrafiltration-membrane-.html>.
9. Éditions techniques de l'ingénieur articles : « J2790, J2791, J2792, J 2840, K360, K361, K362, K367, AF3609, PE1045, PE1525.....etc.)
10. A. AYRAL, V. ROUESSAC, Technique innovantes pour la caractérisation optique microstructurale de couches minces; Science et techniques de l'ingénieur, CNRS éditions; Octobre 2006.
11. CHERAITIA .A « Elaboration des couches minces à porosité contrôlée à base de silice : application en perméation et séparation des gaz » Thèse de doctorat, université de Guelma – Juillet 2010
12. Vincent ROUESSAC « Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiO₂:H et autres membranes poreuses » HDR -UNIVERSITE MONTPELLIER II- 2007
13. Jorgen WAGNER, « Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints »by B. Sc. Chem. Eng Second Edition, Revision 2. November 2001
14. J. G. Sanchez Marcano and Th. T. Tsotsis « Catalytic Membranes and Membrane Reactors»Wiley-VCH Verlag GmbH- 2002
15. Arun C. Bose «Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications» Springer Science Business Media, 2009.
16. M. PONTIÉ « Les techniques séparatives à membranes pour la potabilisation des eaux » colloque aquatech, 15 Octobre 2004 à Limoges
17. Romuald VAN KAAM « bioréacteur a membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques. influence des conditions de filtration et de l'hydrodynamique sur les performances du procédé » thèse de doctorat institut national polytechnique de TOULOUSE 2005
18. Jean-Marc BERLAND et Catherine JUERY « Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau » Office International de l'Eau SNIDE N°14 Décembre 2002.

19. I. MARZOUK et al » Optimisation de chrome (VI) L'éloignement par dialyse de Donnan » Am J of Ana Chem Vol.4 No.6 (2013).
20. ADEME/ DABEE « rapport sur les techniques membranaires à gradient de pression » Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie - Département Industrie et Agriculture 16/06/2006
21. YKENE. Z. « Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP) » mémoire de magister, université TIZI-OUZOU (13/01/2011)