



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du :

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue le 20 Juillet 2011 par

Axel ETTORI

Ingénieur INSA de Toulouse

Titre : *Vieillesse chimique de membranes d'osmose inverse*

JURY

André DERATANI, Directeur de Recherche, IEM CNRS, Montpellier (Rapporteur)

Benny FREEMAN, Professeur, Université Texas at Austin, Etats-Unis d'Amérique (Rapporteur)

Pierre AIMAR, Directeur de Recherche, LGC CNRS, Toulouse (Examinateur)

Emmanuelle GAUDICHET-MAURIN, Chef de projet, Veolia Environnement Recherche et Innovation,
Centre de Recherche de Maisons-Laffitte (Examinatrice)

Murielle RABILLER-BAUDRY, Professeur, Université de Rennes I (Présidente)

Christel CAUSSERAND, Professeur, Université Toulouse III - Paul Sabatier (Directrice de Thèse)

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés (MEGEP)

Unité de recherche : Laboratoire de Génie Chimique UMR n°5503, CNRS / INP / UPS, Toulouse

Directrice de Thèse : Christel CAUSSERAND

Rapporteurs : André DERATANI et Benny FREEMAN

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse (OI) en présence de chlore, oxydant couramment utilisé en traitement d'eau. Une analyse multi-échelle d'une couche nanométrique de polyamide aromatique (PA) présente en surface d'une membrane OI commercialisée (SW30HRLE-400 de Dow FilmTec™) a été réalisée. Des analyses par XPS et FTIR en ATR ont montré que les compositions élémentaire et chimique en surface et en profondeur du PA sont rapidement modifiées par chloration, une réaction de substitution électrophile réalisée en 2 temps, à des doses d'exposition au chlore actif variant de 40 à 4000 ppm.h, auxquelles les membranes OI sont susceptibles d'être exposées en exploitation. L'incorporation du chlore au sein du PA s'accompagne d'une augmentation monotone continue de la fraction de fonctions carbonyle non associées traduisant une mobilité accrue au sein du PA, mécanisme de vieillissement principal identifié dans ce travail.

Ces transformations chimiques couplées à des variations de propriétés de transfert en osmose inverse déterminées à l'échelle du laboratoire mettent en évidence trois domaines d'influence de la chloration. Pour une exposition inférieure à 400 ppm.h HOCl, espèce active dans la chloration pour un pH en solution supérieur à 5,0, soit pour un ratio de 1 atome chlore incorporé pour 2 atomes d'azote (élément constitutif de la couche active), la sélectivité eau/soluté de la membrane OI est améliorée. Elle pourrait résulter d'un accroissement de la fraction et/ou de la dimension de volumes libres au sein du PA. L'amélioration des performances en osmose inverse est en revanche réalisée aux dépens de la tolérance de la membrane OI à une exposition consécutive à HOCl, comme mis en évidence par des essais de chloration séquentielle à l'échelle pilote. Au-delà de la dose d'exposition seuil, de 400 ppm.h HOCl, les performances en sélectivité en OI se détériorent et la structure du PA est irréversiblement fragilisée mécaniquement, vraisemblablement par la transition d'un état ductile à un état fragile. Enfin, le vieillissement chimique du PA semble se stabiliser pour une dose supérieure à 2000 ppm.h HOCl, soit pour un ratio de 1 atome de chlore incorporé pour 1 atome d'azote. A ces doses d'exposition, la mobilité des chaînes du PA semble être décrite par des modifications de la perméabilité à l'eau, conditionnées par la pression appliquée et par le flux de transfert initial d'un anion.

Mots-clés : membrane dense, polyamide, chloration, acide hypochloreux, liaison hydrogène, mobilité, fragilisation, perméabilité à l'eau

Absract

In this dissertation, a study on the chemical aging of reverse osmosis membranes (RO) with exposure to chlorine, an oxidant commonly used in water treatment, is presented. A multi-scale analysis was performed to investigate the chemical aging of a thin film aromatic polyamide (PA), active layer of a composite RO membrane (SW30HRLE-400, Dow FilmTecTM). XPS and ATR-FTIR analysis show that elemental and chemical composition at the surface and in the bulk of the PA nanolayer are rapidly modified during chlorination, a two-step electrophilic substitution reaction, at free chlorine doses between 40 and 4000 ppm.h, at which RO membranes are likely to be exposed to during operation. A continuous increase in the fraction of non associated carbonyl groups was observed with the incorporation of chlorine within the PA. It is believed to result in an increase in the mobility of the PA layer, main chemical aging mechanism found during this study. Three characteristic chlorine induced PA structure modifications have been identified by combining transport property variations determined during RO experiments at the lab scale and chemical transformations. At a chlorine exposure below 400 ppm.h HOCl, free chlorine active specie at a pH above 5.0, corresponding to a bound chlorine to nitrogen (characteristic element of the PA) 1:2 ratio, water / solute selectivity of the RO membrane is improved. This phenomenon is believed to be caused by an increase in the fraction and/or size of free volumes within the PA. However, enhancement of RO membrane performance is achieved at the expense of its tolerance to subsequent exposure to HOCl, as demonstrated at the pilot scale during a study on the effects of continuous chlorination. At an exposure dose above 400 ppm.h HOCl, RO selectivity capabilities and PA layer mechanical properties are permanently impaired, likely by embrittlement. Finally, PA chemical aging seems to level off for an exposure to 2000 ppm.h HOCl, corresponding to a bound chlorine to nitrogen 1:1 ratio. In these conditions, PA chain mobility can be described by water permeability, as observed from the latter's variations with the applied pressure and with the initial flux of an anion.

Keywords : dense membrane, polyamide, chlorination, hypochlorous acid, hydrogen bond, mobility, embrittlement, water permeability

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie Chimique (LGC, UMR n° 5503) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (UPS) au sein du département Génie des Interfaces et Milieux Divisés. Il a été financé par le centre de recherche sur l'eau de Veolia Environnement Recherche et Innovation (VERI) dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE).

Je remercie Joël BERTRAND, directeur du LGC, de m'avoir accueilli durant ces trois années et Hervé SUTY, directeur des centres de recherche de VERI, de m'avoir offert la possibilité de vivre cette expérience de thèse.

Je souhaite remercier André DERATANI, directeur de recherche à l'Institut Européen des Membranes, et Benny FREEMAN, professeur de l'Université Texas at Austin, d'avoir accepté de rapporter sur ce mémoire. Je remercie également Murielle RABILLER-BAUDRY, professeur de l'Université Rennes I, pour avoir présidé mon jury de soutenance.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Christel CAUSSERAND, professeur de l'Université Paul Sabatier – Toulouse III. Je lui suis reconnaissant pour le rapport de confiance qu'elle a su instaurer entre nous. Elle a fait en sorte que la recherche et l'enseignement, au cours de mon expérience minimale, soient avant tout un plaisir.

Les initiateurs de cette collaboration, Emmanuelle GAUDICHET-MAURIN, chef de projet matériaux au sein de VERI, et Jean-Christophe SCHROTTER, à présent responsable du département technologie et innovation de Veolia Eau en Australie, ont également encadré ce travail. Je remercie Jean-Christophe SCHROTTER de m'avoir contacté pour me proposer ce projet de thèse, auquel il a activement contribué. Je souhaite remercier Emmanuelle GAUDICHET-MAURIN pour avoir suivi ce travail au quotidien, même si parfois géographiquement éloignée, et pour son implication au développement et déroulement de la thèse. A cet effet, je tiens à remercier Jean CANTET, responsable du pôle Génie des Procédés de VERI, et Sébastien LOGETTE, responsable du département procédés membranaires de VERI, notamment pour leur intervention pour la mise en place et réalisation de la dernière phase du travail de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Pierre AIMAR, directeur de recherche au LGC, pour son accessibilité, son implication dans ce travail et pour le recul qu'il a su apporter tout au long des trois années. Je lui suis redevable de plus d'un coup de pouce.

L'aboutissement du travail de thèse a été possible grâce à la participation et au soutien scientifique et affectif de nombreuses personnes que je souhaite remercier.

Je pense particulièrement à Karine DROUET et Coralie ROBERT, les archives vivantes de VERI sur les membranes, Sandrine DESCLAUX, Ernest CASADEMONT et Jean-Christophe ROUCH du LGC pour leur patience et constante lucidité. Je remercie également Sylvain GALIER, Jean-Christophe REMIGY et Jean-François LAHITTE pour des discussions enrichissantes que nous avons eues et qui ont abouties à de véritables orientations.

Je remercie celles et ceux qui auront également travaillé sur le vieillissement des membranes, dynamiquement Cécile AGATHON et Marvin CELLE, Zi « Priscilla » WANG et Massoud EL MANSOUR EL JASTIMI pour leur aide précieuse.

Je remercie celles et ceux que j'aurais sollicités à de nombreuses reprises pour des éclairages sur le non visible, Corinne ROUTABOUL, du service commun de spectroscopies Infrarouge et Raman de l'UPS, Valérie FLAUD, de la plateforme d'analyses XPS de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier, Christine REY-ROUCH, du service d'analyse thermique du LGC, et Yannick COPPEL, du service RMN du Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse.

Je remercie vivement Sylvie MULET de m'avoir reçu en entretien un jour sombre en Janvier 2007, pour le stage de recherche au sein de VERI qui m'aura ensuite amené à la thèse, et pour la confiance qu'elle m'aura accordée. Les journées sont ensoleillées depuis.

Je souhaite remercier celles et ceux avec lesquels j'ai travaillé et passés quatre années au sein de Veolia Environnement, en particulier Claire, Fanny, Patricia, Patrick, Laurent, Ali, Denis, Dominique, Anne et Nadine, Bruno et Laurence (de l'équipe hydraulique de la DT), Emmanuelle, Caroline (la co-bureau), Dorés et Nicolas (des co-bureaux : p), Auriane, Emmanuel, Julien, Ivan, Pierre-Jean, Jean-Frédéric et Axel (les B boys de Toulon, 8-3), et les biologistes Julie, Elise, Magali, Pascal, Thomas, Francis entre autres...

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des permanents de l'équipe Procédés de Séparation et Membrane du LGC que j'ai cotoyé tout au long de ces trois années.

Une pensée particulière aux doctorants et post-doctorants du couloir du LGC, particulièrement à mon co-bureau Julie, à celles qui rédigent Aurélie, Déka et Virginie, Quentin (qui rédige aussi) et aux invétérés du MHT Elsa, Clélia, Thibaut et Bastien pour leur bonne humeur et encouragements. Un grand merci à Slava pour son remontant de dernière heure et à Florent pour son soutien, en souvenir de la belle expérience aux Doctoriales.

Enfin je souhaite remercier fort mes proches (amis et famille), ma mère, mes sœurs, mon frère, la plus belle, ma belle-sœur, mon beau-frère et mes magnifiques nièces et neveu.

A mon père.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1 Membranes denses pour le dessalement par osmose inverse	6
I.1.1 <u>Osmose inverse sous l’action d’un gradient de pression</u>	6
I.1.2 <u>Modèle phénoménologique de transfert de matière</u>	8
I.1.2.1 Grandeurs de transfert caractéristiques	8
I.1.2.2 Polarisation de concentration	13
I.1.2.3 Prédiction de la sélectivité à partir de grandeurs phénoménologiques	16
I.1.3 <u>Structure et mise en forme d’une membrane d’osmose inverse</u>	18
I.1.4 <u>Synthèse et propriétés de la couche active en polyamide aromatique</u>	20
I.1.4.1 Synthèse d’un polyamide aromatique par polymérisation interfaciale	20
I.1.4.2 Propriétés structurales et interfaciales d’un polyamide aromatique	22
I.1.5 <u>Filière de dessalement par osmose inverse</u>	28
I.2 Vieillessement chimique de membranes OI par exposition à du chlore	30
I.2.1 <u>Espèces actives dans les réactions de chloration</u>	31
I.2.2 <u>Mécanisme de chloration du polyamide aromatique</u>	34
I.2.2.1 Composé chloré électrophile	35
I.2.2.2 Chloration des substituants aromatique	35
I.2.2.3 Substitution électrophile d’un polyaniline	36
I.2.2.4 Chloration d’un polyamide aromatique linéaire	38
I.2.2.5 Chloration d’une membrane OI en polyamide aromatique réticulé	40
I.2.3 <u>Transformations des propriétés chimiques et structurales d’un polyamide aromatique</u>	41
I.2.3.1 Interactions non covalentes en présence d’halogènes	41
I.2.3.2 Mécanisme de vieillissement chimique par affaiblissement de liaisons hydrogène	43
I.2.3.3 Modification des propriétés de transfert de membranes OI	45
I.3 Objectifs du travail de thèse	46
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODE	49
II.1 Membrane représentative	49
II.2 Echantillons de membranes OI	51
II.2.1 <u>Préparation des échantillons de membrane OI</u>	51
II.2.2 <u>Conservation des échantillons de membrane OI</u>	52
II.3 Synthèse de films de polyamide aromatique non supporté	52
II.4 Solutions et protocole de chloration	54
II.4.1 <u>Eau ultrapure</u>	54
II.4.2 <u>Agent de chloration – solution d’hypochlorite de sodium</u>	55
II.4.2.1 Solution mère	55
II.4.2.2 Solution de chlore actif	55
II.4.2.3 Conditions d’exposition	56
II.4.3 <u>Solutions aqueuses pour les essais en osmose inverse</u>	57
II.5 Caractérisation des propriétés de transfert en osmose inverse	58

II.5.1 <u>Montage d'osmose inverse</u>	58
II.5.2 <u>Grandeurs de transfert</u>	60
II.5.2.1 Paramètres de transfert expérimentaux	60
II.5.2.2 Polarisation de concentration : coefficient de transfert et concentration du soluté en surface de la membrane	61
II.5.2.3 Propriétés de transferts caractéristiques du matériau membranaire	63
II.5.3 <u>Protocole d'osmose inverse</u>	64
II.5.3.1 Stabilisation du flux de perméation	64
II.5.3.2 Perméabilité à l'eau et sélectivité en osmose inverse	65
II.5.4 <u>Méthodes d'analyse des solutions</u>	67
II.5.5 <u>Calculs d'incertitude</u>	68
II.5.5.1 Propriétés de transfert	68
II.5.5.2 Concentration de chlore actif	70
II.6 Caractérisation du matériau	70
II.6.1 <u>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier</u>	70
II.6.1.1 Analyse des membranes OI composite	71
II.6.1.2 Analyse de films de polyamide aromatique pur	71
II.6.1.3 Déconvolution des bandes IR	71
II.6.2 <u>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire</u>	72
II.6.3 <u>Spectroscopie des photoélectrons</u>	73
II.6.4 <u>Angle de contact</u>	74
II.6.5 <u>Profilométrie à contact</u>	75

CHAPITRE III : PERMEABILITE ET SELECTIVITE DE MEMBRANES D'OSMOSE INVERSE EN POLYAMIDE AROMATIQUE **77**

III.1 Perméabilité et sélectivité d'une membrane vierge	77
III.1.1 <u>Propriétés de transfert moyennes des coupons de membranes OI</u>	78
III.1.2 <u>Influence de la durée de filtration</u>	82
III.1.3 <u>Influence de la pression transmembranaire</u>	84
III.1.4 <u>Influence de la polarisation de concentration et estimation des conditions hydrodynamiques</u>	85
III.1.4.1 Perméabilité à l'eau mesurée durant l'osmose inverse d'un soluté	86
III.1.4.2 Coefficient de transfert expérimental au sein de la couche de polarisation de concentration	87
III.1.4.3 Comparaison des coefficients de transfert expérimentaux et théoriques	90
III.1.5 <u>Perméabilité au soluté et sélectivité apparentes : influence de la nature et de la concentration du soluté</u>	91
III.1.6 <u>Influence du pH de la solution d'alimentation</u>	95
III.2 Perméabilité et sélectivité d'une membrane vieillie	99
III.2.1 <u>Essais témoins en filtration</u>	99
III.2.2 <u>Evolutions principales des propriétés de transfert de membranes chlorées</u>	100
III.2.3 <u>Rigidité d'une membrane vieillie : suivi de la sensibilité à la pression appliquée</u>	103
III.2.4 <u>Perméabilité à l'eau et sélectivité en osmose inverse d'une membrane exposée à du chlore actif</u>	106
III.2.5 <u>Influence de la perméation d'un soluté sur la vitesse de déformation d'une membrane chlorée</u>	113
III.2.5.1 Importance de la concentration initiale d'un soluté	114
III.2.5.2 Influence de la nature du soluté	119

CHAPITRE IV : PROPRIETES D'UN POLYAMIDE AROMATIQUE	125
IV.1 Composition des groupements fonctionnels en surface de membranes OI vierges	126
IV.1.1 <u>Analyse infrarouge</u>	126
IV.1.2 <u>Spectres RMN</u>	128
IV.1.3 <u>Analyse élémentaire par XPS</u>	130
IV.2 Analyse chimique et structurale de la surface de membranes OI chlorées	134
IV.2.1 <u>Analyse des couches constitutives des membranes après chloration</u>	135
IV.2.2 <u>Transformations de la structure chimique de la couche active d'une membrane OI</u>	137
IV.2.2.1 Influence des conditions d'exposition. Rôle de l'espèce HOCl	137
IV.2.2.2 Affaiblissement des interactions intermoléculaires par liaison hydrogène	142
IV.2.3 <u>Mécanisme de chloration d'un polyamide aromatique réticulé</u>	147
IV.2.3.1 Composition élémentaire et morphologie d'un film de polyamide aromatique	147
IV.2.3.2 Groupements fonctionnels modifiés par la chloration	150
IV.2.4 <u>Implications de la modification des groupements fonctionnels sur les propriétés du polyamide aromatique</u>	156
CHAPITRE V : CORRELATIONS ENTRE LES PROPRIETES STRUCTURELLES ET LES PROPRIETES DE TRANSFERT DE MEMBRANES OI CHLOREES	159
V.1 Cinétique de chloration et implications sur les transformations des propriétés de membranes OI	159
V.2 Transformations des propriétés de transfert et structurales de membranes OI propres à l'incorporation du chlore	162
V.3 Transformations des propriétés de transfert de membranes OI en relation avec le mécanisme de vieillissement par chloration	167
CHAPITRE VI : ESSAIS PILOTE EN EAU DE MER	173
VI.1 Matériel et méthode	173
VI.1.1 <u>Modules OI spiralés</u>	173
VI.1.2 <u>Composition de l'eau de mer</u>	174
VI.1.3 <u>Pilote de dessalement</u>	175
VI.1.3.1 Installation complète	175
VI.1.3.2 Unité d'osmose inverse	176
VI.1.4 <u>Protocole d'osmose inverse</u>	177
VI.1.5 <u>Protocole de chloration</u>	178
VI.2 Performances de modules OI chlorés en dessalement	180
VI.2.1 <u>Caractéristiques des modules OI vierges</u>	180
VI.2.2 <u>Variations des grandeurs de transfert d'un module OI : sensibilité à une chloration séquentielle</u>	182
VI.2.3 <u>Modifications des performances de modules OI par chloration</u>	186
CONCLUSION GENERALE	189

LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	195
NOMENCLATURE	211
LISTE DES TABLEAUX	213
LISTE DES FIGURES	214
ANNEXES	221
COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES	239

INTRODUCTION GENERALE

Les technologies membranaires ont conquis, en l'espace de 3 décennies, une place de choix dans le domaine du traitement de l'eau. Si aujourd'hui moins de 1% de l'eau potable distribuée dans le monde est produite par un procédé faisant intervenir l'ultra ou la microfiltration, plus d'une usine sur deux construite en 2011 fait intervenir une technologie membranaire. De la même manière, le dessalement d'eau de mer par osmose inverse, mis au point dans les années 60, représente plus de la moitié de la capacité de production mondiale d'eau potable, ayant dépassé les procédés thermiques en 2009. La raison à cela est une consommation énergétique par mètre cube d'eau dessalée environ 7 fois inférieure en osmose inverse qu'en évaporation multiple effets. Ces quelques chiffres démontrent la viabilité industrielle de ces procédés, qualifiés jusqu'il y a encore récemment de "technologies nouvelles". Aujourd'hui, une amélioration constante des matériaux et une meilleure conduite des procédés contribuent à diminuer les coûts de fonctionnement et à fiabiliser les installations de traitement.

C'est dans cette dernière perspective que le projet de recherche, dont sont tirés les travaux présentés dans ce mémoire, a été réalisé, dans le cadre d'un contrat CIFRE financé par le Centre de Recherche sur l'eau de Veolia Environnement, devenu "VERI" en 2010. Ce projet s'inscrit dans un programme de travail visant à apporter un éclairage scientifique sur les phénomènes de fragilisation et de perte d'intégrité subis par des membranes utilisées industriellement pour le traitement de l'eau, que ce soit en vue du dessalement de l'eau de mer ou bien de la potabilisation d'eaux de surface. Parmi les principales causes qui interviennent sur ces phénomènes, figurent sûrement les agressions mécaniques et chimiques des matériaux membranaires, et c'est vers ces dernières que ce travail s'est finalement orienté.

Si l'exposition à des agents oxydants de membranes d'ultrafiltration ou de microfiltration est fréquente et fait partie du protocole normal de fonctionnement de ces procédés, que ce soit dans l'industrie alimentaire ou bien dans celle de la production d'eau potable, il n'en va pas de même pour les membranes d'osmose inverse utilisées en dessalement d'eau de mer. Les membranes les plus performantes dans ce domaine sont fabriquées en matériaux composites dont la partie la plus sélective est constituée de polymères sensibles aux oxydants. Pour cette raison, de telles situations sont en général évitées, notamment en séparant les opérations de désinfection et de pré oxydation de celle à proprement parler de dessalement. Il n'en reste pas moins que l'allongement de la durée d'utilisation des modules membranaires, combiné à des quantités résiduelles d'oxydants (HOCl , ClO^-), et à de toujours possibles incidents de fonctionnement exposant les membranes à des doses cumulées peuvent finir par réduire la

fiabilité et les performances de membranes. C'est dans un souci de mieux anticiper ces phases de vieillissement prématurées, de savoir les évaluer et les suivre tout au long de l'utilisation d'une membrane que le programme de travail a été orienté.

Comme montré dans le chapitre I de ce mémoire, les travaux menés sur l'analyse physico-chimique des membranes d'osmose inverse sont très nombreux. La bibliographie concernant les transformations subies par des membranes usagées porte néanmoins beaucoup plus sur les phénomènes de colmatage, de formation de tartre et de bio colmatage, que sur les modifications physico-chimiques du matériau lui-même en conditions d'exploitation. A cela, plusieurs explications, notamment le manque de techniques de caractérisation adaptées à l'analyse de films fins en surface de structures multicouches, la variabilité des matériaux et des conditions rencontrées. Une revue des articles portant sur les modifications liées à une exposition au chlore fait néanmoins ressortir des mécanismes de chloration bien identifiés, bien que dépendant du type de polyamide étudié. Si les modifications structurales induites par ces réactions chimiques, sont la plupart du temps spéculées, elles ne sont pas démontrées clairement, et ne sont également que rarement corrélées aux variations des grandeurs de transfert (perméabilités pour l'eau, un soluté, la sélectivité) qui sont les paramètres essentiels sur lesquels reposent les performances des procédés, et qui sont souvent observées sur site ou en laboratoire, en fonction des doses d'exposition au chlore.

Le besoin d'établir le lien entre les phénomènes survenant à différentes échelles (moléculaire à macroscopique en osmose inverse) est apparu, à travers la lecture d'une bibliographie abondante sur ce sujet, comme l'une des priorités pour disposer des outils nécessaires pour comprendre les mécanismes de pertes de propriétés fonctionnelles des procédés en fonction de l'historique de fonctionnement des installations.

Pour mener à bien ce travail, des protocoles spécifiques ont été mis au point. Ils visent à révéler les changements de propriétés fonctionnelles de la manière la plus sensible possible, tout en essayant d'isoler les mécanismes élémentaires, les caractéristiques membranaires et des propriétés physicochimiques, étroitement interdépendants. C'est essentiellement dans ces objectifs qu'un important travail de caractérisation des membranes vierges sera nécessaire, au préalable de l'étude sur la chloration du polyamide. Dans un but de limiter les interférences entre les différents constituants de la membrane, des films de polyamide modèles seront synthétisés. Leur analyse contribuera à compléter et clarifier les résultats expérimentaux

obtenus sur membranes commerciales. Par ailleurs, les grandeurs caractéristiques du matériau membranaire et son impact sur le transport du solvant et la diffusion du soluté ont été suivies.

Ainsi à partir d'une analyse multi-échelle, des corrélations entre les quantités de chlore fixées sur les membranes et les doses auxquelles les matériaux sont exposés ont été établies. Une étude des conséquences de l'incorporation du chlore sur les aspects structuraux qui paraissent pertinents pour comprendre les modifications des propriétés de transfert des membranes est également proposée. Ici il s'agit de caractériser le rôle des liaisons hydrogènes, contribuant à définir la rigidité des squelettes moléculaires, elle-même directement responsable de la présence de volumes libres. Ces dernières sont des zones existant statistiquement en localisation et en temps au sein desquelles l'eau et les solutés sont susceptibles de transférer et leur évolution en nombre sera reliée à une variation de la perméabilité de membranes chlorées. Enfin, c'est en recherchant une corrélation avec les paramètres de transfert qu'il sera possible de dégager une image cohérente du lien entre l'exposition à des doses définies de chlore et les variations de propriétés de transfert.

La majorité des résultats expérimentaux qui servent de base à ce travail ont été obtenus au Laboratoire de Génie Chimique (UMR CNRS/INP/UPS 5503), sur une cellule d'osmose inverse de laboratoire, équipée de membranes prélevées sur un module industriel 8" et alimentés en solutions salines. Néanmoins, plusieurs campagnes d'essais réalisés sur un pilote de dessalement équipé d'un module 4", avec de l'eau de mer, ont été réalisées pour valider à la fois les protocoles de laboratoire et les phénomènes étudiés.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La séparation par membrane est une opération unitaire de séparation appliquée dans les procédés de purification et de transfert de matière sélectif. En ce sens, elle est employée notamment pour la production d'eau potable, fournissant une barrière de rétention aux micropolluants (Nghiem, 2007), et le traitement d'effluents, en particulier des eaux usées industrielles, pour le recyclage de solutés à valoriser et la limitation des rejets (Lee, 1997).

Les procédés membranaires sont intégrés dans les filières du traitement de l'eau à 2 niveaux. Ils peuvent constituer l'opération centrale et principale du traitement, en particulier en dessalement. Alternativement, les procédés membranaires peuvent être couplés, entre autres, à des opérations unitaires de sorption (Humbert, 2007), d'oxydation (Bozkaya, 2008) et/ou traitement biologique, notamment pour le traitement des eaux résiduaires urbaines (Lesjean, 2004). L'intensification des applications pour les procédés membranaires en traitement de l'eau est portée par la recherche et le développement dans la synthèse et fonctionnalisation de matériaux formant la surface active d'une membrane (Jeong, 2007 ; Li, 2010 ; Macanas, 2010) et l'industrialisation de membranes avec la conception de modules membranaires de différentes géométries adaptées. De ce fait, une large gamme de modules membranaires est actuellement commercialisée (Hydranautics, Dow, Toray). Elle couvre une sélectivité allant de l'échelle du micromètre, pour la rétention de matière colloïdale et de microorganismes, à l'échelle atomique, pour le traitement des eaux saumâtres et de mer, envisagé pour l'extraction de molécules d'intérêt (principes actifs en pharmaceutique) ou la rétention de molécules cancérigènes ou toxiques pour l'environnement présentes en concentration de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Wang, 2009 ; Bruchet, 2010).

En exploitation, les performances de membranes de filtration, notamment leur capacité de production, peuvent être altérées principalement par la formation d'un colmatage, phénomène inhérent à la rétention de solutés, résultant de la formation d'un biofilm, de dépôts de colloïdes ou de solutés inorganiques (tartre) ou de la combinaison de ces types de colmatage (Mulder, 1996 ; Hoek, 2003 ; Herzberg, 2007). Des nettoyages sous pression, par injection d'air ou de réactifs (acide, base ou oxydants) sont périodiquement réalisés afin de limiter la perte des performances de membranes (Gijsbertsen-Abrahamse, 2006). La fréquence et l'amplitude (concentration utilisée, pression appliquée) des nettoyages sont contrôlées ou ajustées en raison de l'instabilité de certains polymères, utilisés comme matériaux membranaires, aux réactifs et/ou de leur sensibilité à des sollicitations mécaniques (Zondervan, 2007). La dégradation des polymères en surface d'une membrane lors des

nettoyages ou par exposition à certains composés présents dans l'eau à traiter (par abrasion) peut entraîner une perte brusque de la sélectivité de membranes (Yadav, 2010). La compréhension du mécanisme de vieillissement des membranes en exploitation constitue une démarche visant à aider les utilisateurs de membranes à appréhender et anticiper les risques associés à l'exploitation. Elle peut également promouvoir, au même titre que le besoin de limiter le colmatage des membranes, le développement ou la modification de polymères pour le traitement de l'eau par procédé membranaire (Chang, 2009 ; La, 2010).

Le présent projet de thèse s'intéresse au vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse constituées de polyamide aromatique lorsqu'exposées à du chlore. Ce chapitre présente le principe physico-chimique associé au transfert de matière au sein de membranes denses de filtration sous l'effet d'une pression motrice. Les connaissances sur l'influence des propriétés interfaciales et structurelles des polymères sur la sélectivité d'une membrane sont rassemblées. La transformation de ces propriétés par exposition à du chlore et les conditions de réaction menant à une altération des performances de membranes OI est commentée en dernière partie.

I.1 Membranes denses pour le dessalement par osmose inverse

I.1.1 Osмосe inverse sous l'action d'un gradient de pression

Une membrane dense peut être représentée comme une barrière semi-perméable ou sélective pour le transfert de matière. Elle sépare deux milieux ou phases aqueuses dans le cas présent, généralement un milieu concentré contenant des solutés organiques, minéraux et biologiques chargés ou neutres dont tout ou partie est retenue par différentes interactions physico-chimiques avec la surface de la membrane d'un milieu dilué ou solvant quasi pur. Le transfert de matière à travers une membrane dense, partiellement chargée est réalisé sous l'action d'un gradient de potentiel chimique, force motrice appliquée au milieu concentré ou dilué selon l'application visée.

Dans le cas du traitement de l'eau et spécifiquement du dessalement par osmose inverse, la force motrice est un gradient de pression. Une pression est appliquée au milieu concentré, à traiter, de sorte à surmonter la pression osmotique, résultant du gradient de potentiel chimique entre les 2 milieux (figure I.1).

L'osmose directe est un phénomène naturel résultant de la diffusion d'un solvant présent au sein de deux compartiments de volumes identiques comportant une solution diluée (solvant pur) et une solution concentrée avec un soluté dissous dans ce même solvant séparés par une membrane semi-perméable. L'établissement d'une pression osmotique (Π) au dessus du compartiment contenant la solution concentrée provient d'un gradient de potentiel chimique du solvant de part et d'autre de la membrane, induisant la diffusion du solvant du milieu dilué vers le milieu concentré. Dans l'équation de thermodynamique chimique, la pression osmotique est exprimée en fonction de l'activité du solvant, l'eau dans le cas considéré, par l'équation suivante :

$$RT \ln a_{eau} = -\Pi \bar{V} \quad (I.1)$$

Dans cette équation, l'activité de l'eau, a_{eau} , est liée à la pression osmotique Π (bar), au volume molaire de l'eau \bar{V} ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), à la constante de gaz parfait R ($8,31 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T , la température absolue (K).

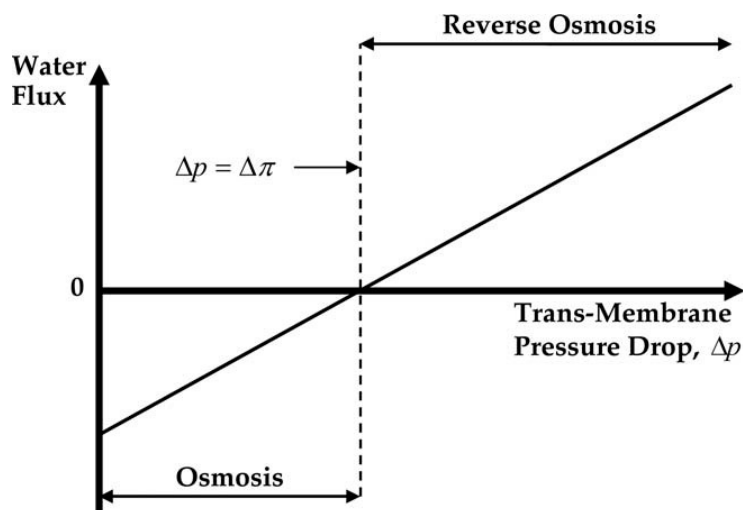


Figure I.1 Osmose inverse à travers une membrane dense par application d'une pression motrice ΔP (Source : Geise, 2010).

Pour des solutions relativement diluées, la pression osmotique peut être déterminée à partir de la concentration molaire de la solution à partir de la relation de Van't Hoff :

$$\Pi = iCRT \quad (I.2)$$

Où i correspond au nombre d'ions dissociés en solution dans le cas d'électrolytes. Il est égal à 1 pour des solutions neutres. C est la concentration molaire (mol.m^{-3}) du soluté.

Cette équation est appliquée en dessalement, où la plage de concentration d'un soluté ne dépasse pas 1 M.

I.1.2 Modèle phénoménologique de transfert de matière

I.1.2.1 Grandeurs de transfert caractéristiques

Le transport d'un solvant et d'un soluté sous l'action d'un gradient de pression à travers une membrane dense peut être décrit par le modèle de transfert par solubilisation-diffusion (Paul, 2004). Dans ce cas, le transfert résulte de la combinaison d'un partage interfacial entre une solution et la couche active de la membrane suivi de la diffusion à travers cette couche (figure I.2).

Ce modèle phénoménologique est commodément appliqué pour décrire le transfert d'eau et de solutés à travers une membrane OI dense, partiellement chargée (Geise, 2010). Il établit des grandeurs de transfert caractéristiques descriptives des réelles performances de sélectivité de ces membranes, dépendant d'interactions physico-chimiques et de propriétés en solution et au sein de la membrane, dont une description est proposée au paragraphe I.1.5, et en pratique déterminées relativement aisément.

A l'état stationnaire, le flux de matière perméant par solubilisation-diffusion peut être exprimé par la 1^{ère} forme de la loi de Fick, en suivant la théorie de la thermodynamique irréversible (équation I.3). Comme exprimée dans la bibliographie, la contribution de la convection au transfert est négligeable (Bason, 2010 ; Geise, 2010).

Les équations de transfert sont, dans un cadre simplifié, proposées dans le cas d'une solution binaire composée d'un soluté, référencé par l'indice s et d'un solvant, l'eau.

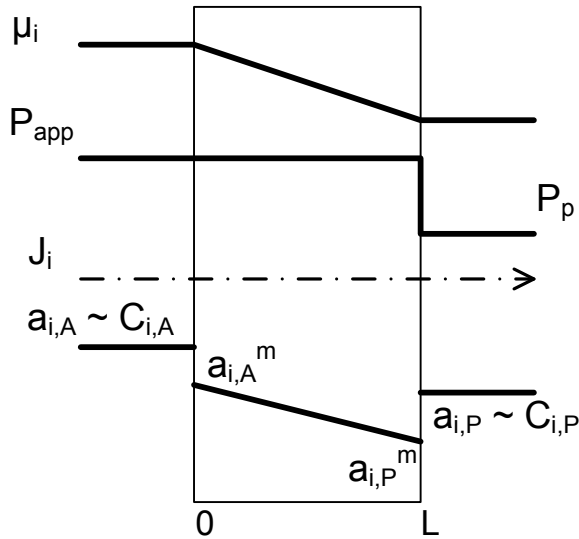


Figure I.2 Profils du potentiel chimique, de la pression et de l'activité (~ Concentration molaire) d'une espèce perméant par diffusion sous l'action d'un gradient de pression (*Adapté de Paul, 2004*).

$$J_{i,x} = -\frac{D_i^m C_{i,0}^m}{RT} \frac{\partial \mu_{i,x}^m}{\partial x} \quad (\text{I.3})$$

Où $J_{i,x}$ est le flux transféré de l'espèce i , eau ou soluté dans cet exemple, $\mu'_{i,x}^m$ (dérivée partielle en x) est le gradient de potentiel chimique à travers la membrane (m), D_i^m est le coefficient de diffusion moyen à travers la membrane, $C_{i,0}^m$ est la concentration molaire de l'espèce i en entrée de la membrane, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue.

En thermodynamique chimique, le potentiel chimique est exprimé par l'équation I.4 :

$$\mu_i^m(T, P, C_i^m) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(a_i^m) + \bar{V}_i^m (P - P^0) \quad (\text{I.4})$$

Où μ^0 est le potentiel chimique de l'espèce i à la pression de référence P^0 , a_i^m est l'activité de l'espèce i au sein de la membrane et \bar{V}_i^m est le volume molaire de l'espèce i au sein de la membrane, indépendant de la pression.

A ce stade, certaines hypothèses, simplificatrices et expérimentalement vérifiées, sont émises. En supposant que les milieux, au cœur de la solution et au sein de la membrane, sont à l'équilibre côté alimentation et perméat, il y a donc pour chaque espèce i égalité des potentiels chimique, tel que : $\mu_{i,A} = \mu_{i,A}^m$, côté alimentation et $\mu_{i,p} = \mu_{i,p}^m$, côté perméat.

Par ailleurs, le modèle de solubilisation-diffusion suppose que la pression est constante à travers la membrane et égale à la pression appliquée en solution P_{app} (cf. figure I.2). Le volume molaire de l'espèce i au sein de la membrane est considéré égal au volume molaire de cette espèce en solution, \bar{V} et de ce fait constant au sein de la membrane.

En remplaçant l'activité de l'eau en solution $a_{i,A}$ et $a_{i,p}$ par son expression en fonction de la pression osmotique (cf. équation I.1), $a_{i,A}^m$ et $a_{i,p}^m$ sont reliés par l'équation I.5 :

$$\frac{a_{i,p}^m}{a_{i,A}^m} = \exp\left(-\frac{\bar{V}}{RT}(P_{app} - \Delta\Pi)\right) = \exp\left(-\frac{\bar{V}}{RT}(\Delta P)\right) \quad (I.5)$$

Où la pression motrice ΔP , force agissante pour le transfert d'eau qui correspond à la différence entre la pression appliquée moyenne P_{app} et la pression osmotique transmembranaire $\Delta\Pi$.

De ces hypothèses, il est également possible d'approximer le gradient du potentiel chimique de l'espèce i au sein de la membrane par le gradient de $(RT \ln a_{i,x}^m)$.

En combinant les équations I.3, I.4 et I.5, le flux transféré sur l'épaisseur de la membrane, de 0 à L , peut être réécrit par l'équation suivante :

$$J_{i,m} = -\frac{D_i^m C_i^m}{L} \ln \left(\exp \left(-\frac{\bar{V}}{RT} (\Delta P) \right) \right) \quad (\text{I.6})$$

Cette expression devient, ainsi :

$$J_{i,m} = \frac{D_i^m C_i^m}{L} \cdot \frac{\bar{V}}{RT} \cdot \Delta P \quad (\text{I.7})$$

La concentration de l'espèce i au sein de la membrane est reliée à la concentration de cette espèce en solution, en surface de la membrane par le coefficient de partage K_i .

Dans le cas d'eau ultrapure (eau UP), C_{eau} est considérée égale à la masse volumique de l'eau (Geise, 2010). Le transfert d'eau par diffusion sous l'action d'un gradient de pression s'écrit alors sous la forme plus connue (équation I.8) :

$$J_{perm,s} = \frac{P_{\text{eau}}}{L} \cdot \frac{\rho_{\text{eau}} \bar{V}}{RT} \cdot \Delta P = A_s (P_{\text{app}} - \Delta \Pi) \quad (\text{I.8})$$

Dans cette équation le flux de perméation $J_{perm,s}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) mesuré durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse est lié à P_{eau} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), la perméabilité à l'eau, propriété intrinsèque de la couche active de la membrane, fonction du coefficient de partage K_{eau} (g eau.cm⁻³ de polymère hydraté / g eau.cm⁻³ en solution) et du coefficient de diffusion moyen de l'eau à travers la membrane D_{eau}^m .

La perméabilité à l'eau de la membrane A_s ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), pendant l'osmose inverse d'un soluté, est une grandeur de perméabilité couramment communiquée par les fabricants de membrane. Elle dépend notamment de l'épaisseur de la couche active L (m) et du soluté perméant. Le produit de la masse volumique ρ_{eau} et du volume molaire de l'eau à 20 °C \bar{V} (0,018 L.mol⁻¹) correspond à la masse molaire de l'eau M_{eau} (kg.mol⁻¹).

Le transfert d'un soluté est régi principalement par le gradient de concentration. En supposant que l'activité de l'eau puisse être exprimée par la concentration molaire, dans les plages de concentration considérées en dessalement, et en combinant les équations I.3 et I.4, le flux de soluté est exprimé par la relation suivante, la forme 1^{ère} de la loi de Fick :

$$J_s = \frac{P_s}{L} \Delta C_s = B_{app} (C_m - C_p) \quad (I.9)$$

Le flux transféré de soluté J_s ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) est lié à P_s la perméabilité intrinsèque du soluté ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), dépendant de façon analogue du coefficient de diffusion moyen du soluté D_s^m et du coefficient de partage K_s , et de ΔC_s (mol.L^{-1}), le gradient de concentration transmembranaire du soluté, force motrice pour le transfert de soluté, correspondant à la différence entre la concentration de soluté en surface de la membrane C_m et la concentration de soluté dans le perméat C_p .

Le flux de soluté peut être dans une première approximation lié à la perméabilité apparente de soluté B_{app} (m.s^{-1}). Cette grandeur dépend comme A_s de l'épaisseur de la couche active de la membrane L (m) et des conditions opératoires de filtration, le flux de perméation $J_{perm,s}$ et la rétention à la membrane du soluté R_m (équation I.11).

$$R_m = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (I.10)$$

R_m traduit donc la capacité de réjection apparente d'une membrane, propriété dépendant de la nature du soluté et des conditions de perméation, influençant notamment le phénomène de polarisation de concentration, décrit dans le paragraphe I.1.2.2.

La perméabilité au soluté apparente B_{app} peut être exprimée en fonction de $J_{perm,s}$ et de R_m selon l'équation suivante, en appliquant le principe de conservation de la masse :

$$B_{app} = J_{perm,s} \frac{1 - R_m}{R_m} \quad (I.11)$$

Cette équation reflète le transfert moyen d'un soluté à travers une membrane par osmose inverse. Il apparaît de cette équation, que le passage en sel diminue, ou la concentration finale dans le perméat diminue, lorsque P_{app} augmente.

I.1.2.2 Polarisation de concentration

La polarisation de concentration est un phénomène inhérent au sein de membranes sélectives. Il correspond à l'accumulation progressive de matière ou concentration en surface de matières retenues (Kesting, 1971). Elle engendre généralement une augmentation de la pression osmotique et donc une diminution du flux de perméation lorsque la pression appliquée moyenne est constante et une diminution de la rétention observée (Mulder, 1996).

La rétention observée est la grandeur de rétention déterminée directement par la mesure de la concentration au sein du rétentat, C_R , et du perméat :

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_R} \quad (I.12)$$

La rétention est corrigée pour obtenir R_m en tenant compte de la polarisation de concentration (cf. équation I.10).

Le profil de concentration du soluté à travers la couche limite présente à la surface de la membrane (définissant la polarisation de concentration) peut être décrit par le modèle du film. Dans ce modèle, le coefficient de transfert de matière (k) est relié au flux de perméation $J_{perm,s}$ et aux concentrations C_m , C_p et C_O selon l'équation I.13.

$$FC = \frac{C_m - C_p}{C_R - C_p} = e^{\frac{J_{perm,s}}{k}} \quad (I.13)$$

Le coefficient de transfert de matière au sein de la couche limite de polarisation de concentration dépend, selon le modèle du film, du coefficient de diffusion du soluté et de l'épaisseur de la couche limite (δ).

Le module de polarisation de concentration (FC) définit le taux de concentration du soluté en surface de la membrane. Comme pour k , FC dépend de conditions hydrodynamiques en surface de la membrane, conditionnées principalement par la vitesse de balayage tangentiel, des caractéristiques géométriques de l'enceinte au sein de laquelle l'écoulement est réalisé, mais également du flux de perméation. Un flux de perméation plus important modifie l'équilibre de flux de transfert à travers la couche limite de polarisation de concentration et induit une accumulation plus importante en surface de la membrane (figure I.3).

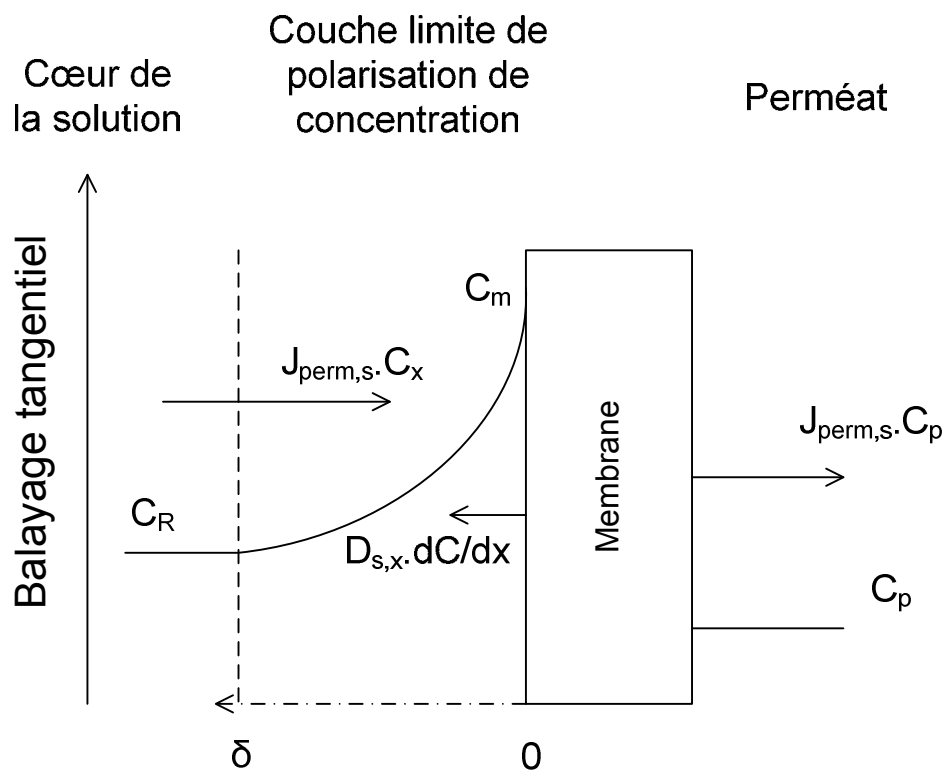


Figure I.3 Représentation schématique du profil de concentration d'un soluté et de son accumulation en surface d'une membrane sélective au sein de la couche limite de polarisation de concentration.

Le coefficient de transfert est de manière générale déterminé à partir de relations empiriques reliant les nombres adimensionnels de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) et le nombre de Schmidt (Sc) sous la forme suivante :

$$Sh = \frac{kd_h}{D_s} = \alpha_1 Re^{\alpha_2} Sc^{\alpha_3} \quad (I.14)$$

Dans cette équation d_h est le diamètre hydraulique et D_s est le coefficient de diffusion de Stokes du soluté dans une solution aqueuse et α_1 est une constante dépendant de paramètres hydrodynamiques et géométriques spécifiques.

Ces relations sont généralement établies pour des régimes hydrodynamiques et des géométries spécifiques. Le comportement hydrodynamique présent dans des modules industriels de filtration a été étudié afin d'établir en particulier une relation liant le diamètre hydraulique aux caractéristiques géométriques des espaceurs placés en surface de la membrane (Shock et Miquel, 1987). Plusieurs corrélations (du nombre de Sherwood) ont été proposées dans la bibliographie. Les principales sont répertoriées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 Corrélations du Sherwood principales – Coefficients α_1 , α_2 , α_3 (Equation I.14).

Régime	α_1		α_2	α_3	Conditions	Références
	Constante	$(d_H / L)^x$				
Laminaire	0,664	0,33	0,5	0,33	$L < 0,029d_H Re$	Grober
Laminaire	1,86	0,33	0,33	0,33	$L > 0,029d_H Re$	Graetz-Lévêque
Turbulent	0,023	-	0,875	0,25	$1 < Sc < 1000$	Deissler
Turbulent	0,0096	-	0,91	0,35	$Sc > 1000$	Harriot-Hamilton
Avec espaceur	0,065	-	0,875	0,25	$Sc < 1000$ $100 < Re < 1000$ $2.10^{-3} < d_H/L < 4.10^{-3}$	Schock-Miquel

Sutzkover et al., 2000 proposent une approche afin de déterminer la concentration de soluté à la membrane.

Dans leur étude portant sur les effets de la polarisation de concentration durant l'osmose inverse de chlorure de sodium, les auteurs ont défini une relation liant le facteur de polarisation de concentration au flux de perméation et aux pressions osmotiques en supposant que la perméabilité à l'eau (A), une propriété du polyamide aromatique déterminée par

l'équation I.15, n'est pas affectée par la présence de ce sel, notamment par adsorption ou gonflement de la structure.

Ceci est acceptable pour des membranes sélectives au sein desquelles la viscosité de la solution aqueuse peut être prise comme égale à celle de l'eau UP.

$$J_{perm,eau} = \Delta P \cdot \frac{1}{R_{hyd} \mu_{eau}} = \Delta P \cdot A \quad (I.15)$$

Le flux de perméation $J_{perm,eau}$ ($m \cdot s^{-1}$) est mesuré durant la filtration d'eau ultrapure. La pression motrice ΔP est égale dans ce cas à la pression appliquée moyenne P_{app} . A est liée à la résistance hydraulique R_{hyd} (m^{-1}), propriété de la couche active, et à μ_{eau} la viscosité dynamique de l'eau ($Pa \cdot s$).

La pression osmotique en surface de la membrane Π_m peut donc être déterminée en combinant les équations I.8 et I.15 :

$$\Pi_m = \Pi_p + P_{app} \left(1 - \frac{J_{perm,s}}{J_{perm,eau}}\right) \quad (I.16)$$

La concentration du soluté à la membrane peut être déduite de la pression osmotique Π_m à partir de la relation de Van't Hoff (équation I.2).

I.1.2.3 Prédiction de la sélectivité à partir de grandeurs phénoménologiques

Les grandeurs phénoménologiques, R_m et le nombre adimensionnel de Péclet au sein de la couche limite de polarisation de concentration et au sein de la membrane, peuvent être utilisées pour prédire le taux de rétention à partir des conditions de transfert au sein de la couche limite de polarisation de concentration et de la membrane.

Le nombre adimensionnel Péclet, pour la couche limite, est écrit sous la forme suivante :

$$Pe_{cl} = \frac{J_{perm,s} \cdot \delta}{D_{cl}} = \frac{J_{perm,s}}{k} \quad (\text{I.17})$$

Le Pe au sein de la membrane est écrit selon l'équation I.17 bis :

$$Pe_{mem} = \frac{J_{perm,s} \cdot L}{D_{mem}} \quad (\text{I.17 bis})$$

La rétention observée peut être réécrite en fonction de ces trois grandeurs, exprimant l'équilibre entre le transfert de soluté convectif et diffusif sur la rétention observée :

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_R} = \frac{1}{1 + \frac{1 - R_m}{R_m} \cdot \frac{e^{Pe_{cl}}}{1 - e^{-Pe_{mem}}}} \quad (\text{I.18})$$

A de faibles flux de perméation, le nombre de Péclet est $\ll 1$. Le transfert est essentiellement diffusif au sein de la membrane et de la couche limite de polarisation de concentration. Dans ces conditions, la rétention observée est faible, essentiellement en raison du flux diffusif au sein de la membrane, et tend vers 0 pour un flux de perméation nul. Lorsque le flux de perméation augmente la rétention observée augmente de façon monotone continue (Figure I.4). Au-delà d'une certaine valeur du Pe, la variation de R_{obs} est inversée avec l'augmentation de $J_{perm,s}$, en raison de l'augmentation de la concentration de C_m et de C_p , induisant ainsi une diminution de R_{obs} . La figure I.4 montre par ailleurs, que l'effet de la polarisation de concentration influe d'autant plus que le coefficient de transfert k est faible ou que Pe_{cl} est élevé.

La figure I.4 montre que R_m tend vers une asymptote, correspondant à une rétention absolue R_∞ , lorsque le flux de perméation est très important, résultat du modèle de solubilisation-diffusion.

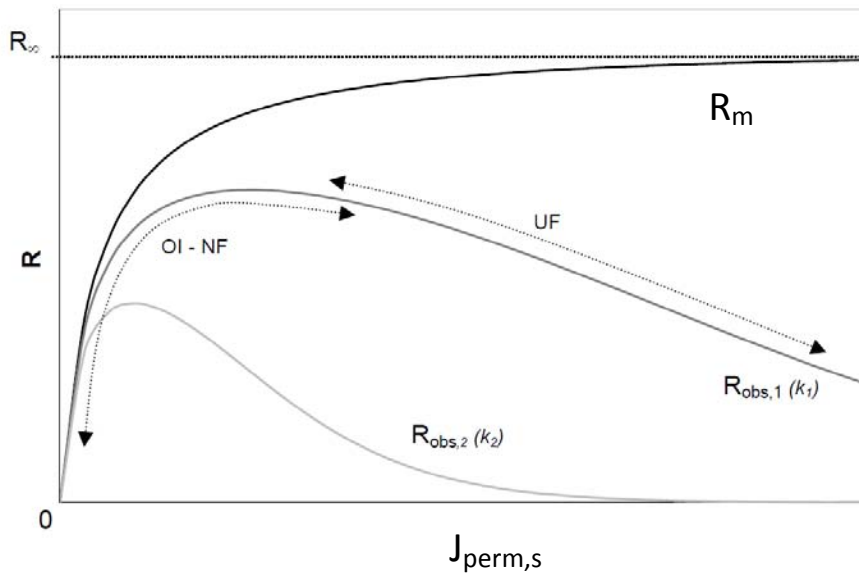


Figure I.4 Rétention intrinsèque et observée en fonction du flux de perméation (*Adapté de, Bouchoux, 2004*).

I.1.3 Structure et mise en forme d'une membrane d'osmose inverse

Les membranes denses comprenant une fine couche active en polyamide aromatique (PA) ou polypipérazineamide (PPA) constituent actuellement les membranes couramment utilisées pour le dessalement par osmose inverse (Geise, 2010) et la nanofiltration d'eaux saumâtres (Freger, 2003).

Les membranes d'osmose inverse (nommées membrane OI par la suite) sont composées de 3 couches de polymère leur conférant des propriétés de sélectivité, de morphologie en surface et de tenue mécanique (figure I.5). La couche active d'une membrane OI comporte en général une fine couche de PA (0,1 à 0,2 μm), synthétisée par polycondensation interfaciale entre une diamine aromatique et un trichlorure de l'acide benzène-carboxylique (cf. § I.1.4) en surface d'une couche poreuse en polysulfone (PSu). Le tout est supporté par une couche de polymère non tissée, un dérivé de polyester, conférant à la membrane sa tenue mécanique.

Depuis la mise en œuvre de la synthèse de films fins de PA *in situ* sur un support, proposée par Cadotte et al. (1980, 1981), les membranes OI composites en PA ont progressivement

remplacé les membranes asymétriques en acétate de cellulose ou dérivé, préparées par inversion de phase, pour le dessalement.

Les membranes en acétate de cellulose, développées par Loeb et Sourirajan (UCLA report, 1959), ont été commercialisées dans les années 1970 par DupontTM sous la forme de fibres creuses (Permasep B9 et B10). Quelques inconvénients provenant de la sensibilité de ces membranes au pH, spécifiquement à l'hydrolyse à pH 7-8, amplifiée à des températures supérieures à 30 °C ont limité l'utilisation de ces membranes pour le dessalement, notamment des eaux du Golfe Arabique (Maurel, 2006).

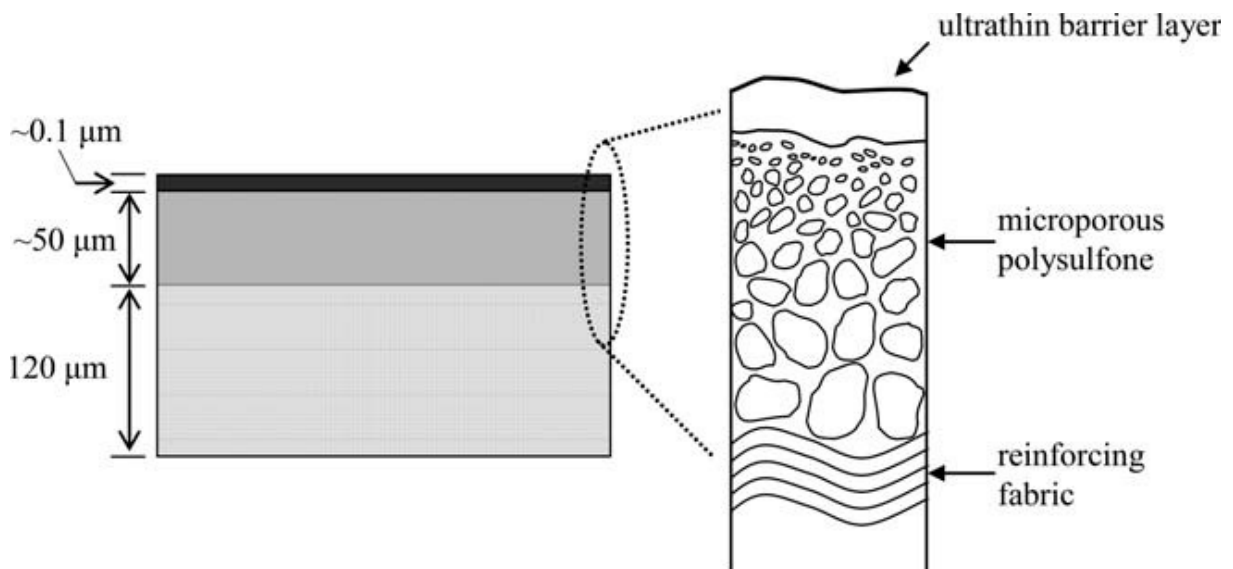


Figure I.5 Représentation schématique de la structure d'une membrane OI composite comportant une fine couche active en surface (Source : Geise, 2010).

Actuellement, les modules spiralés, géométrie utilisée pour la commercialisation de membranes OI composite en PA, représentent 95 % du marché de membranes OI (Maurel, 2006). Dans cette configuration, le fluide à traiter circule tangentiellement en surface de la membrane. Dans ces conditions de filtration, le régime hydrodynamique en surface d'une membrane sélective peut être optimisé afin de limiter l'accumulation de soluté, notamment au sein de la couche de polarisation (cf. § I.1.2.2). Par ailleurs, cette configuration améliore la compacité d'un module membranaire, augmentant la surface de filtration et donc le débit de production pour un volume donné (figure I.6).

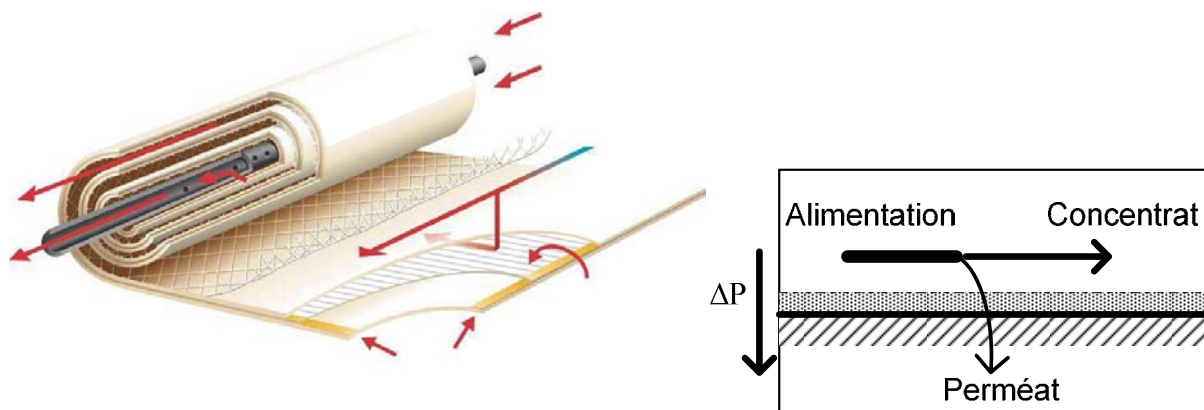


Figure I.6 Coupe d'un module spiralé comportant des membranes OI composite en PA (Source : HydranauticsTM, www.membranes.com). Représentation schématique du mode de filtration tangentielle.

I.1.4 Synthèse et propriétés de la couche active en polyamide aromatique

I.1.4.1 Synthèse d'un polyamide aromatique par polymérisation interfaciale

La formation d'un film de PA réticulé dense est réalisée par polymérisation interfaciale, réaction stoechiométrique entre un m-phénylènediamine (MPD) dissous dans une phase aqueuse et un trichlorure de l'acide benzène-1,3,5-tricarboxilique (TMC) dissous dans une phase organique non miscible avec et moins dense que la phase aqueuse. Cette réaction est décrite comme étant instantanée, conduisant à la formation initiale d'un film dense, la couche active, puis auto limitée (Harder, 2009). Un modèle de cinétique proposé par Freger et al., 2003 référencé modèle FS dans la bibliographie, suppose que la densification du PA après formation initiale d'un film dense est limitée par la diffusion du monomère MDP à travers ce film vers la phase organique (moins dense que la phase aqueuse) dans laquelle la réaction est poursuivie (Figure I.7). Ce modèle prédit la formation d'un film de PA ayant un profil de densité non uniforme sur son épaisseur (Freger, 2003). Le PA comporte un film dense et un réseau de chaînes plus relâché en surface conférant à ce polymère une rugosité de plusieurs nm couramment commentée dans la bibliographie (Freger, 2003 et 2004 ; Coronell, 2008 ; Tang, 2009 ; Pacheco, 2010), et également une densité de charge liée à la présence de

groupements terminaux n'ayant pas participé à la formation du réseau tridimensionnel, un acide carboxylique et une amine secondaire (Childress, 2000 ; Coronell, 2009 et 2010).

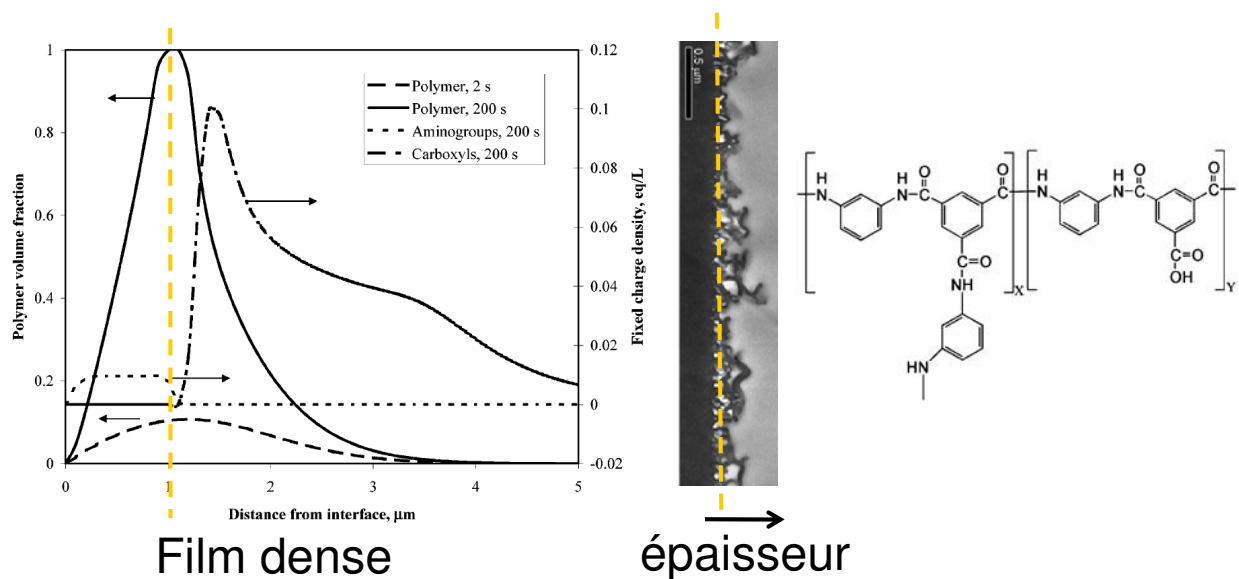


Figure I.7 Profil de concentration du polymère et de la densité de charge en fonction de l'épaisseur du film pour une durée de réaction de 2 et 200 secondes (*Source : Freger, 2003*). Coupe TEM de la surface d'une membrane OI en PA, adaptée de Pacheco, 2010. Structure chimique d'un PA partiellement réticulé (*Source : Kwon, 2008*).

Dans une étude expérimentale antérieure, Chai et al., 1994 ont observé que la morphologie et l'épaisseur du film de PA réticulé dépend de la concentration des 2 monomères (affectant leur coefficient de diffusion vers l'interface) et de la durée de synthèse ajustée par un opérateur. Ils mettent en évidence pour différentes concentrations des deux monomères et temps de réaction que l'épaisseur d'un film de PA n'excède pas 0,5 µm. Récemment, Jin et al., 2009 ont suivi par spectroscopie FTIR la concentration des groupements acide carboxylique (bande à 1720 cm^{-1}) en fonction de ces deux paramètres. Ces résultats semblent confirmer les prédictions énoncées par Freger, 2003.

Dernièrement, Ghosh et al., 2008, dans une étude exhaustive sur les conditions de synthèse du PA, ont mis en évidence que la solubilité du MPD dans la phase organique influe sur le degré de réticulation et la rugosité en surface, c'est-à-dire sur la proportion de liaisons amide et de groupements terminaux.

Enfin, des propriétés de la couche support de polysulfone (son hydrophilie et porosité principalement) peuvent impacter les conditions de synthèse de la couche active et influencer sur ses propriétés de sélectivité (Ghosh et al., 2009).

I.1.4.2 Propriétés structurales et interfaciales d'un polyamide aromatique

Un polyamide aromatique comporte des groupements amide $-NHCO-$, formant un réseau réticulé, et des groupements terminaux acido-basiques acide carboxylique $-COOH / -COO^-$ et amine secondaire $-NH_2 / -NH_3^+$. La proportion de ces groupements conditionne les propriétés structurales, notamment la rigidité ou stabilité conformationnelle des chaînes, et interfaciales, incluant l'énergie libre de surface, et influence de ce fait les propriétés de transfert au sein de la couche active. La caractérisation des propriétés du PA, formant une couche fine incorporée au sein d'une membrane composite et insoluble, s'est affinée avec l'adaptation de techniques analytiques et la compréhension des conditions de synthèse du PA par le couplage de la modélisation moléculaire et de l'analyse expérimentale. Ce paragraphe vise à résumer l'état d'avancement dans l'étude des corrélations entre propriétés structurales et propriétés de transfert de membranes OI en PA.

La détermination de la proportion des groupements fonctionnels du PA fait l'objet de nombreux travaux analytiques, qui évaluent en particulier la densité de charge en surface, attribuée aux groupements terminaux (Childress, 2000 ; Sbaï, 2003 ; Manttari, 2006 ; Tang, 2009 ; Hurwitz, 2010) et le taux de réticulation entre groupements amide (Kwon, 2008 ; Coronell, 2010). Comme décrit dans le paragraphe I.1.3.1, le modèle FS prédit la formation initiale d'un film dense et réticulé, constituant une partie de l'épaisseur totale du PA, et d'un réseau de chaîne plus relâché, comportant en partie des groupements terminaux, formant la surface rugueuse d'une membrane OI (figure I.7). Globalement, ces mesures, couramment déterminées à partir du potentiel d'écoulement (SP) ou de l'angle de contact, pour la densité de charge, et de la spectroscopie des photoélectrons (XPS) et des électrons rétrodiffusés (RBS), pour le taux de réticulation, reflètent en général la composition en extrême surface de membranes OI. La dispersion des valeurs de ces grandeurs disponibles dans la bibliographie, illustre principalement l'hétérogénéité des propriétés en surface de membranes OI et la sensibilité de ces techniques d'analyse à la topologie en surface.

Ces mesures traduisent en outre la difficulté associée à l'analyse, par ces techniques, des propriétés de la masse, conditionnant notamment le transfert de matière à travers la couche

active que des travaux de modélisation moléculaire décrivent qualitativement par le couplage d'interactions interfaciales et de diffusion des espèces (Kotelyanskii, 1998 ; Harder, 2009 ; Hughes, 2010).

Des propriétés macromoléculaires, résultant de variations coordonnées de groupements de chaînes, sont couramment corrélées à la perméation de gaz à travers des membranes denses (Koros, 1993 ; Huang, 2004 ; Espeso, 2006).

En ce sens, Kwak et al., 1999 se sont intéressés à la mobilité des chaînes du PA, évaluée par résonance magnétique nucléaire du solide (RMN CPMAS) et associée à la durée de relaxation du signal RMN CPMAS ^1H . Leurs travaux lient la restriction de la mobilité des chaînes du polyamide aromatique, induite notamment par le taux de réticulation et la symétrie des substituants du cycle benzénique ou agencement des chaînes, et la sélectivité et perméabilité à l'eau de membranes OI (Kwak, 1999).

La rigidité du réseau de chaînes semble conférer aux membranes OI en PA leur sélectivité.

Elle est notamment mise en évidence par l'analyse des transitions de phases principales du PA. L'analyse enthalpique différentielle (AED) montre que la température de transition vitreuse, transition principale de phases amorphes d'un polymère marquant le passage d'une structure rigide à une structure déformable et plus flexible, se situe à 280 °C (de Abajo, 1995 ; Serna, 2007).

La cohésion des chaînes du PA, résultant de la réticulation amide-amide mais également d'interactions non-covalentes notamment des liaisons intra et intermoléculaires de type liaison hydrogène (liaison H), essentielles au sein de polyamides linéaires (Murthy, 2006), confère vraisemblablement au PA ses propriétés thermiques et mécaniques.

Le PA possède une contrainte à la rupture entre 40-100 MPa (Roh, 2002 ; Serna, 2007) et un module de Young de 3000 MPa, caractérisant en complément la rigidité du matériau.

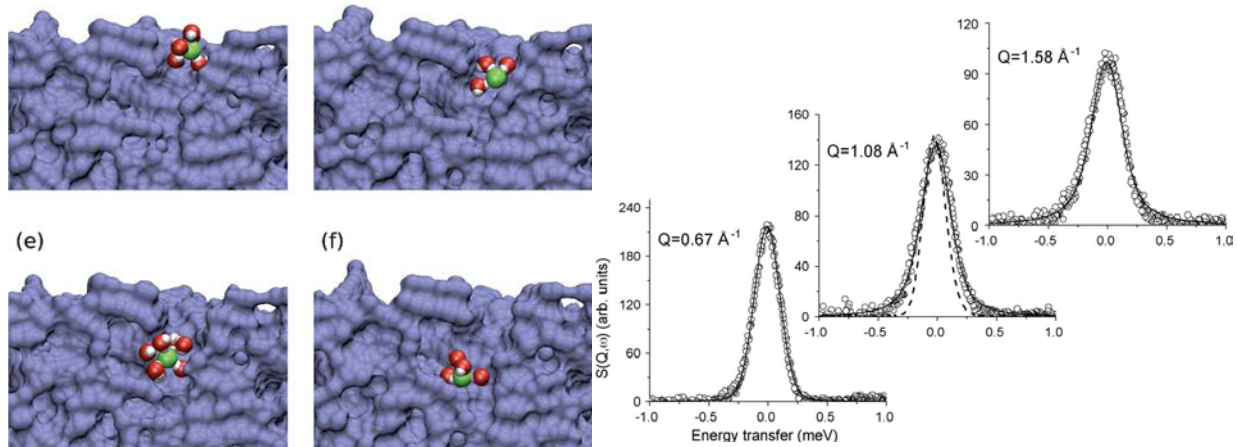


Figure I.8 Simulation de la diffusion de proche en proche au sein de volumes libres d'une membrane OI d'un ion chlorure hydraté (*Source : Hughes, 2010*). Observation expérimentale de la diffusion d'eau au sein d'une membrane dense par spectroscopie de la diffusion de neutrons (*Source : Sharma, 2009*).

Ces études montrent qu'un PA, formé par polymérisation interfaciale, est un polymère thermoplastique principalement amorphe (de Abajo, 1995) constituant en surface de membranes OI une structure rigide de morphologie hétérogène sur son épaisseur (Freger, 2003 et 2004).

En ce sens, des analyses de la fraction de volumes libres par spectroscopie d'annihilation des positrons (PAS) et plus particulièrement de la durée de vie des o-Positroniums, réalisées par Kim et al., 2005 révèlent une distribution bimodale de volumes libres, assimilés à des ouvertures sphériques de 0,2 et 0,4 nm, en revanche sans précision sur le profil en profondeur du PA vraisemblablement en raison des limites d'analyse par PAS.

La fraction de volumes libres et leur dimension constituent des paramètres descriptifs de la sélectivité, du moins de la sélectivité en diffusion, de polymères denses (Tung, 2009 ; Peng, 2011), couramment considérées pour le transfert de gaz (Ayala, 2003 ; Rowe, 2009).

Dans le cas de membranes OI, la diffusion de l'eau est significativement abaissée au sein du PA, comme observée par des travaux de modélisation moléculaire (Kotelyanskii, 1998 ; Hughes, 2010) et expérimentalement par spectroscopie de la diffusion des neutrons (Sharma, 2009). Ces études semblent de plus confirmer le modèle de diffusion de proche en proche de molécules (solvant et soluté) au sein de volumes libres (cf. figure I.8).

Un confinement et une hydrophilie relatifs constituent globalement les propriétés caractéristiques du PA formant la couche active de membranes OI et NF, indépendamment de leurs propriétés de transfert (Tang, 2009).

Le confinement au sein du PA est mis en évidence par la diminution de la constante diélectrique de l'eau au sein de volumes libres de 1,2 nm, révélée par modélisation moléculaire (Senapati, 2001). Coronell et al., 2010 observent que l'accessibilité des groupements acido-basiques varie entre 40 et 80 % pour des membranes OI et NF confirmant le confinement des membranes en PA (figure I.9). Les auteurs ont utilisé une technique de titrage par RBS en présence d'ions baryum possédant un numéro atomique de 56 adapté pour l'analyse en profondeur par cette technique.

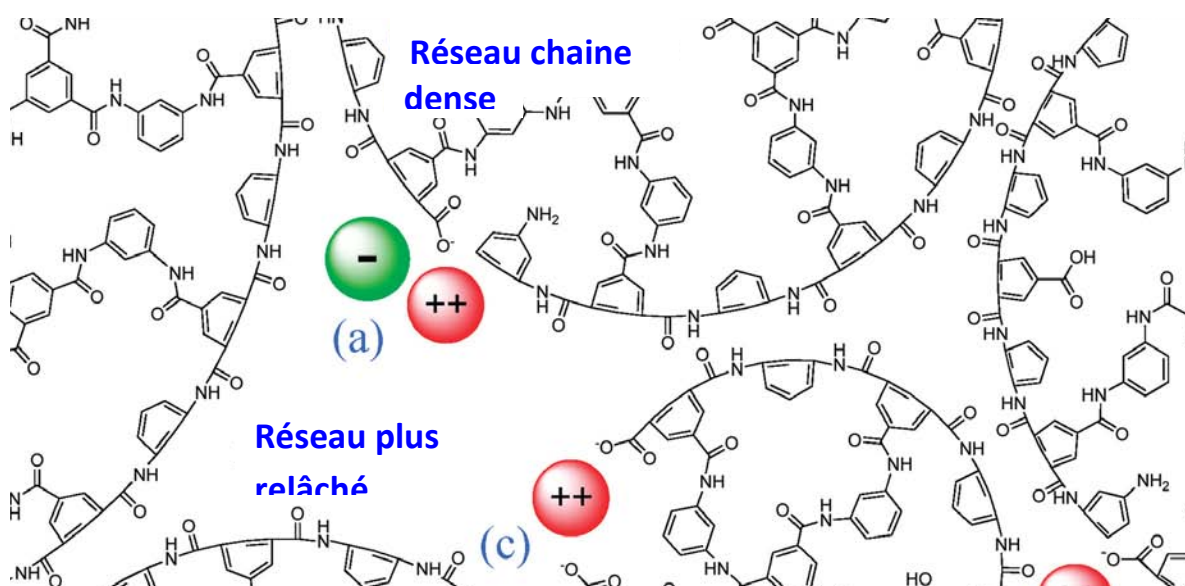


Figure I.9 Représentation schématique du confinement au sein du PA dense, constitué d'un réseau de chaînes réticulées possédant une distribution bimodale de volume libre (Adapté de Coronell, 2009). Ce schéma ne décrit pas le profil de volumes libres en profondeur.

Le confinement et l'hydrophilie du PA semblent influencer sur la sorption d'eau et de solutés et leur diffusion au sein de la structure (Zhang, 2009 ; Hurwitz, 2010). Un taux de sorption d'eau de 12 % en masse a été mesuré sur des membranes OI par Zhang et al., 2009. Les auteurs montrent également que l'absorption d'eau génère une déformation bi-axiale au sein du PA, estimée à 0,2 MPa, d'un ordre de grandeur inférieur à la contrainte à la rupture usuelle du PA donnée dans la bibliographie (de Abajo, 1995).

La plastification des phases amorphes de polyamide aliphatique par incorporation d'eau est couramment mise en évidence (Miri, 2009). Elle semble résulter principalement de la rupture de liaisons H avec l'absorption d'eau au sein de la structure, engendrant une augmentation du volume libre, facilitant de ce fait une incorporation d'eau supplémentaire (Orendorff, 2009). Elle est également observée pour des membranes denses dans le transfert de gaz (Van der Bruggen, 2004 ; Li, 2008).

Dans le cas de membranes rigides en PA, l'immersion dans l'eau ou dans une solution aqueuse concentrée à plus de 1 M ne semble pas induire de modifications mesurables des dimensions du PA ou de son gonflement (Freger, 2004), ce qui est cohérent avec un taux de passage de solutés usuel inférieur à 0,01 % (Van Wagner, 2009). A l'inverse d'un polyamide aliphatique, la faible déformation induite par l'absorption d'eau au sein d'un PA ne devrait pas affecter les conditions de transfert d'eau ou de solutés.

Des membranes en PA plus perméables et moins sélectives possèdent une surface interfaciale plus importante, combinée à une rugosité plus élevée (Kwak, 2001) et un caractère hydrophile plus important (Ghosh, 2008). La présence d'additifs, notamment le diméthylsulfoxyde (DMSO), inclus au sein des solutions de monomère, semble conduire à ces transformations, en favorisant la diffusion du MPD au sein de la phase organique (Kwak, 2001). Kim et al., 2005 observent une augmentation de la fraction de volumes libres en présence de cet additif, qu'ils associent à l'augmentation de la perméabilité des membranes, également décrit par Freger, 2003.

Le confinement, à travers la rigidité des chaînes du PA (taux de réticulation, conformation) et la fraction de volumes libres, semble contribuer principalement à entraver le transfert de matière et à favoriser l'exclusion stérique de solutés, notamment mis en évidence pour des solutés neutres (Braeken, 2005).

La densité de charge et polarité, à travers les composantes électrophile/nucléophile, des groupements amide, acide carboxylique et amine secondaire du PA définissent la nature et importance des interactions non covalentes au sein de la structure et avec les solutions environnantes. Ces forces d'interaction régissent l'adsorption et/ou répulsion d'électrolytes (Jin, 2009 ; Hurwitz, 2010), de protéines, de colloïdes (Tang, 2011) et la formation ou limitation de colmatage en surface (Subramani, 2010).

De nombreuses interactions incluant les forces électrostatiques, Coulombienne, forces dispersives, provenant de la polarité des molécules, et des interactions par liaisons hydrogène

ou hydrophobes régissent le transfert de soluté à travers une membrane dense. Les travaux de recherche visent à développer des modèles décrivant le rôle de ces interactions en solution sur la formation et structure de complexes eau-soluté (Hribar, 2002) et à l'interface entre ces complexes et les groupements de la couche active de membranes denses, établis pour des membranes de NF (Szymczyk, 2005 ; Nghiem, 2007 ; Lanteri, 2009 ; Bason, 2010).

Une autre approche provient des travaux de modélisation moléculaire. Ils montrent que le transfert d'électrolytes à travers le PA semble être régi par les nombres de coordination avec les groupements fonctionnels du PA, comme décrit par Hughes et al., 2010. Selon ces études la sélectivité de membranes OI en PA provient d'une différence du nombre de coordination entre les complexes eau-membrane et eau-soluté-membrane et de l'énergie d'activation associée à la désolvatation d'un soluté en surface et de proche en proche au sein du PA. Ces mécanismes induisent globalement un transfert du soluté plus faible comparativement à celui de l'eau.

Synthèse

La perméation à travers des membranes denses sous l'action d'un gradient de pression est communément décrite par le modèle de solubilisation-diffusion. Ce modèle phénoménologique est bien établi pour le dessalement par osmose inverse (Paul, 2004). Des grandeurs caractéristiques, la perméabilité à l'eau et au soluté corrigées des effets de la polarisation de concentration, phénomène correspondant à l'accumulation de matière en surface d'une membrane sélective, constituent des descripteurs courants des propriétés de transfert apparentes d'une membrane, pouvant être déterminés expérimentalement. En présence de solutions aqueuses à un constituant, ces grandeurs décrivent à partir de variations de la pression appliquée et de la pression osmotique le transport d'eau et du soluté, régi principalement par diffusion au travers de la couche active de la membrane. La couche sélective de membranes OI composite commercialisées est constituée majoritairement de polyamide aromatique (PA), polymère dense synthétisé par polymérisation interfaciale de morphologie et structure hétérogène dans son épaisseur (Freger, 2003). La rigidité de la structure des chaînes, résultant du taux de réticulation et de la conformation, semble conditionner principalement le transfert de matière à travers cette couche. Le transfert est réalisé de proche en proche dans des volumes libres, zones existants statistiquement (en localisation et en temps, Chen, 2001) au sein desquelles les chaînes du polymère dense sont

suffisamment espacées (ou interagissent moins sous l'action de leur mobilité thermique propre) pour accueillir d'un point de vue stérique un soluté hydraté. L'importance des interactions non covalentes, de nature électrostatique, diélectrique et résultant de la polarité des espèces en solution et des groupements fonctionnels du PA, constitue une voie de recherche en développement constant pour les milieux confinés, actuellement limitée par la résolution des techniques d'analyse de surface voire d'extrême surface courantes et de leur sensibilité à la topologie de surface. Les modèles hydrodynamiques et électrocinétiques, incluant notamment le modèle StericElectricDiElectric, décrivant le transport par convection-diffusion de solutés à travers des pores sont applicables essentiellement pour des structures denses nanoporeuses de type NF (Szymczyk, 2005).

A l'image du transfert de gaz en milieu confiné, l'établissement de corrélations entre propriétés structurelles et propriétés de transfert en dessalement et autres applications d'osmose inverse/osmose directe, contribuerait pleinement au développement de matériaux pour l'optimisation des performances de traitement et énergétique de ces filières (Jeong, 2007).

En ce sens, Geise et al., 2010 ont posé les fondements pour l'établissement de courbes maîtresses corrélant la perméabilité et la sélectivité eau / soluté d'une couche active hydratée. Ils montrent que la sélectivité est plus significativement impactée par la sélectivité en diffusion que par la différence de solubilité, également prédit par la modélisation moléculaire (Kotelyanskii, 1998 ; Hughes, 2010), voie d'investigation complémentaire.

I.1.5 Filière de dessalement par osmose inverse

Les membranes OI constituent le cœur du traitement utilisé pour le dessalement. L'optimisation des performances du procédé membranaire, notamment la limitation du colmatage en surface de membranes OI denses, nécessite la diminution de la concentration voire l'élimination de certains solutés en amont.

Un prétraitement est alors adapté à la composition de l'effluent à traiter. Son efficacité est évaluée par le suivi de paramètres physico-chimiques globaux, tels que la turbidité, la concentration organique et le potentiel de colmatage, plus couramment le Silt Density Index ou le Modified Fouling Index (Rapenne, 2006).

En dessalement, le prétraitement comporte généralement une étape de clarification et une halogénéation préliminaire. Cette dernière vise à oxyder une partie de la matière organique et à réaliser une désinfection de l'eau de mer. La clarification correspond à la neutralisation puis agglomération de colloïdes ou particules dissoutes chargées par adsorption sur des coagulants, par exemple des cations métalliques tels que le chlorure ferrique (FeCl_3), et à leur élimination par rétention-décantation sur un filtre à matière bi-couche ou par flottation à air dissous selon leur densité dans l'eau de mer (Rapenne, 2006). Des procédés hydrides, à l'étude et en cours de déploiement sur site d'exploitation, couplent ces techniques avec la filtration membranaire par microfiltration ou ultrafiltration. Ces procédés visent à augmenter la durée d'utilisation (durée de vie en exploitation) des membranes OI, généralement remplacées après 5 années en raison de l'accumulation irréversible d'un colmatage en surface.

L'osmose inverse par membranes denses en PA réalise ensuite une élimination de composés dissous, tels que des sels, métaux, et micropolluants organiques. Plusieurs étages de filtration, ou association en série de blocs de modules membranaires, peuvent être utilisés pour augmenter le rendement de production. Le concentrat est alors utilisé pour alimenter un nouvel étage. S'il s'agit d'améliorer le taux de rétention de certains solutés, notamment le bore, le perméat alimente un nouvel étage (Maurel, 2006).

L'eau ainsi purifiée, impropre à la consommation, est ensuite reminéralisée et équilibrée afin de corriger son agressivité, par neutralisation du CO_2 dissous (Maurel, 2006). L'injection d'un désinfectant (acide hypochloreux ou bioxyde de chlore) est réalisée au "break-point" afin de maintenir un effet rémanent dans le réseau de distribution, couramment utilisé pour la production d'eau potable.

La figure I.10 schématise l'ensemble de la filière de dessalement.

La préoxydation, réalisée en amont de l'étape de clarification, est effectuée par injection de chlore, dérivant de l'hypochlorite de sodium ou produit par électrolyse de l'eau de mer.

L'exposition dépend de la composition de l'eau de mer mais également des modes de contact. Une injection continue est réalisée à des concentrations généralement inférieures à 1 mg.L^{-1} . Des injections "chocs", réalisées en l'absence d'injection continue ou en complément lors de pics de pollution, sont effectuées à une concentration entre 5 et 10 mg.L^{-1} sur des durées variables (Rapenne, 2006).

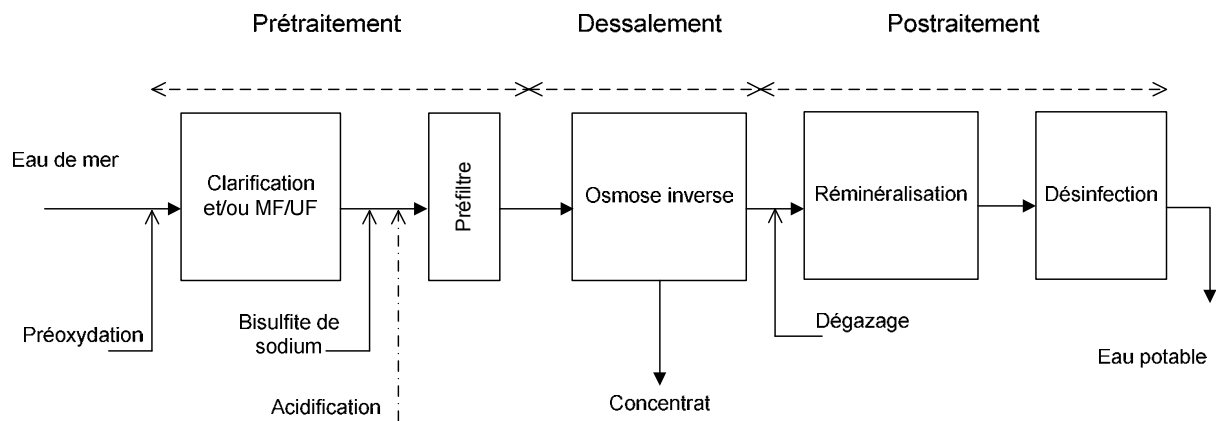


Figure I.10 Schéma fonctionnel simplifié d'une filière de dessalement par osmose inverse.

L'action oxydante et désinfectante dépend notamment du pH, ajusté pour améliorer son efficacité, et de la concentration d'ion bromures et d'ammoniaque. Leur présence dans l'eau de mer peut conduire à la formation, dans différentes proportions, de nombreux dérivés halogénés actifs, incluant l'acide hypochloreux, hypobromeux et des chloramines (Pope, 2008 ; Alsulaili, 2010).

Leur réaction avec la surface de membranes OI, connue des exploitants, bien documentée et au cœur du sujet de la présente thèse, est discutée en détail dans le paragraphe I.2.

I.2 Vieillessement chimique de membranes OI par exposition à du chlore

Au cours de son utilisation en exploitation, une membrane OI en PA est susceptible de réagir avec les différents agents de nettoyages, génériques ou formulés, couramment utilisés lors du prétraitement ou pour le nettoyage de la surface de membranes. Benavente et al., 2004 ont considéré la réaction d'hydrolyse de fonctions carbonyle du groupement amide par exposition de membranes OI sur plus de 24 heures à des concentrations de 1 M de différents acides (acide chlorhydrique et nitrique) et base fortes (chlorure de sodium). Les travaux de Nilsson et al., 2008 ont évalué la transformation des propriétés en transfert de membranes exposées à un agent formulé basique, l'Ultrasil, à des températures élevées supérieures à 30 °C.

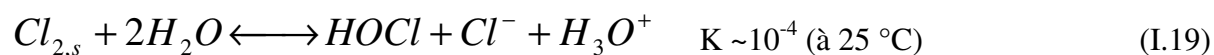
Ces études montrent que les cycles de nettoyage de membranes OI, lorsque réalisés dans des conditions sévères de pH et température, hors des limites recommandées par le fabricant (cf. tableau II.1), peuvent engendrer des transformations irréversibles de propriétés de la couche active et affecter sa sélectivité, par un vieillissement chimique.

Le vieillissement chimique correspond à une modification de la structure chimique d'un polymère, point de départ d'une transformation irréversible, en condition d'utilisation, de ses propriétés (Verdu, 1984). Les principaux processus de vieillissement chimique comportent la réaction au sein du squelette macromoléculaire, engendrant généralement une coupure/affaiblissement statistique de liaisons covalentes et interactions non covalentes, et la réaction sur des groupements latéraux.

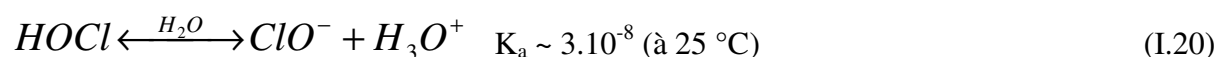
La réactivité du PA avec du chlore, particulièrement au chlore actif, est un cas avéré de vieillissement chimique de ce polymère. Les fabricants de membrane recommandent de limiter l'exposition à du chlore à des concentrations inférieures à 0,1 mg.L⁻¹ (cf. tableau II.1). La chloration, réaction de substitution du chlore, de la couche active est bien documentée et ses effets connus des exploitants. Dans ce paragraphe, le vieillissement chimique du polyamide aromatique par chloration est commenté au regard des sites réactifs potentiels et des mécanismes impliqués. L'influence de l'incorporation du chlore au sein du PA est discutée dans le cadre de la transformation de propriétés structurelles-transfert du matériau constituant la couche active de membranes OI actuellement commercialisées.

I.2.1 Espèces actives dans les réactions de chloration

La réactivité du chlore en solution aqueuse, dans des réactions d'oxydations, est conférée par le chlore actif, désignant selon le pH, l'ion hypochlorite (ClO⁻), l'acide hypochloreux (HOCl) et/ou le dichlore dissous dans l'eau (Cl_{2,s}). Ces espèces sont notamment actives dans les processus d'oxydation et de désinfection en traitement d'eau (cf. § I.1.5). Les équilibres acido-basiques sont donnés ci-dessous (Sournia-Saquet, 1999 ; Deborde, 2008) :



HOCl, issu de la réaction de dichlore soluble dans l'eau est un acide faible, pouvant être dissocié selon la réaction I.20 :



En pratique, des solutions d'hypochlorite de sodium (NaOCl) sont utilisées comme agent de chloration. Leur dissociation dans l'eau est exprimée par la réaction I.21 :



Dans les conditions de pH courantes en traitement de l'eau, pH 6-9, les espèces HOCl et ClO⁻ sont majoritairement présentes. La prédominance des différentes espèces du chlore actif dépend du pH et de la température. La figure I.11 présente le diagramme de composition d'une solution de chlore actif en fonction du pH à 25 °C.

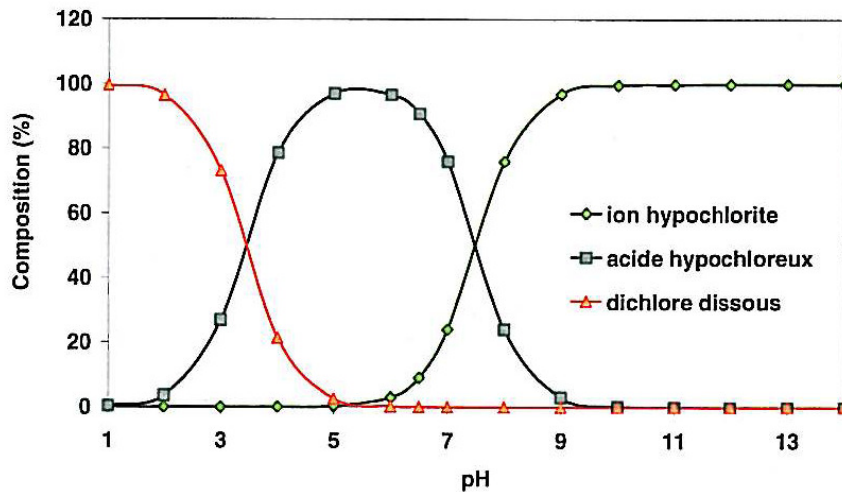
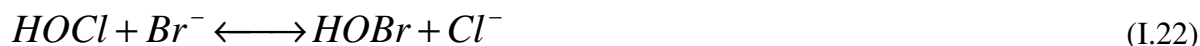


Figure I.11 Diagramme prédominance des espèces du chlore actif (Cl_{2,s}, HOCl et ClO⁻) en fonction du pH. Composition donnée pour une température de 25 °C (Source : Gaudichet-Maurin, 2005).

La chimie du chlore en solution aqueuse, et donc la nature des espèces actives, dépend de la composition de la solution. La réactivité du chlore avec certaines espèces inorganiques, dont l'ammoniaque, conduit en particulier à la formation de chloramines (Deborde, 2008). Dans l'eau de mer, la réactivité du chlore est particulière du fait de la présence d'ions bromures, généralement à des concentrations de 65-70 mg/L (Pope, 2008 ; Alsulaili, 2010). Ils peuvent réagir avec l'acide hypochloreux, espèce active au pH de l'eau de mer (~ pH 8) pour former l'acide hypobromeux selon le mécanisme suivant :



HOBr est un composé instable, pouvant se dissocier dans l'eau et participer à des réactions d'oxydations. De façon analogue à HOCl, il peut former des composés bromochloramines.

En eau de mer, l'équilibre entre les différentes espèces halogénées dépend du ratio molaire entre les formes de chlore actif et les ions bromures et/ou l'ammoniaque (Shemer, 2011). La figure I.12 regroupe l'ensemble des formes halogénées actives possibles issues de la réaction du chlore.

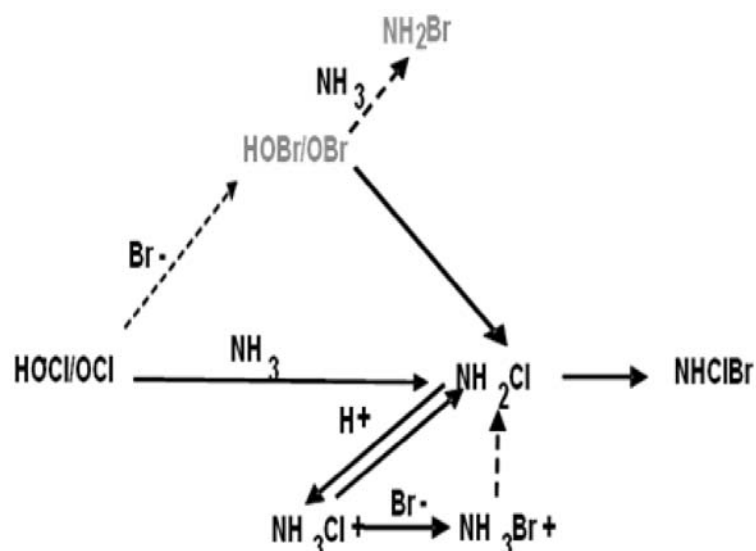


Figure I.12 Formes halogénées actives potentielles issues de la réactivité du chlore en eau de mer (Source : Alsulaili, 2010).

La réaction d'halogénéation, chloration en particulier, de composés inorganiques et organiques suit en général une cinétique d'ordre 2, d'ordre partiel de 1 par rapport à l'halogène présent et d'ordre partiel de 1 pour le composé oxydé (Deborde, 2008). La vitesse de réaction peut être écrite sous la forme générale suivante :

$$-\frac{dA}{dt} = k_{app} \cdot [HOCl / Br] \cdot [A] \quad (I.24)$$

Cette caractéristique est importante pour l'étude du vieillissement chimique de membranes OI par réaction d'halogénéation, généralement réalisée par exposition amplifiée, visant à accélérer les transformations de propriétés structurales (Glater, 1983). En effet, un ordre partiel de réaction de 1 pour l'espèce halogénée signifie que différentes combinaisons de la dose d'exposition, définie par le produit de la concentration et du temps d'exposition et exprimée en $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}$, engendre une réactivité similaire avec le composé A, pour autant que la concentration de l'espèce halogénée soit maintenue constante.

Ce point a été vérifié pour la chloration d'amines et amides secondaires (Abia, 1998 ; Jensen, 1999) et pour des dérivés aromatique amine et amide (Gassman, 1972 ; Paul, 1976 ; Soice, 2003 ; Akdag, 2007). Les mécanismes de réaction pour ces différents composés, formant les groupements du PA, couche active de membrane OI, sont présentés dans le paragraphe I.2.2.

I.2.2 Mécanisme de chloration du polyamide aromatique

Le mécanisme principal d'halogénéation du polyamide aromatique constituant la couche active du PA (cf. structure sur figure I.7) dernièrement mis en évidence sur une structure linéaire, le Nomex (Akdag, 2007), est une substitution électrophile réalisée en deux étapes favorisée à pH acide, incluant :

- une substitution initiale de la liaison R-NH, réaction instantanée et réversible (Abia, 1998 ; Jensen, 1999)
- suivi d'un réarrangement par substitution électrophile sur le cycle m-phénylènediamine, dit réarrangement Orton

Soice, 2003 et Akgad, 2007 montrent que cette réaction n'induit pas de coupures de liaisons covalentes après exposition dans les conditions les plus réactives, c'est-à-dire à pH acide. Ces travaux ont identifié par spectroscopie vibrationnelle et de résonance magnétique deux produits de réaction cohérents avec la substitution finale des liaisons R-NH et =CH.

L'état de l'art proposé dans ce paragraphe présente le mécanisme de substitution par chloration (cadre de cette thèse) et détaille les conditions de réaction favorisant la formation

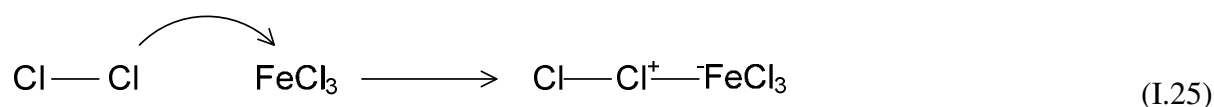
des dérivés chlorés. La réactivité des groupements terminaux, R-COOH et R-NH₂ est également commentée.

I.2.2.1 Composé chloré électrophile

Les réactions électrophiles par chloration sont favorisées à pH acide, c'est-à-dire dans des conditions où les espèces HOCl et Cl_{2,s} sont prédominantes.

L'oxygène étant plus électrophile, la répartition des charges est telle que HO^{δ-}-Cl^{δ+}. L'énergie de dissociation estimée est D^o₂₉₈ (Cl-O)= 272±4 kJ.mol⁻¹ (Abia, 1998).

Les réactions de substitution électrophile par Cl⁺ nécessitent la présence d'un catalyseur. La formation de l'ion Cl⁺ à partir de Cl_{2,s} notamment est favorisée en présence d'un acide de Lewis comme FeCl₃ utilisé en traitement des eaux (cf. § I.1.5), selon le mécanisme suivant (Gabelich, 2005) :



I.2.2.2 Chloration des substituants aromatique

Les amines sont des groupements nucléophiles, $R-\ddot{N}H_2$, pouvant réagir et former des composés avec des groupements électrophiles. Cette réaction est renforcée par le caractère basique (accepteur de proton) d'une amine. La réaction d'amines primaires avec le chlore actif, spécifiquement avec HOCl en solution aqueuse a été étudiée par Abia et al., 1998. Ils suggèrent un processus couplant le transfert du proton de l'azote vers une molécule d'eau et la dissociation de la liaison O-Cl conduisant à la formation de l'amine chloré, RNH-Cl.

La formation d'une liaison N-Cl par substitution électrophile sur un groupement amide, RCONHR', est comparativement moins favorisée en raison de la présence de la fonction carbonyle électro attracteur, réduisant le caractère nucléophile de l'azote. Jensen et al., 1999 proposent que la chloration intervient par substitution électrophile. La réactivité est favorisée en présence des espèces HOCl et Cl_{2,s}, également confirmé sur un polyamide aliphatique

(Dam, 2001). Jensen, 1999 mettent également en évidence l'isomérisation cis-trans du dérivé Cl-amide à partir de spectres RMN ^1H et donc de la présence d'une libre rotation autour de la liaison amide chlorée, $\text{O}=\text{C}-\text{NCl}$.

Ces travaux signalent que la liaison N-Cl formée est relativement instable. Akdag, 2006 montrent que l'hétérolyse, dissociation de la liaison N-Cl faiblement polarisée, dépend de la présence de substituants électro donneur ou attracteur pouvant stabiliser ou déstabiliser la densité de charge à proximité de cette liaison. Ils observent de manière générale que l'azote a une charge partiellement négative et le chlore une charge partiellement positive. La substitution électrophile du cycle aromatique de polyanilines ou polyamides par réarrangement Orton à partir d'un dérivé NCl intermédiaire semble être une voie réalisable. Ce mécanisme est présenté en détail dans le paragraphe I.2.2.3.

La substitution électrophile de l'acide carboxylique est favorisée lorsque cette espèce est présente sous sa forme carboxylate RCOO^- . Armesto et al., 1994 observent sur des acides aminés, $\text{R}-\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH}$, que la chloration a lieu préférentiellement sur le groupement azote.

La chloration, favorisée à pH acide, des substituants d'un polyamide aromatique semble être principalement localisée sur les dérivés azotés. Les dérivés N-Cl constituent un intermédiaire de la chloration d'un polyamide ou polyaniline, comme expérimentalement vérifié par Haberfield et al., 1965.

I.2.2.3 Substitution électrophile d'un polyaniline

Parmi les premiers travaux expérimentaux portant sur l'étude du mécanisme de substitution électrophile de composés aromatique amine et amide par réarrangement Orton, les équipes de Haberfield et al., et de Gassman et al., ont contribué à identifier les conditions de réaction favorisant la substitution finale du cycle aromatique. Les principaux verrous levés par ces deux équipes concernent la nature de la dissociation de la liaison N-Cl et le mode de réarrangement sur le cycle aromatique.

Gassman et al., 1972 montrent que la substitution électrophile sur le cycle aromatique est catalysée en présence d'un acide, l'acide chlorhydrique dans ce cas, favorisant la dissociation

de la liaison N-Cl. Deux voies de substitution par réarrangement à partir d'un intermédiaire polyaniline N-chloré ont été étudiées (figure I.13). La formation d'un intermédiaire conjugué le plus stable, par délocalisation de la charge partielle par résonance au sein du cycle aromatique, a été évaluée en présence de différents substituants électro donneur et attracteur. Leurs travaux indiquent qu'un substituant électro attracteur, possédant un effet mésomère $-M$ tel que $C=O$, induit une coupure hétérolytique de la liaison N-Cl via un état de transition impliquant la formation d'une charge partielle positive sur le chlore et inversement en présence d'un substituant électro donneur.

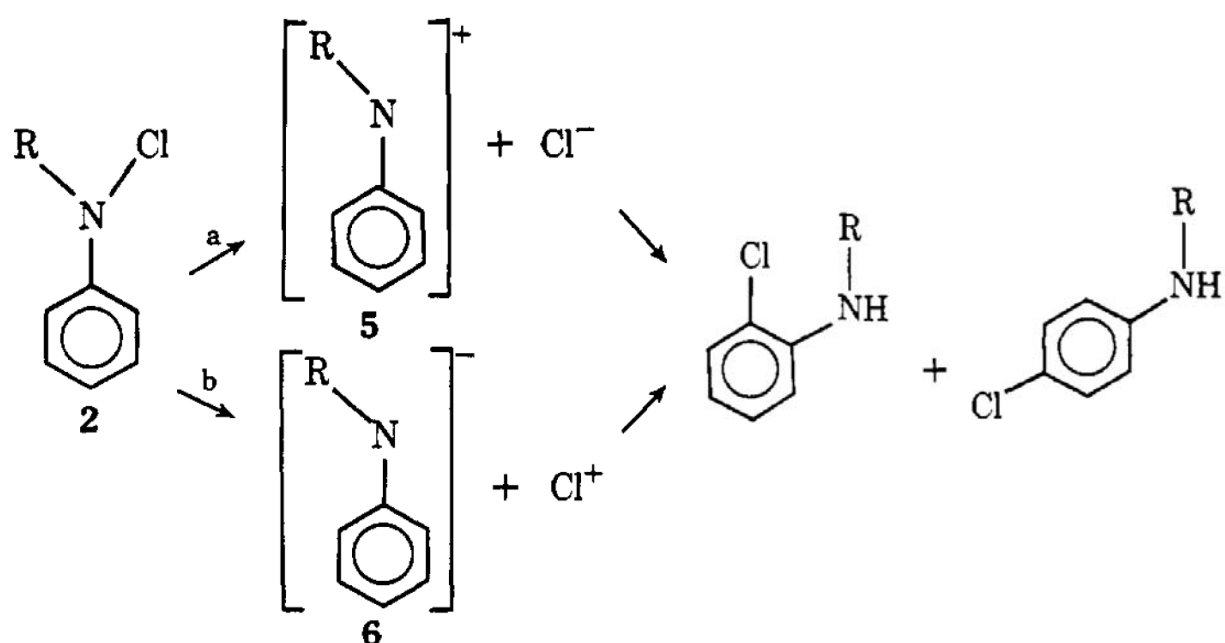


Figure I.13 Représentation des deux voies de formation de dérivés aromatique chloré, par substitution électrophile en présence de Cl^+ ou par substitution nucléophile en présence de Cl^- (Adaptée de Gassman, 1972).

Pour chaque voie envisagée le transfert du chlore sur le cycle aromatique est orienté en ortho-para, comme identifié par analyse RMN et par dosage iodométrique en présence de thiosulfate de sodium.

Paul et al., 1976 montrent que le réarrangement Orton est réalisé par substitution électrophile, catalysée en présence d'un acide, et effectuée par un transfert intermoléculaire du chlore. Ce dernier mécanisme a également été observé par spectroscopie RMN 1H (Joong Lee, 2003).

Paul et al., 1976, observent également que le réarrangement, de cinétique lente comparée à la formation de liaisons N-Cl, conduit à un transfert complet du chlore du substituant amine vers le cycle aromatique. Ils signalent également que le produit final de la chloration est composé de dérivés polyaniline chloré en ortho, en para et disubstitués, avec un ratio ortho : para de 2 : 1. La formation d'un dérivé disubstitué est comparativement moins favorisée, un chlorobenzène étant moins réactif qu'un benzène en raison de l'effet inductif, désactivant, du chlore et dans ce cas également défavorisée en raison d'un encombrement stérique.

Ces travaux ont identifié et expérimentalement mis en évidence par chloration avec du tétrachlorométhane (CCl₄) le mécanisme de réarrangement Orton, catalysé en milieu acide et ainsi posé les bases pour l'étude de la chloration de polyamides aromatiques.

I.2.2.4 Chloration d'un polyamide aromatique linéaire

Le mécanisme de chloration, proposé dans l'article de Glater et al., 1994 est étudié sur une molécule de benzanilide, correspondant au motif principal d'un polyamide aromatique linéaire (figure I.14).

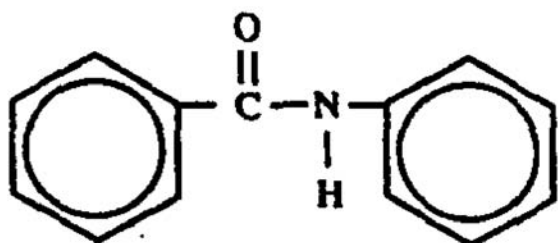


Figure I.14 Structure de Lewis du benzanilide (Source : Glater, 1994).

L'attaque en deux étapes d'un composé amide aromatique, vérifié par les travaux de Kawaguchi et Tamura, 1984, correspond à un mécanisme de réarrangement Orton.

Cependant, dans une étude sur la bromation de molécules de benzanilide, Glater et Zachariah, 1985 suggèrent une substitution directe du cycle aromatique par le composé halogène.

Le composé aromatique halogéno substitué est, selon ces deux études, le produit principal. La formation de dérivés aromatiques chlorés mono et disubstitué est suggérée (figure I.15). Elle est réalisée par un réarrangement intermoléculaire de NCl à =CCl (Soice, 2003).

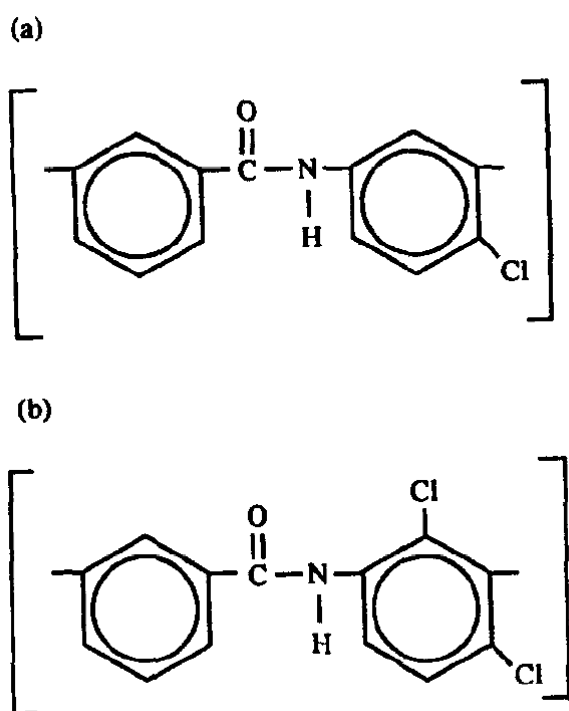


Figure I.15 Produits de la chloration du benzanilide (*Source : Glater, 1994*).

Le groupement amide possède un effet mésomère + M qui active une substitution électrophile du cycle aromatique, préférentiellement orientée en position ortho-para (Soice, 2003).

Gienger, 1984 (référence dans Glater, 1994) ont pu séparer et identifier les produits de la réaction de substitution électrophile du benzanilide par analyse HPLC-UV. Elle a initialement lieu en position para puis en position ortho. L'encombrement stérique présent en position ortho rend cette dernière position moins réactive.

Glater et al., 1985 mettent également en évidence une chloration du cycle acide m-benzèncarboxylique sur un polyamide aromatique linéaire, formant la couche active de la membrane OI B9 (DuPontTM). Ce cycle aromatique asymétriquement substitué possède deux substituants carbonyle en position méta, désactivateurs de la substitution électrophile et orientant en position méta. L'orientation des deux substituants renforce les effets individuels de ces substituants, pouvant conduire à une substitution électrophile du chlore en position méta, autrement non réalisable (Reusch, 1999). Cette réaction est spécifique aux PA linéaires. Elle montre par ailleurs qu'un dérivé acide benzèncarboxylique tri-substitué, comme cela est

le cas d'un PA réticulé, ne peut de ce fait réagir davantage. Le mécanisme de chloration d'un PA réticulé, couche active de membranes OI actuellement commercialisées est présenté dans le paragraphe I.2.2.5.

Les équipes de Glater et al., 1994 et Soice et al., 2003 ont également considéré une voie de chloration directe du cycle aromatique. Les schémas réactionnels connus de chimie organique montrent que la substitution d'un benzène par chloration est favorisée en présence de Cl_2 et que cette réaction nécessite un catalyseur pour renforcer le caractère électrophile du chlore (cf. § I.2.2.1). La substitution directe des cycles aromatiques a été étudiée sur des cycles aromatiques de molécules de benzalidine liés à des groupements amides tertiaires (Glater, 1994). Les auteurs précisent que l'ajout d'un groupement alkyle ou aromatique renforce la stabilité de l'azote, du groupement amide tertiaire, par un effet inductif + I et par conjugaison, empêchant la chloration de l'azote. Les résultats montrent que ce dérivé du benzanilide ne réagit pas en présence de chlore. De tels motifs ont d'ailleurs été proposés comme substitués pour l'obtention de membranes polyamides tolérantes au chlore (Lowell, 1987).

Synthèse

Ces études montrent que la formation de composés aromatiques halogéno-substitués est favorisée en présence de groupements amides secondaires. Elle est effectuée strictement selon le mécanisme de réarrangement Orton et est favorisée à pH acide, pour lequel les espèces de chlore actif HOCl et Cl_2 prédominent. De plus, Soice et al., 2003 précisent que le réarrangement est limitée à la formation de dérivés dichlorés. Enfin, la chloration de PA linéaire possédant des dérivés m-phénylènediamine, structure chimique de la couche active de membranes OI, ne génère pas de coupure de liaisons covalentes, comme confirmé récemment par analyse RMN ^1H (Akdag, 2007).

I.2.2.5 Chloration d'une membrane OI en polyamide aromatique réticulé

Les membranes OI actuellement commercialisées comportent majoritairement en surface une fine couche de PA réticulé, formé sur une couche support en PSu (cf. § I.1.3). Les travaux récents de Kwon et al., ont contribué à étudier le mécanisme de chloration de ces membranes. Par comparaison de spectres infrarouge d'un film de PSu et d'une membrane OI composite (LFC1 de Hydranautics), Kwon et al, 2006 ont identifié les bandes d'absorption spécifiques

du PA. Il s'agit des pics à 1663, 1541, 1609 et 1444 cm^{-1} , respectivement attribués aux liaisons C=O, N-H du groupement amide et C=C du cycle m-phénylènediamine du PA. Leurs analyses IR semblent confirmer la chloration d'un PA réticulé par réarrangement Orton (Kwon, 2006). Ils suggèrent par ailleurs que le taux d'incorporation du chlore, suivi par spectroscopie des photoélectrons (XPS), est indépendant du taux de réticulation, donc de la fraction de liaisons amide, comme observé sur plusieurs membranes OI commercialisées (Kwon, 2008).

Les difficultés inhérentes à l'analyse de ces films fins, insolubles, en surface de membranes composites, parfois modifiées par ajout d'un additif (Tang, 2009) limitent en revanche l'identification des produits finaux.

Néanmoins, les transformations de propriétés structurelles-transfert induites par l'incorporation du chlore sur un PA, comme étudiées sur des chaînes linéaires et molécules modèles (Glater, 1985 ; Serna, 2007 ; Nayak, 2011), peuvent être considérées pour les structures réticulées formant la couche active de membranes OI actuellement commercialisées (Gabelich, 2005 ; Serna, 2007).

I.2.3 Transformations des propriétés chimiques et structurelles d'un polyamide aromatique

La transformation des propriétés du PA réticulé avec l'incorporation du chlore résulte de la rupture ou affaiblissement d'interactions non covalentes, dont la nature et amplitude dépend principalement des dérivés halogénés formés.

I.2.3.1 Interactions non covalentes en présence d'halogènes

Les composés halogénés, dont notamment des composés chlorés, reçoivent une attention particulière en raison de leur capacité à former des interactions non covalentes d'intérêts en chimie et biochimie à travers leur contribution à ordonner des structures cristallines (Brammer, 1998) et à améliorer certaines propriétés physicochimiques pour des applications pharmaceutiques (figure I.16). La cristallographie a contribué à définir les interactions non covalentes dans lesquelles des substituants halogénés sont impliqués (Metrangolo, 2006).

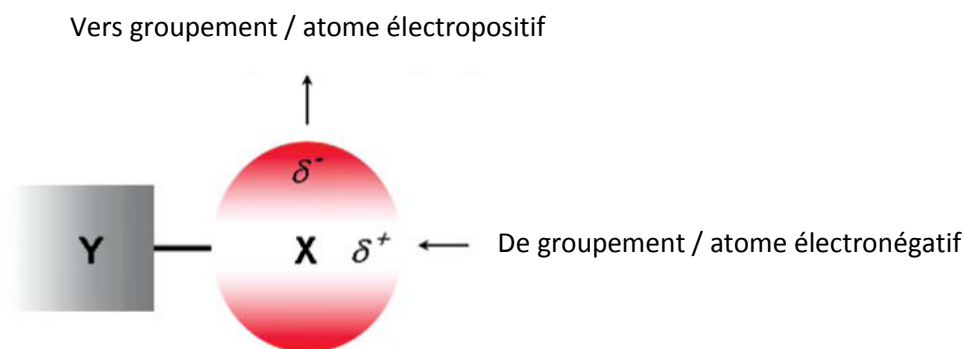


Figure I.16 Représentation schématique de la distribution électronique autour d'un halogène (X). Y = C, N, Halogène (Adaptée de Metrangolo, 2006).

Des calculs *ab initio* ont mis en évidence le rôle des liaisons C-Cl (liaisons formées durant la chloration selon le mécanisme de réarrangement Orton) dans des interactions au sein d'un cristal. Ces liaisons peuvent participer à des interactions de type hydrogène (elles se comportent comme un site nucléophile, accepteur de liaison hydrogène) C-Cl \cdots H-O(-N) et/ou halogène (elle se comportent alors comme un site électrophile, donneur de liaison halogène) (N-)C-Cl \cdots Cl⁻ au sein de structures cristallines (Brammer, 1998, 2001 et 2008 ; Metrangolo, 2006 et 2008).

Récemment, Nayak et al., 2011 ont étudié les interactions non covalentes engendrées par l'incorporation d'halogènes au sein du benzanilide (cf. structure chimique, figure I.15). A partir d'analyses par diffraction X, ces travaux montrent que la formation de liaisons C-Halogène peut participer à renforcer des interactions intramoléculaires. Ces interactions sont principalement catégorisées comme étant des liaisons hydrogène ou halogène faibles avec un espacement internucléaire moyen de moins de 0,2 nm, caractéristique de la force d'interactions hydrogène (de Luca, 2009).

Pour un PA, polymère principalement amorphe, la nature des interactions non covalentes est plus difficile à prédire. Outre, l'électronégativité des halogènes, l'encombrement stérique engendré par leur taille peut indépendamment entraîner une modification d'interactions intra et/ou intermoléculaires (Whang, 1986).

Ces travaux mettent indépendamment en évidence que la formation de liaisons C-Cl et N-Cl, produits potentiels de la chloration d'un PA, peut participer à affaiblir la densité des liaisons

hydrogène au sein d'un PA (Serna, 2007). Des analyses par spectroscopie IR et par RMN ^1H et ^{13}C réalisées sur des polyamides aliphatique et aromatique mettent en évidence un affaiblissement de liaisons hydrogène, mécanisme de vieillissement chimique principal par incorporation du chlore.

I.2.3.2 Mécanisme de vieillissement chimique par affaiblissement de liaisons hydrogène

McLachlan et al., 1964, identifient sur des composés amides secondaires la formation d'interactions par liaison hydrogène (liaison H) intramoléculaires $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$, réalisée au détriment de liaisons intermoléculaire amide-amide ($\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}$). Ils observent, par FTIR, un décalage progressif en nombre d'onde de la bande amide I, de composante principale l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$.

Glater et al., 1985 ont transposé cette transformation sur un PA linéaire formant la couche active d'une membrane OI, B-9. Ils suggèrent que la formation de liaisons H intramoléculaire est favorisée au sein d'un dérivé halogéné en raison de l'encombrement stérique engendré par l'incorporation d'un halogène (figure I.17). Une mobilité segmentale accrue résultant de l'affaiblissement d'interactions intermoléculaires par liaisons H est proposée par les auteurs.

Avlonitis et al (1992) ont étudié la dégradation de membranes B10 (DuPontTM). Ils estiment que la diminution de liaisons hydrogène intermoléculaires entraîne une transition de phases cristallines à des phases amorphes, affectant la rigidité de la structure de chaînes du PA.

Enfin, dernièrement Kwon et al., 2008 ont envisagé la formation de dérivés N-Chlorés à partir d'analyses XPS et IR sur des membranes OI composite constituées d'un PA réticulé. Les auteurs suggèrent, de façon analogue, que la formation de liaisons N-Cl induit une rupture de liaisons H amide-amide.

La formation de la liaison N-Cl a également été associée à un mécanisme de rupture de chaîne au niveau de la liaison C-N. Le mécanisme proposé par Koo et al., 1986 consiste en la formation d'un dérivé quinone instable réduit à des groupements hydroquinone. Ce mécanisme, induit par l'effet mésomère +M du chlore et conduisant la dissociation de la liaison N-Cl, a été expérimentalement mis en évidence pour un PA para-substitué mais non

observé pour la forme méta-substitué, correspondant à la structure courante du PA de membranes OI (Akdag, 2007). Avlonitis, 1992 et Soice, 2003, suggèrent un mécanisme de coupure de chaîne par hydrolyse, en milieu basique (dégradation Hoffman), d'un PA chloré.

Bien que la nature du mécanisme de vieillissement du PA par incorporation du chlore partage encore la communauté scientifique (Maruf, 2011), l'ensemble de ces travaux suggèrent que la transformation chimique du PA affecte principalement la rigidité de la structure. La diminution de la rigidité des chaînes du PA, notamment par un affaiblissement de la cohésion au sein du polymère, a été expérimentalement mise en évidence par diminution de la température de transition vitreuse (Maruf, 2011). Cependant, Serna et al., 2007 montrent que la température de transition vitreuse (de 276 °C pour un film de PA réticulé) est inchangée par l'incorporation du chlore. Ces études montrent qu'il est difficile de conclure sur la modification de la mobilité de chaîne du PA chloré à partir de mesures de la température de transition vitreuse (Whang, 1986). Plusieurs interactions agissant sur la cohésion ou mobilité des chaînes sont induites par l'incorporation du chlore (cf. § 1.2.3.1).

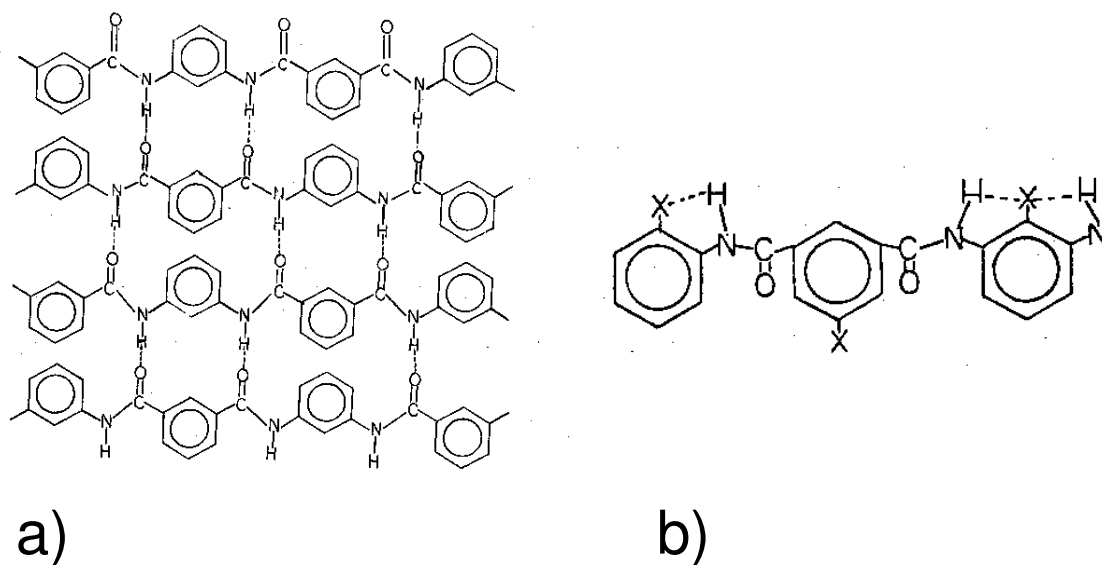


Figure I.17 Représentation schématique de la structure d'un polyamide aromatique linéaire et des interactions par liaisons hydrogène sur échantillon a) vierge et b) chloré (Source : Glater, 1985).

Par ailleurs, Avlonitis et al., 1992 ont suivi l'évolution de propriétés mécaniques (contrainte à la rupture) du matériau et la viscosité intrinsèque de membranes OI B10 (DuPontTM).

Les mesures de viscosité ont révélé une augmentation initiale de la viscosité, attribuée à la substitution électrophile par un composé halogéné, suivie d'une baisse pouvant être associée à une rupture de chaîne pour une exposition prolongée à du chlore.

Glater et al., 1985 suggèrent quant à eux que la baisse de viscosité intrinsèque, mesurée sur la membrane B9 (DuPont™) peut résulter d'une diminution des interactions intermoléculaires assurées par liaison hydrogène. Dans leur article de 1994 Glater et al., précisent qu'aucune donnée expérimentale n'a été obtenue pour apprécier ou départager ces deux mécanismes.

Kwon et al., 2006 montrent que la diminution des liaisons H peut conduire à une augmentation du transfert d'eau et de la diffusion de sels à travers des membranes OI.

1.2.3.3 Modification des propriétés de transfert de membranes OI

Kang et al., 2007 ont suivi la capacité de rétention et la variation du flux lors de l'osmose inverse d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) de 2000 mg.L⁻¹ de membranes polyamide composite immergées dans des bains de javel en fonction du temps d'exposition et du pH.

Une perte de rétention en sels de 7% est observée après une exposition de 20 h pour une concentration en chlore libre de 100 ppm (dose cumulée de 2000 ppm.h) et de 54 h pour une concentration de 10 ppm.

Les conditions les plus dégradantes qu'ils ont identifiées sont un pH 4,0 et une dose de 2000 ppm.h. Dans ces conditions, la chute du flux atteint 80%, et diminue de 70% dès la première heure d'exposition.

De plus, Kwon et al., 2006 mettent en évidence l'influence du pH sur l'augmentation de la perméabilité de membranes OI chlorées. Ils suggèrent pour des conditions d'exposition à pH acide (pH 4,0), les plus sévères, que les chaînes du PA de membranes exposées à des doses croissantes de chlore sont :

- sensibles au compactage durant la filtration d'eau UP à 15 bar
- capables de se réarranger dans une structure thermodynamiquement stable avec le transfert d'eau à pression constante de 15 bar pour des durées de filtration prolongées.

La sensibilité des chaînes du PA aux conditions de filtration est attribuée par ces travaux à un degré de liberté de la rotation des liaisons N-Cl (isomères cis-trans identifiés par Jensen, 1999) et à la baisse de rigidité des chaînes du PA par affaiblissement de liaisons H.

Une altération de la sélectivité de membranes NF et OI a également été observée et suivie à l'échelle pilote par osmose inverse d'une eau de surface réelle sur des durées de fonctionnement et pour des conditions d'exposition au chlore, à des concentrations de 10 à 30 mg.L⁻¹, prolongées (Knoell, 2005 ; Lozier, 2005 ; Koo, 2009).

Des analyses divergentes de propriétés interfaciales, dont la rugosité et hydrophilie de surface sont données dans la bibliographie (Kwon, 2006 ; Serna, 2007 ; Simon, 2009). Elles semblent indiquer qu'une mobilité accrue des chaînes du PA soit à l'origine des transformations des propriétés de transfert de membranes OI.

I.3 Objectifs du travail de thèse

La réactivité de membranes OI en polyamide aromatique (PA) en présence de chlore actif est établie et connue des exploitants. Une exposition accidentelle à des concentrations usuelles en traitement de l'eau (1 à 10 ppm) conduit à une modification irréversible des capacités sélectives en osmose inverse de ces membranes denses. A la lumière des travaux présentés, dont récemment ceux de Kwon et al., une étude du vieillissement chimique d'une membrane OI a été réalisée sur une membrane composite commercialisée (SW30HRLE 400, Dow FilmTec™) par une analyse multi-échelle des transformations de propriétés de la couche active induites par l'incorporation du chlore.

A travers cette approche, la cinétique de la chloration (espèces actives, influence de leur concentration) et des corrélations propriétés structure-transfert spécifiques à des membranes denses en PA chlorées ont été étudiées dans le cadre du dessalement, application majeure pour la technologie de membranes OI.

A cet effet, les conditions d'exposition ont été réalisées dans une plage de pH caractéristique d'une eau de mer prétraitée avec ou sans acidification (~ pH 6,9 à 8,0). De plus, la chloration est principalement considérée en présence des espèces HOCl et ClO⁻, dont le pK_a est de 7,5 à 20 °C.

Un protocole de vieillissement accéléré a été appliqué, sur une plage de dose d'exposition au chlore actif (de 40 à 4000 ppm.h), afin d'amplifier les transformations principales des propriétés de la couche active. Un autre avantage lié au facteur 100 de variation de la concentration en chlore actif, concerne la possibilité d'identifier un ou plusieurs mécanismes de vieillissement chimique par chloration et d'évaluer la sensibilité des paramètres ou techniques d'analyses de caractérisation considérés, et présentées dans le chapitre II.

Dans ces conditions, le transport de l'eau et la diffusion de solutés, électrolytiques ou neutres, sont suivis par osmose inverse de solutions aqueuses à un constituant, reproduisant des conditions opératoires en dessalement (flux de perméation, pression osmotique). Une attention particulière est portée à l'étude du transport à partir de propriétés de transfert apparentes de la couche active, la perméabilité à l'eau et au soluté corrigées de la polarisation de concentration. Ainsi, dans le chapitre III, un mécanisme de vieillissement est proposé, dans une première approche, au regard des modifications des propriétés de transfert d'une membrane OI avec la chloration. L'influence des conditions opératoires (pression motrice, pression osmotique et nature du soluté) sur les perméabilités apparentes à l'eau et au soluté d'une membrane dense, initialement rigide, et chimiquement modifiée est également analysée, notamment en vue de quantifier la modification de la sélectivité de membranes denses chlorées. Enfin, dans ce chapitre les conditions d'exposition au chlore actif (dose et pH) altérant irréversiblement la sélectivité en osmose inverse de membranes denses en PA sont définies.

Les essais de caractérisation en osmose inverse sont complétés par des analyses des propriétés chimiques et structurales des différentes couches de polymère constituant la membrane composite, présentées dans le chapitre IV. Les conditions d'exposition au chlore actif (dose et espèce réactive) générant une modification significative de ces propriétés sont identifiées. La transposition à des conditions d'expositions potentielles en exploitation est évaluée à partir de l'étude de la cinétique de chloration.

En complément, des analyses chimiques et structurales d'un film de polyamide aromatique modèle sont proposées. Elles visent notamment à identifier le ou les sites de réaction potentiels au sein de groupements fonctionnels d'un PA, à l'origine du mécanisme de vieillissement chimique et de modifications en exploitation de membranes OI.

Sur ce point, qui divise actuellement la communauté scientifique, une corrélation entre les propriétés structurelles et propriétés de transfert spécifique d'une membrane OI chlorée est proposée dans le chapitre V. La corrélation entre les résultats de ces différentes analyses vise notamment à délimiter les conditions d'exposition au chlore actif altérant les performances de membranes OI.

En ce sens, des essais à l'échelle pilote, sur un module 4", ont été réalisés afin d'étudier la sensibilité, en conditions d'exploitation en dessalement, de membranes OI en PA à une chloration séquentielle, réalisée par incrémentation de la dose d'exposition avec des injections ponctuelles. Ces essais ont également été réalisés afin de valider, à cette échelle, la sensibilité de la perméabilité à l'eau et au soluté de membranes OI chlorées aux conditions opératoires. Ces résultats sont présentés dans le chapitre VI.

CHAPITRE II
MATERIEL ET METHODE

Ce chapitre est consacré à la présentation des protocoles utilisés pour l'extraction, la conservation et les analyses en osmose inverse et du matériau des échantillons de membranes d'osmose inverse considérées. Il est également complété par la description du protocole de synthèse de films de polyamide aromatique pur et non supporté, utilisés pour des analyses complémentaires de la structure chimique de ce polymère, couche active de ces membranes. Les conditions d'exposition au chlore (source chlore actif, protocole de réaction) sont également présentées.

II.1 Membrane représentative

Une membrane d'osmose inverse composite (OI), de référence SW30HRLE-400, fabriquée par Dow FilmtecTM a été utilisée pour l'intégralité des essais en osmose inverse. Cette membrane est couramment employée dans les usines de dessalement et peut opérer à des pressions de plus de 60 bar. Les performances de cette membrane et les conditions d'utilisation recommandées par le fabricant sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Caractéristiques principales en osmose inverse de la membrane SW30HRLE-400 et recommandations d'utilisation fournies par le fabricant

Paramètre	Valeur
Flux de perméation *	31,5 L/h/m ²
Rétention NaCl *	99,8 %
Rétention Bore *	92 %
Pression appliquée maximale	83 bar
Température maximale alimentation	45 °C
pH (plage d'utilisation conseillée)	2-11
Exposition totale au chlore actif	< 0,1 mg.L ⁻¹

* Performances d'osmose inverse obtenues sur un module 8" à 55 bar, 25 °C, pH 8,0 et avec un taux de conversion de 8 % durant l'osmose inverse de 32 g.L⁻¹ de chlorure de sodium et de 5 mg.L⁻¹ de bore

D'après le fabricant, cette membrane possède une fine couche active constituée intégralement de polyamide aromatique (Figure II.1) synthétisée sur une couche de polysulfone, l'ensemble étant supporté sur une couche non tissée de polyester (Dow Technical Manual, 2005).

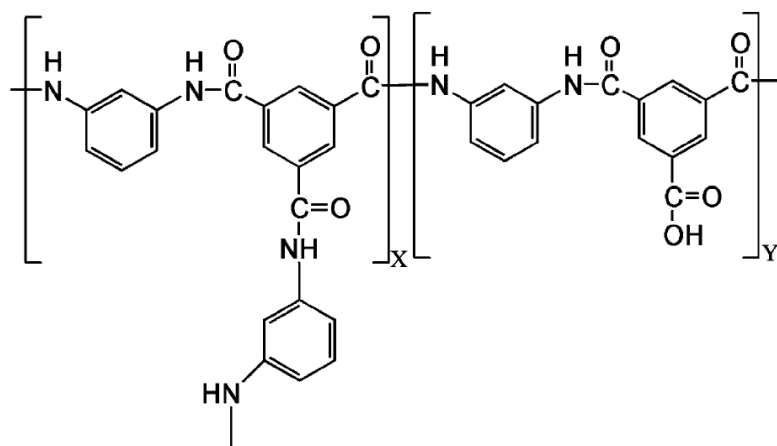


Figure II.1 Structure chimique du polyamide aromatique d'une membrane OI composite comportant des groupements réticulés (fraction X) et linéaires (fraction Y) (Source : Kwon, 2008).

Une représentation de la structure composite de cette membrane peut être observée à partir d'une coupe obtenue par microscopie électronique à balayage (Figure II.2).

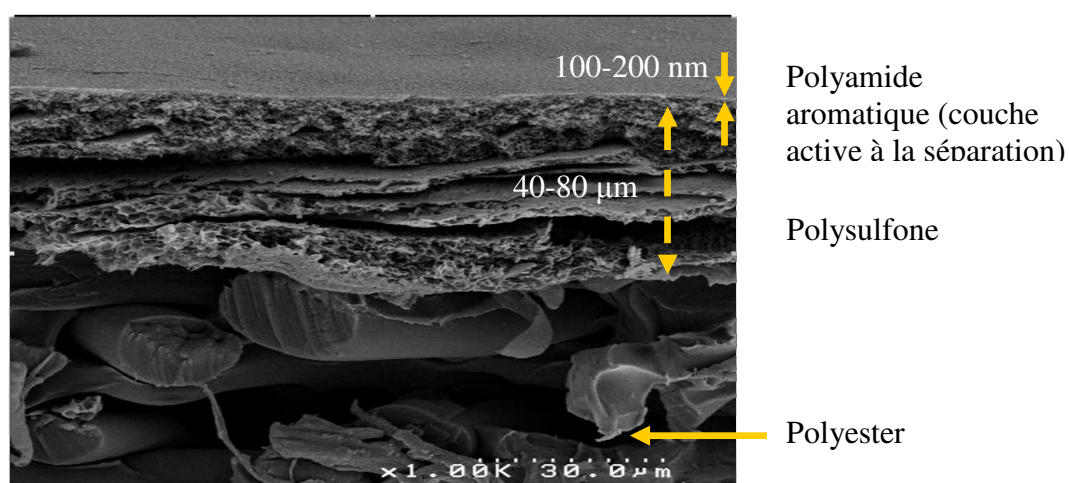


Figure II.2 Coupe MEB d'une membrane d'osmose inverse composite (Source : Rapenne, 2006)

II.2 Echantillons de membranes OI

Les échantillons de membrane OI ont été systématiquement extraits d'un module spiralé 8" (surface membranaire totale de 38 m²). Les méthodes d'obtention de feuillets du module, d'extraction des échantillons et les conditions de rinçage et de stockage sont détaillées dans les paragraphes II.2.1 et II.2.2.

Par ailleurs, des films de polyamide aromatique pur ont été synthétisés au laboratoire pour des analyses physicochimiques complémentaires du matériau. Le protocole de synthèse et de conservation des échantillons de polyamide aromatique pur est décrit dans le paragraphe II.3.4.

II.2.1 Préparation des échantillons de membrane OI

Des échantillons de membrane OI sont extraits de feuillets préalablement isolés d'une coque en fibre de verre enveloppant un module spiralé 8" commandé chez le fabricant. La découpe d'un module est réalisée en retirant les têtes d'emportage à chaque extrémité et en sciant la coque en fibre de verre en surface à l'aide d'une scie à ruban. Les feuillets en contact avec la coque sont retirés et ne sont pas conservés. 30 feuillets de membrane liés au tube collecteur central sont récupérés. Ils sont repartis en 3 lots et conservés dans de l'eau ultrapure à 4 °C pendant une durée maximale de 10 mois (Figure II.3).

De plus, les espaceurs côté alimentation (grille plastique) positionnés sur la couche active sont retirés afin d'éviter tout frottement avec cette dernière.

Un échantillon de membrane est découpé aux dimensions souhaitées et extrait d'un feuillet dans des sections ne présentant pas de défauts (rayures ou marques) visibles.



Module 8" complet

Feuillets autour du tube collecteur et
coque en fibre de verre découpée

Figure II.3 Photos d'un module 8" complet et des feuillets de membrane extraits

II.2.2 Conservation des échantillons de membrane OI

Les échantillons sont placés dans un bain d'eau ultrapure (cf. les paramètres physicochimiques dans le paragraphe II.3.1) pendant 24 h. Le bain est renouvelé périodiquement les 6 premières heures afin de rincer les produits de conservation, agissant principalement comme agents antimicrobiens (couramment du bisulfite de sodium à 1% m/v, Dow Technical Manual, 2005). Le bain contenant les échantillons de membrane est ensuite conservé à 4 °C.

Enfin, les échantillons sont placés dans un bain d'eau ultrapure à température ambiante environ 1 h avant tout essai d'osmose inverse, exposition à une solution de chlore actif ou analyses du matériau.

II.3 Synthèse de films de polyamide aromatique non supporté

Des échantillons de polyamide aromatique pur ont été synthétisés dans le cadre de campagnes d'analyses de propriétés physicochimiques du matériau, complémentaires à celles réalisées sur la membrane composite.

La formation du polyamide aromatique est obtenue par condensation interfaciale de deux monomères : le m-phénylènediamine (MPD), monomère soluble en phase aqueuse, et le trichlorure de l'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique (TMC), monomère trifonctionnel soluble en phase organique (cf. § I.1.4). Ces deux monomères sont préparés respectivement dans une solution d'eau ultrapure et de n-hexane (pureté de 99,8 %, Acros Organics). La polymérisation est favorisée en présence de triéthylamine (TEA), une base utilisée pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction.

Les réactifs utilisés pour la synthèse ont une pureté supérieure à 99 % (Acros Organics).

Les conditions standards de synthèse du polyamide aromatique sont précisées ci-dessous.

100 mL de la phase aqueuse sont préparés avec 3 % m/v de MPD, 1,1 % TEA (Kim, 2005).
100 mL de la phase organique sont préparés avec 1 % m/v de TMC.

Les deux phases sont conservées dans des bouteilles ambrées de 250 mL. Elles sont agitées pendant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique à température ambiante. Les bouteilles ont été intégralement recouvertes de papier aluminium afin de limiter la dégradation des monomères avec la lumière.

Des boîtes de Pétri en verre borosilicate de (60 x 15 mm) ont été utilisées pour la synthèse de polyamide aromatique non supporté. La phase aqueuse, plus dense, est introduite avec un volume en excès dans la boîte de Pétri. Un film de la phase organique est ensuite répandu de manière homogène à l'aide d'une lame de verre en 1 passage. La polymérisation a lieu instantanément à l'interface des deux phases. Un couvercle est apposé sur la boîte de Pétri et la synthèse du film de polyamide aromatique est poursuivie pendant 10 minutes (Figure II.4). Une attention particulière a été apportée pour ne pas générer un mélange des deux phases lors de l'ajout de la phase organique (en limitant tout remous).

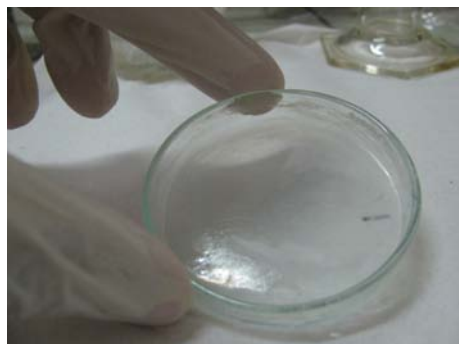
La température et l'humidité relative ambiantes ont été systématiquement suivies.

La réaction est arrêtée par le retrait des deux phases par soutirage. Un film fin transparent est obtenu. Ce film est rincé à trois reprises successivement avec du n-hexane puis avec de l'eau ultrapure afin d'éliminer les résidus de monomère en surface du film. Le film reposant dans le

fond de la boîte de Pétri est détaché et placé dans un bac d'eau ultrapure à température ambiante.



Synthèse du film non supporté



Film transparent de polyamide aromatique

Figure II.4 Photos de la synthèse du polyamide aromatique non supporté

Les échantillons recueillis sont ensuite conservés humides dans de nouvelles boîtes de Pétri en verre borosilicate recouvertes avec du ParafilmTM avant analyse.

Ils ne subissent pas de post traitement par recuit. Ce traitement, généralement la dernière étape dans la préparation de ces films, améliore l'évaporation de solvant organique résiduel et a été décrite comme contribuant à augmenter le taux de réticulation du polyamide aromatique (Ghosh, 2008).

II.4 Solutions et protocole de chloration

II.4.1 Eau ultrapure

L'eau ultrapure (eau UP) utilisée, en particulier, pour la conservation des membranes OI et pour toutes les procédures de rinçage est produite par le système de purification Milli-Q (MilliporeTM) couplant un traitement par échange d'ions de 2 étages et une étape de désinfection avec une lampe UV. Les caractéristiques physicochimiques et bactériologiques principales de l'eau UP sont fournies dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Caractéristiques principales de l'eau ultrapure Milli-Q (valeurs moyennes)

Paramètre	Valeur
Résistivité à 25 °C	18,2 MΩ.cm
COT	< 0,1 mg.L ⁻¹
pH	6 – 7
Nombre de bactérie	< 0,1 ufc.mL ⁻¹

II.4.2 Agent de chloration – solution d'hypochlorite de sodium

Le vieillissement chimique des membranes ou échantillons de polyamide pur est réalisé par exposition à des solutions de chlore actif. La dénomination de chlore actif correspond aux formes de chlore dites "disponibles" ou "libres" et donc réactives en solution. La concentration d'une solution de chlore actif concerne, selon le pH de la solution, l'ion hypochlorite (ClO⁻), l'acide hypochloreux (HOCl) et/ou le dichlore dissous dans l'eau (Cl₂).

II.4.2.1 Solution mère

Les solutions de chlore actif (Cl₂, HOCl et ClO⁻) sont obtenues à partir de solutions d'hypochlorite de sodium (NaOCl) de 110 g.L⁻¹ (35 ° chl.) approvisionnées dans le commerce sous forme de berlingots. Une solution mère est conservée à 4 °C dans une bouteille ambrée de 250 mL. Elle est renouvelée chaque trimestre. La concentration de la solution mère est contrôlée avant chaque préparation de solution de chlore actif.

II.4.2.2 Solution de chlore actif

Les solutions de chlore actif sont préparées par dilution d'une solution mère aux concentrations souhaitées, variant dans le cadre de cette étude de 0,54 à 54 mM NaOCl (40 à 4000 mg.L⁻¹).

Le pH de la solution diluée est ensuite ajusté par ajout d'acide chlorhydrique à 37 % v/v (Acros Organics) à des valeurs de 6,9 et 8,0, conditions de pH de l'eau prétraitée alimentant des modules OI, courantes en usine de dessalement. Le pH est contrôlé à l'aide d'une

électrode de pH à électrolyte en gel et diaphragme en fibre (WTW, Sensitix® 41). Des essais complémentaires sont réalisés à pH 5,0 et 12, pour lesquels, respectivement, les formes HOCl et ClO⁻ sont dominantes (Tableau II.3).

La fraction des deux espèces de chlore actif (HOCl et ClO⁻) est déterminée aux quatre pH utilisés dans le cadre de cette étude par spectrophotométrie UV (Spectrophotomètre à barrette de diodes HP 8452A, et le logiciel HP UV-Vis). Les longueurs d'onde d'absorption et les coefficients d'extinction molaire sont pour HOCl [$\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 111 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] et pour ClO⁻ [$\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 348 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]. Les coefficients d'extinction molaire pour ces deux espèces proviennent de données de la littérature (Abia, 1998 ; Thèse A.Sournia-Saquet, 1999).

L'équilibre entre ces deux espèces en solution aqueuse est exprimé par la réaction acido-basique suivante (équation II.1) :



Le pKa du couple (HOCl / ClO⁻) en solution est de 7,55 à 20 °C (cf. Chapitre I).

La validité de la relation de Beer-Lambert a été vérifiée expérimentalement pour des concentrations massiques allant de 0 à 700 mg.L⁻¹.

Tableau II.3 Fraction des espèces de chlore actif (HOCl et ClO⁻) pour les 4 pH considérés

	pH 5.0	pH 6.9	pH 8.0	pH 12
% HOCl	100	78	22	0
% ClO ⁻	0	22	78	100

II. 4.2.3 Conditions d'exposition

Les échantillons de membrane OI sont exposés aux solutions de chlore actif à température ambiante ($20 \pm 3 \text{ °C}$) par immersion en statique dans des béciers en verre borosilicate avec un

ratio surface membranaire sur volume de solution de $2,68 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$. Les béchers sont recouverts de Parafilm™ et enveloppés dans du papier aluminium afin de limiter la réaction naturelle du chlore avec l'air et la lumière.

Le temps de contact standard est de 1 heure pour les différentes concentrations en chlore actif considérées. Les conditions d'exposition au chlore sont mesurées en termes de dose d'exposition $C \times t$, exprimée par la concentration en $\text{mg} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$ (noté ppm.h par la suite) d'agent de chloration (HOCl ou ClO^- , selon la plage de pH) et le temps d'exposition.

Des ajustements du temps de contact ont été réalisés pour des essais de cinétique de réaction.

Les échantillons sont retirés de la solution de chlore actif et rincés avec de l'eau ultrapure afin d'éliminer toutes les traces de chlore en surface puis sont mis à tremper dans des bains d'eau ultrapure à température ambiante pendant 6 h. Les bains sont renouvelés en moyenne 6 fois durant cette période jusqu'à obtenir un rinçage complet du chlore actif (vérifié par analyse d'un extrait de 10 mL par la méthode de titration avec la N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD) à l'aide d'un kit HACH).

La chloration des films de polyamide pur est réalisée par immersion dans des solutions de chlore actif dans des conditions similaires de concentration, pH, température et temps de contact que celles décrites précédemment pour les échantillons de membrane OI.

Enfin, les échantillons sont conservés au maximum 16 h avant analyse. Les procédures de préparation des échantillons adaptées à chaque technique d'analyse considérée dans cette étude sont détaillées au paragraphe II.6.

II.4.3 Solutions aqueuses pour les essais en osmose inverse

Les essais d'osmose inverse (cf. description au § II.4) ont été réalisés afin de suivre la perméabilité à l'eau et la sélectivité de membranes OI en présence de solutions aqueuses électrolytiques de sels monovalents ou divalents à un constituant, sélectionnés pour la différence relative de leur état d'hydratation. Une solution neutre, composée d'un sucre, est également utilisée comme traceur (pour la sélectivité) durant ces essais.

Des composés (sels et sucre) ayant une pureté de 99,5 % (Acros Organics) ont été utilisés. Ces produits ont été conservés dans leur récipient d'origine.

Trois sels monovalents et un sel divalent possédant le même anion ion chlorure (Cl^-) ont été considérés pour cette étude : le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de lithium (LiCl), le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et le chlorure de magnésium 6 fois hydraté ($\text{MgCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$). La présence d'ions sulfate dans les eaux de mer a conduit à utiliser en complément le sulfate de magnésium 7 fois hydraté ($\text{MgSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$).

La composition élémentaire d'une eau de mer est présentée au chapitre VI.

Un soluté organique le Xylose ($M_n = 150,3 \text{ g.mol}^{-1}$; $\log K_{O/W} = - 1,98$) a été considéré comme un traceur (pour la sélectivité) pour les essais en osmose inverse avec une solution aqueuse neutre. Ce composé hydrophile est décrit comme étant largement retenu par des membranes denses en polyamide aromatique ou polypipérazineamide (rétention de 80-90 % par des membranes de nanofiltration) et interagissant peu, notamment par adsorption, avec la surface d'une membrane (Kimura, 2003 ; Braeken, 2006).

Les solutions aqueuses utilisées pour les essais en osmose inverse sont composées d'un seul constituant (électrolyte ou sucre). Elles ont été préparées à plusieurs concentrations molaires dans de l'eau ultrapure à température ambiante. Une description détaillée du plan expérimental des essais en osmose inverse est fournie au paragraphe II.5.3.

II.5 Caractérisation des propriétés de transfert en osmose inverse

II.5.1 Montage d'osmose inverse

Les essais d'osmose inverse haute pression sont réalisés dans une cellule Osmonics (SEPA II, GE Infrastructure Water and Process Technologies). Un schéma détaillé de l'installation est fourni figure II.5.

Des échantillons de membrane OI de 140 cm^2 sont positionnés entre un espaceur côté alimentation (épaisseur de 65 mil soit de 1,63 mm) et un collecteur de perméat fournis avec la cellule d'osmose inverse. Un réservoir cylindrique métallique de 10 L est utilisé pour conserver la solution d'alimentation. Il est équipé d'une double-enveloppe reliée à un bain thermostaté (Lauda), servant à maintenir la solution d'alimentation à une température

constante de 20 ± 3 °C. La solution d'alimentation est pompée depuis le réservoir, filtrée à travers la cellule d'osmose inverse et recirculée vers le réservoir au moyen d'une pompe haute pression Hydracell (Wanner Engineering).

Durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse (électrolytique ou organique), la solution filtrée (le perméat) et la solution circulant tangentiellement à la surface de la membrane (le rétentat) sont continuellement récupérées et recyclées dans le réservoir d'alimentation afin de maintenir une concentration en sel ou en sucre et un pH constants. Ces paramètres sont contrôlés en continu à l'aide d'une électrode à pH (WTW, Sensitix® 41) et d'un conductimètre équipé d'une sonde de conductivité et de température (WTW, LF 318), immergés dans le réservoir d'alimentation. Des prélèvements périodiques dans la solution d'alimentation sont réalisés pour les solutions aqueuses de sucre, puis analysés par réfractométrie (cf. paragraphe II.5.4).

La pression appliquée est ajustée à l'aide d'un régulateur de contre-pression (Tescom). La perte de charge longitudinale et la pression appliquée sont mesurées en continu à l'aide de deux capteurs de pression (Keller, PA-21S) placés en entrée et sortie de la cellule d'osmose inverse.

Enfin la vitesse de circulation tangentielle est ajustée à l'aide d'une vanne de régulation positionnée en sortie de la pompe HP et mesurée à l'aide d'un débitmètre à palette (Macnaught, M 2RRP-1C).

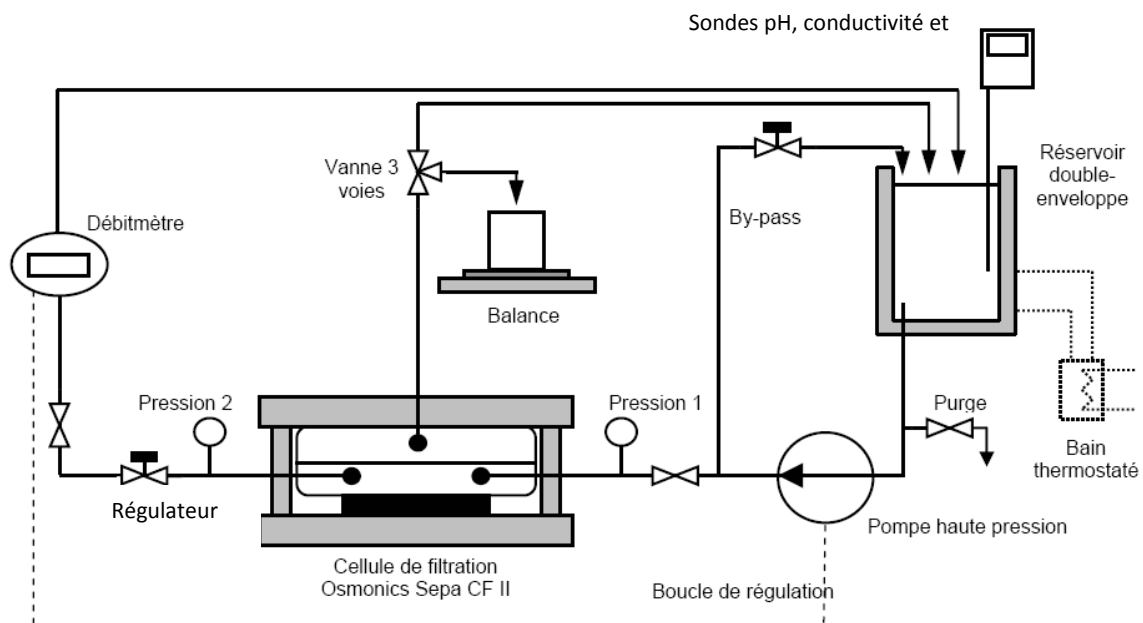


Figure II.5 Schéma fonctionnel du montage d'osmose inverse.

II.5.2 Grandeurs de transfert

II.5.2.1 Paramètres de transfert expérimentaux

Les grandeurs de transfert couramment suivies pour évaluer les performances et le fonctionnement de l'osmose inverse sont le flux de perméation et le taux de rejet d'un soluté (Equations II.2 et II.3) :

$$J_{perm,s} = A_s (P_{app} - (\Pi_m - \Pi_p)) \quad (II.2)$$

Dans cette équation, $J_{perm,s}$ dépend de la perméabilité à l'eau durant l'osmose inverse d'un soluté, A_s , de Π_m et Π_p les pressions osmotiques, respectivement en surface de la membrane et dans le perméat (bar) et de P_{app} .

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (II.3)$$

Le taux de rejet observé R_{obs} est déterminé par des mesures de la concentration d'un soluté dans le cœur de la solution, C_o , et dans le perméat C_p .

Cette grandeur est corrigée pour tenir compte de la polarisation de concentration se développant en surface de la membrane due à la rétention des solutés (équation II.3 bis). La polarisation de concentration contribue à augmenter la concentration de soluté à la surface de la membrane (Hoek, 2003 ; Jin, 2009 ; Escoda, 2010 ; Geise, 2010).

$$R_m = 1 - T_m = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (II.3 \text{ bis})$$

Où : T_m est le taux de passage d'un soluté.

Un taux de rejet de 1 signifie que le soluté est complètement retenu par la membrane.

II.5.2.2 Polarisation de concentration : coefficient de transfert et concentration du soluté en surface de la membrane

Une présentation des modèles décrivant les conditions de transfert de matière au sein de la couche limite de polarisation de concentration et utilisés pour déterminer la concentration du soluté à la membrane (C_m) et les grandeurs de transfert corrigées (A_s et R_m) est donnée dans le chapitre I (cf. § I.1.2.2).

Les équations, grandeurs et notations spécifiques utilisées dans le travail de thèse sont présentées (équations II.4 à II.6).

En utilisant le modèle du film, le coefficient de transfert de matière déterminée expérimentalement (k_{exp}) est relié au flux de perméation $J_{perm,s}$ et aux concentrations C_m , C_p et C_o selon l'équation II.4. Le module de polarisation de concentration (FC) apparaît également dans cette expression.

$$FC = \frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} = e^{\frac{J_{perm,s}}{k_{exp}}} \quad (II.4)$$

La concentration du soluté à la membrane est déterminée à partir d'une approche proposée par Sutzkover et al., 2000 commentée dans le chapitre I.

La pression osmotique en surface de la membrane Π_m est donc être déterminée en combinant les équations II.2 et I.15 :

$$\Pi_m = \Pi_p + P_{app} \left(1 - \frac{J_{perm,s}}{J_{perm,eau}}\right) \quad (II.5)$$

Pour les applications en osmose inverse, la pression osmotique peut être déterminée pour une concentration molaire de la solution à partir de la relation de Van't Hoff :

$$\Pi = iCRT = iCT.0,083 \quad (II.6)$$

Où : i correspond au nombre d'ions dissociés en solution dans le cas des électrolytes. Il est égal à 1 pour des solutions neutres.

Dans les plages de concentration considérées (de 0,01 M à 0,55 M) la pression osmotique peut être correctement déterminée à partir de la relation de Van't Hoff pour des solutions électrolytiques comportant des sels mono- et divalents et pour une solution de Xylose (figure II.6).

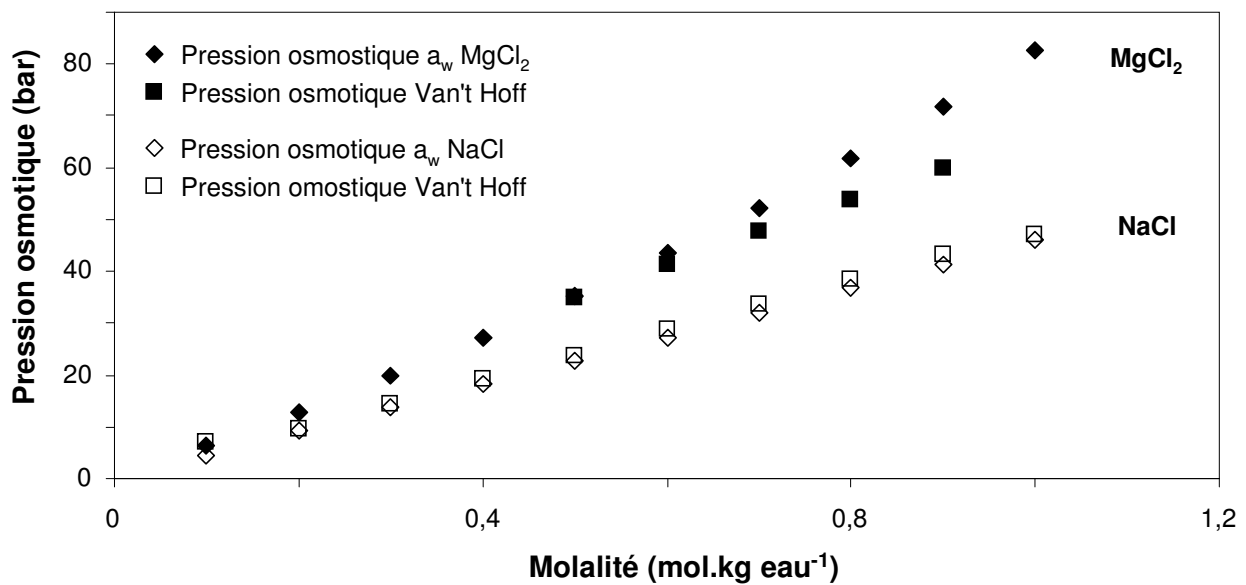


Figure II.6 Pression osmotique de NaCl et MgCl₂ déterminée à partir de l'équation II.6 et de la relation de Van't Hoff en fonction de la molalité (grandeur de concentration déterminée à partir de la concentration molaire et de la masse volumique de la solution aqueuse). Les valeurs de l'activité de l'eau de ces 2 sels proviennent de données de la littérature (Robinson et Stokes, 1959).

Le coefficient de transfert k_{exp} à travers la couche limite de polarisation de concentration peut être estimé à partir de l'équation II.4. Il résulte du régime hydraulique régnant en surface de la membrane durant les essais d'osmose inverse réalisés à une vitesse tangentielle fixée. Les grandeurs caractéristiques pour le système étudié durant cette thèse sont présentées dans le premier chapitre de résultats (cf. Chapitre III, paragraphe III.1.4).

Les performances de transfert et de rétention observées d'une membrane durant l'osmose inverse de solutions aqueuses, corrigées pour les effets de la polarisation de concentration sont ainsi déterminées pour des membranes avant et après exposition à une solution de chlore

actif à partir des équations II.2 et II.3bis. Le dernier paragraphe de cette partie détaille le protocole d'osmose inverse utilisé à cet effet (cf. paragraphe II.5.3).

La modification des propriétés de transfert de la membrane après exposition à une solution de chlore actif est également suivie dans cette étude à partir de la comparaison de la perméabilité apparente à l'eau et de la sélectivité, deux grandeurs caractéristiques des propriétés de séparation du matériau constituant la couche active.

II.5.2.3 Propriétés de transferts caractéristiques du matériau membranaire

La perméabilité à l'eau apparente A_{app} ($m.s^{-1}$) est déterminée à partir de la perméabilité à l'eau A_s , sous son expression dans l'équation I.8 (cf. chapitre I). Elle dépend de l'épaisseur de la couche active, grandeur pouvant varier au cours de l'osmose inverse notamment sous l'effet de la pression et/ou du gonflement de la structure (Cadotte, 1981 ; Petersen, 1983 ; Hoek, 2008).

$$A_{app} = \frac{P_{eau}}{L} = \frac{A_s RT}{M_{eau}} \quad (II.7)$$

Les membranes denses notamment d'osmose inverse en polyamide aromatique agissent comme des barrières séparatrices sélectives, principalement perméable à l'eau (Geise, 2010). La sélectivité $\alpha_{eau/soluté}$ d'une membrane traduit spécifiquement l'écart de perméabilité à l'eau et d'un soluté (équation I.11) et évalue les capacités séparatrices de la couche active.

$$\alpha_{eau/soluté} = \frac{A_{app}}{B_{app}} \quad (II.8)$$

Le tableau II.4 regroupe l'ensemble des grandeurs de transfert mesurées, corrigées des effets de la polarisation de concentration, et les grandeurs de transfert apparentes déduites. Il présente également les valeurs d'incertitude maximale expérimentale et de calcul, dont la détermination est présentée dans le paragraphe II.5.5.

Tableau II.4 Récapitulatif des grandeurs de transfert mesurées, corrigées de la polarisation de concentration et apparentes d'une membrane OI.

	Grandeur	Unité	Incertitude maximale
Grandeurs mesurées	$J_{perm,eau}$	$L.h^{-1}.m^{-2}, 20\text{ °C}$	3 %
	$J_{perm,s}$	$L.h^{-1}.m^{-2}, 20\text{ °C}$	3 %
	R_{obs}	%	1 %
	P_{app}	bar	1 %
Grandeurs mesurées corrigées de la polarisation de concentration	R_m	%	8 %
	A_s	$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}, 20\text{ °C}$	4 à 10 %
	$\Delta\Pi$	bar	7 %
	A	$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}, 20\text{ °C}$	4 %
	Grandeurs apparentes	A_{app}	$m.s^{-1}$
	B_{app}	$m.s^{-1}$	11 %
	$\alpha_{eau / soluté}$	--	21 %

II.5.3 Protocole d'osmose inverse

Le protocole d'osmose inverse mis en place pour déterminer les propriétés de transfert d'une membrane OI a été appliqué de manière similaire à une membrane avant et après exposition à une solution de chlore actif. Il comprend une étape de stabilisation du flux de perméation réalisée par osmose inverse d'eau UP puis d'un suivi de la perméabilité à l'eau A_s et de R_m durant l'osmose inverse d'un soluté, étapes détaillées dans les paragraphes II.5.3.1 et II.5.3.2.

II.5.3.1 Stabilisation du flux de perméation

Après immersion en statique pendant 16 h dans de l'eau ultra pure, un échantillon de membrane ($S_{mem} = 140\text{ cm}^2$) non exposé à une solution de chlore actif est introduit dans la cellule d'osmose inverse Osmonics et placé entre un espaceur et un collecteur de perméat. Dans une première étape, la membrane est compactée par osmose inverse d'eau ultrapure (pH $6 \pm 0,5$) à des pressions appliquées entre 55 et 60 bar. Le flux de perméation $J_{perm,eau}$ est mesuré périodiquement par pesée. L'opération de compactage est prolongée jusqu'à ce que $J_{perm,eau}$ soit maintenu stable pendant une période de 30 min. La résistance hydraulique de la

membrane R_{hyd} est ensuite déterminée à partir d'une régression linéaire (cf. équation I.15) du flux $J_{perm,eau}$ mesuré à des pressions appliquées variant de 5, 15, 30, 45 et 50 bar dans une séquence de montée en pression (de 5 à 50 bar) puis d'abaissement de la pression appliquée (de 50 à 5 bar). Le flux de perméation est mesuré pour chaque pression appliquée après une durée de stabilisation de 5 min. Durant l'ensemble de ces opérations, la température est maintenue constante à 20 ± 3 °C, la viscosité dynamique de l'eau étant de $1,003 \cdot 10^{-3}$ Pa.s. La perméabilité à l'eau UP (A) est alors déduite de ces résultats à partir de l'équation I.15 et exprimée à 20 °C en appliquant une correction tenant compte de la variation de la viscosité dynamique avec la température (Robinson et Stokes, 1959) :

$$\mu_T = \mu_{20^\circ C} \cdot e^{-0,0239(T-20)} \quad (II.9)$$

Par ailleurs, un compactage est considéré complet si la perméabilité à l'eau est inchangée avec la variation de la pression transmembranaire.

II.5.3.2 Perméabilité à l'eau et sélectivité en osmose inverse

La perméabilité à l'eau de la membrane non exposée au chlore étant déterminée, ses propriétés de transfert et de sélectivité sont suivies durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse électrolytique ou organique.

Une solution aqueuse est introduite dans le réservoir d'alimentation et complète le volume d'eau ultrapure initial du réservoir et le volume contenu dans le circuit de l'installation (cf. figure II.5) de sorte à atteindre la concentration molaire du soluté souhaitée (de 0 à 0,55 M). La solution d'alimentation est recirculée dans le circuit de l'installation sans application de pression et sans ajustement du pH (pH de la solution est de 6) jusqu'à ce que la concentration (suivie par conductivité pour des solutions électrolytiques et par réfractométrie pour la solution de Xylose, cf. méthode d'analyse au paragraphe II.5.4) soit stabilisée.

La pression appliquée est ensuite incrémentée de bar en bar jusqu'à ce que le flux de perméation $J_{perm,s}$ atteigne 31 L.h.m^{-2} , flux correspondant aux conditions de caractérisation utilisées par le fabricant de membrane (cf. tableau II.1). La durée de cette opération est

aléatoire, pouvant aller de 10 à 20 minutes. Elle dépend notamment de la concentration du soluté dans la solution d'alimentation.

La température est maintenue constante à 20 ± 3 °C et la vitesse de balayage tangentiel en surface de la membrane est fixée à $0,3 \text{ m.s}^{-1}$, correspondant aux conditions de circulation couramment appliquées en usine de dessalement (Rapenne, 2006).

Au cours de l'osmose inverse, la pression appliquée est périodiquement ajustée de sorte à maintenir un flux de perméation stable. La perméabilité à l'eau et le taux de rétention sont déterminés à partir des équations II.2 et II.3bis, respectivement. Les concentrations dans la solution d'alimentation et dans le perméat sont déterminées par conductivité et/ou chromatographie ionique pour les solutions électrolytiques et par réfractométrie pour la solution de Xylose.

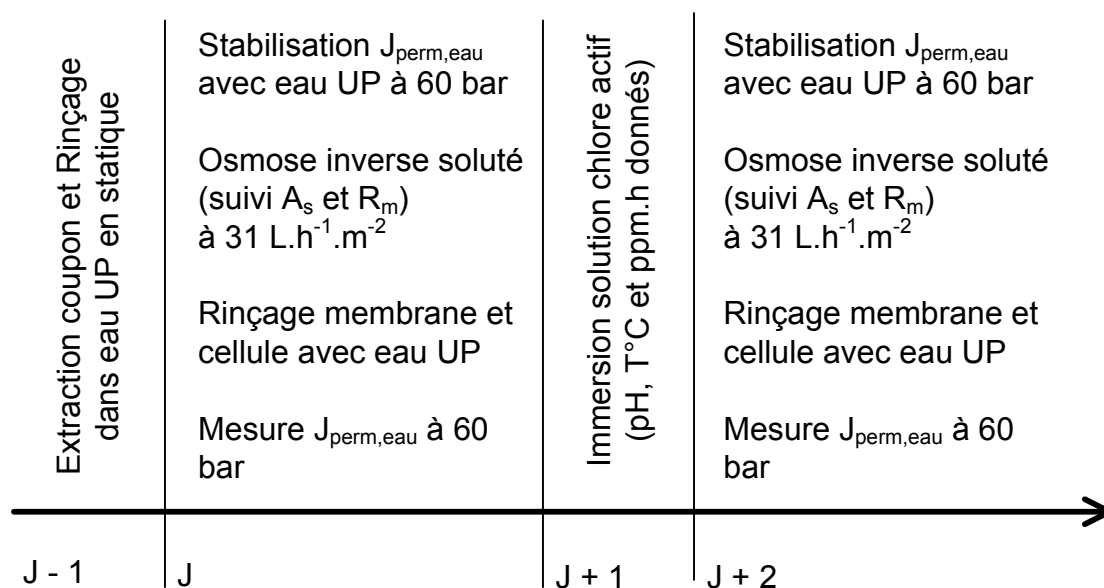


Figure II.7 Diagramme récapitulatif du protocole de caractérisation en osmose inverse du vieillissement par chloration.

La cellule d'osmose inverse et la membrane sont ensuite rincées avec de l'eau UP jusqu'à obtenir des conductivités dans le perméat et dans la solution d'alimentation inférieures à $15 \mu\text{S.cm}^{-1}$. La perméabilité à l'eau UP est enfin à nouveau mesurée à la pression de compactage.

En fin d'osmose inverse, la membrane est retirée de la cellule Osmonics, placée dans un bain d'eau UP et conservée une nuit à 4 °C. Le lendemain, la membrane est exposée à une solution de chlore actif préparée à température ambiante (20 ± 3 °C) à la concentration et au pH

souhaités pendant une durée de 1h (standard). La membrane est ensuite rincée avec de l'eau UP et conservée une nuit à 4 °C. Le troisième jour, la membrane est remplacée dans la cellule Osmonics et caractérisée dans des conditions d'osmose inverse identiques (figure II.7).

II.5.4 Méthodes d'analyse des solutions

Les essais d'osmose inverse sont réalisés avec des solutions aqueuses à un constituant. Dans le cas de l'osmose inverse de solutions électrolytiques (cf. liste de sels utilisés au paragraphe II.4.3) les concentrations dans la solution d'alimentation et dans le perméat sont déterminées à partir de mesures de la conductivité. A cet effet, des courbes d'étalonnage reliant la conductivité à la concentration massique ont été établies pour les différents sels considérés dans cette étude (figure II.8) pour des gammes de concentration allant de 0 à 2 g.L⁻¹ (plage de conductivité en μS.cm⁻¹) et allant de 2 à 40 g.L⁻¹ (plage de conductivité en mS.cm⁻¹).

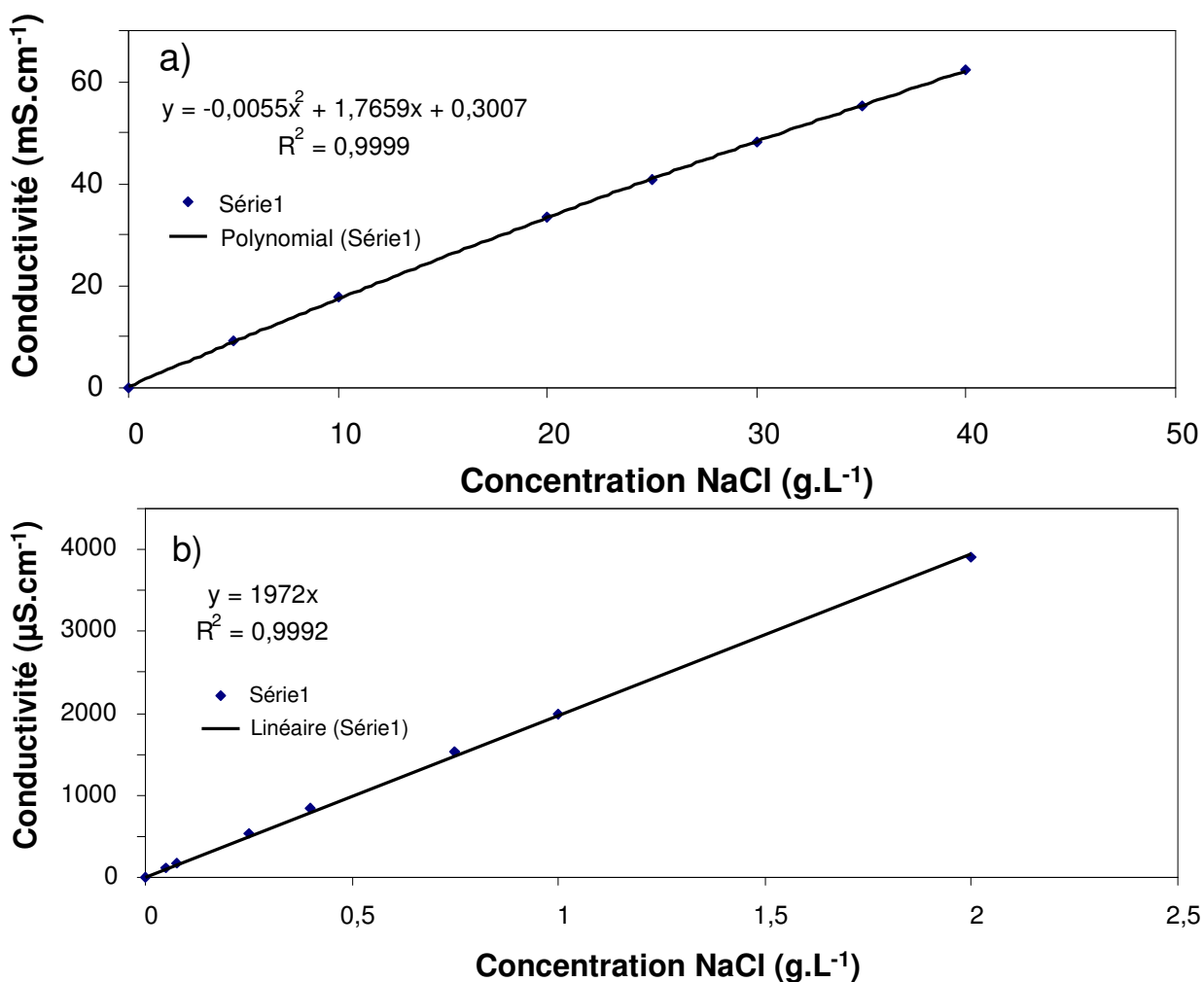


Figure II.8 Un exemple de courbes d'étalonnage conductimétrique réalisées à 22 °C pour des solutions aqueuses de NaCl a) de concentrations de 2 à 40 g.L⁻¹ et b) de concentrations de 0 à 2 g.L⁻¹.

Dans le cadre d'essais d'osmose inverse durant lesquels l'effet du pH de la solution d'alimentation sur les propriétés de transfert est évaluée, les concentrations de l'ion chlorure dans l'alimentation et dans le perméat ont été mesurées par chromatographie ionique. Une chromatographie liquide à haute performance (HPLC) appliquée à l'analyse ionique a été utilisée (Dionex™ ICS3000, logiciel Chromeleon®). Une colonne d'analyse Ionpac AS11 a été utilisée pour déterminer par conductivité la concentration des ions chlorures. La phase mobile est une solution d'hydroxyde de sodium de 5 mM à un débit de 1 mL.min⁻¹. Le volume d'injection est de 20 µL. Les solutions à analyser sont préalablement diluées par un facteur 10 pour la solution du perméat et 500 pour la solution d'alimentation avec de l'eau ultra pure.

Enfin, durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse de Xylose les concentrations sont déterminées par réfractométrie (Atago RX-5000). Une courbe d'étalonnage reliant l'indice de réfraction relatif à la concentration molaire de Xylose a été établie à 25 ±1 °C pour deux gammes de concentrations de 1 à 10 mM et de 10 à 100 mM. L'indice de réfraction de référence correspond à l'indice de réfraction de l'eau ultra pure.

II.5.5 Calculs d'incertitude

II.5.5.1 Propriétés de transfert

Les flux de perméation $J_{\text{perm,eau}}$ et $J_{\text{perm,s}}$ à 20 °C sont mesurés par pesée ou volumétriquement. L'incertitude de mesure dépend de la précision de la balance utilisée (à 10⁻² g) et du chronométrage à ± 1 seconde, induisant une incertitude de 1,7 %. Le flux de perméation correspond au débit volumique perméant par mètre carré de la surface active. La cellule d'osmose inverse cadre une surface active de 140 cm². Une obstruction ou présence d'une zone morte dans l'écoulement peuvent induire une réduction de la surface active, cause principale de variation de cette grandeur (incertitude moyenne de 0,5 %). L'incertitude maximale pour le flux de perméation est déterminée par la relation II.10. Elle est d'environ 3 % (essentiellement pour de faibles flux).

$$\frac{\Delta J}{J} \max = \frac{\Delta m}{m} \max + \frac{\Delta \text{durée}}{\text{durée}} \max + \frac{\Delta \text{surface}}{\text{surface}} \max \quad (\text{II.10})$$

La perméabilité à l'eau est déduite du flux de perméation à l'eau UP (cf. équation I.15). Une incertitude supplémentaire provient de la mesure de la pression (à 10^{-1} bar). La mesure de pression est faite avec une précision de ± 1 % (données du fabricant).

L'incertitude maximale pour la perméabilité à l'eau est de 4 %.

La rétention à la membrane dépend des concentrations molaires de la solution d'alimentation et du perméat déduites de mesures de conductivité pour les solutions électrolytiques et par réfractométrie pour le xylose (cf. équation II.3bis). La conductivité mesurée est corrigée à la température de référence (20 °C). Le conductimètre est calibré 1 fois par trimestre (cf. figure II.8). Le fabricant indique une précision de mesure de $\pm 0,5$ % pour l'ensemble des plages de mesure (en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). La réfractométrie donne des valeurs avec une précision au 10^{-5} . Une variation d'une unité à 10^{-5} induit une variation de la rétention de moins de 1 %. L'incertitude relative expérimentale pour la mesure de la rétention observée est au maximum de 1 %.

La rétention à la membrane est estimée à partir de la démarche proposée par Sutzkover et al., 2000, mesurant dans un premier temps la pression osmotique à la membrane (cf. équation II.5). Comme décrit dans le paragraphe II.5.2.3, la loi de Van't Hoff est vérifiée pour la plage de concentration considérée dans cette étude (0 à 0,55 M). Une incertitude maximale de 7 % pour la détermination de la concentration à la membrane est induite par les mesures du flux de perméation et de pression. L'incertitude maximale pour la mesure de rétention à la membrane est de 8 %. Une augmentation moyenne de 0,6 % de la rétention est induite par la détermination de R_m , rétention corrigée des effets de la polarisation de concentration.

La perméabilité à l'eau durant l'osmose inverse d'un soluté (A_s), corrigée de la polarisation de concentration, dépend du flux de perméation et de la pression osmotique transmembranaire (cf. équation II.2). L'incertitude relative maximale pour la détermination de cette propriété est de 10 %. Elle est prise en compte pour les essais réalisés sur une membrane vieillie. La perméabilité à l'eau A_s est considérée égale à A pour une membrane vierge. Dans ce cas, l'incertitude relative est de 4 %.

La perméabilité au soluté apparente dépend du flux de perméation $J_{\text{perm},s}$ et de la rétention à la membrane (cf. équation I.11). L'incertitude maximale est de 11 % pour la perméabilité au soluté apparente.

$$\frac{\Delta B}{B} \max = \frac{\Delta J}{J} \max + \frac{\Delta R_m}{R_m} \max \quad (\text{II.11})$$

Enfin, la détermination de la sélectivité apparente eau / soluté de la membrane (cf. équation II.8) est réalisée avec une incertitude relative maximale de 21 %.

II.5.5.2 Concentration de chlore actif

La concentration de chlore actif est déterminée pour des solutions diluées (cf. § II.4.2.2). La précision de la mesure par spectrophotométrie est de 0,5 % (donnée fabricant). L'incertitude relative maximale (pour des concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert n'est plus vérifiée) est de 1 %, incluant également l'incertitude expérimentale liée à la dilution (précision des fioles jaugées et des pipettes).

L'ensemble des incertitudes ainsi calculées sont regroupées dans le tableau II.4.

II.6 Caractérisation du matériau

II.6.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le spectre d'absorption dans le domaine infrarouge caractérise les transitions entre différents états vibrationnels de liaisons chimiques. L'intensité des bandes d'absorption est associée à la polarisation d'une liaison. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (nommée FTIR par la suite) est utilisée pour identifier des groupements fonctionnels présents en surface de la membrane OI et de films de polyamide aromatique (PA).

La spectroscopie FTIR a été réalisée au service d'analyse IR et Raman de l'Université Paul Sabatier (Toulouse, 31).

II.6.1.1 Analyse des membranes OI composite

La FTIR a été appliquée avec la technique de réflexion totale atténuée (nommée ATR pour la suite) pour l'analyse des membranes OI composite. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre IR Nexus (ThermoNicolet) équipé d'un accessoire ATR (élément à réflexion interne composé d'un cristal plat de Sélénium de Zinc, ZnSe, de 2,38 cm²) et d'un détecteur mercure-cadmium-tellure (MCT) refroidi avec de l'azote liquide. Les échantillons de membrane à analyser sont pressés contre le cristal. Le spectre est obtenu en moyennant 60 acquisitions réalisées sur un domaine de nombre d'onde de 600 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹ avec une précision de 2 cm⁻¹. Le compartiment fermé dans lequel l'échantillon est analysé est continuellement purgé avec de l'air sec afin de réduire l'empreinte de l'humidité atmosphérique. Les spectres sont corrigés en complément d'un spectre témoin de l'atmosphère contenu dans l'enceinte. Ils ne subissent pas de traitement additionnel (amplification intensité absorption, ajustement ou lissage).

Les échantillons de membranes OI vierges ou exposés à du chlore actif, prélevés aléatoirement sur les feuillets de membrane, sont séchés dans une étuve à 25 °C pendant 16 heures avant analyse en FTIR.

II.6.1.2 Analyse de films de polyamide aromatique pur

Les spectres FTIR de films de PA pur transparents sont obtenus en transmission. A cet effet, un échantillon de film est positionné sur un cache, servant de support. Les conditions d'acquisition et de traitement des spectres sont similaires à celles réalisées pour les échantillons de membrane OI (cf. § II.6.1.1).

Les films de PA pur vierges et chlorés sont séchés dans une étuve à 25 °C sur un support de grilles en polyéthylène 16 heures avant analyse en FTIR.

II.6.1.3 Déconvolution des bandes IR

La déconvolution des bandes IR est réalisée avec le logiciel Grams AI. Le domaine de nombre d'onde dans lequel la déconvolution est réalisée est choisi de sorte à obtenir une ligne de base linéaire. L'ajustement des bandes déconvoluées est réalisé avec un nombre de bandes caractéristiques de groupements chimiques présents et attendus. Les bandes de déconvolution

sont modélisées sans contrainte ou ajustement par des fonctions Gaussiennes-Lorentziennes mais en imposant une largeur à mi-hauteur constante.

II.6.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une propriété de certains noyaux, comme le proton, le carbone 13 ou l'azote 15, possédant un spin nucléaire non nul. Lorsque ces atomes sont soumis à un champ magnétique externe, les moments magnétiques associés aux spins nucléaires s'orientent légèrement et donnent naissance à une aimantation magnétique. Cette aimantation peut être mesurée en appliquant un rayonnement électromagnétique possédant une fréquence très précise (résonance). Le signal RMN est obtenu lorsque l'énergie absorbée par les noyaux lors du rayonnement est relâchée (relaxation).

Les spectres RMN MAS ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400MHz (9,4 T) à la plateforme d'analyse RMN du Laboratoire de Chimie de Coordination (Toulouse, 31). Ils ont été réalisés afin de compléter l'identification et le suivi de la modification des groupements fonctionnels avec la chloration. Aucune interprétation quantitative n'a été réalisée.

La référence pour les déplacements chimiques est le tétraméthylsilane (TMS). Les échantillons (membrane OI ou film de PA pur) secs ont été placés dans des rotors en zircone de 4 mm tournant à 10 kHz pour le ^{13}C et des rotors de 2,5mm tournant à 28 kHz pour les spectres ^1H . Les mesures ont été effectuées à la température ambiante de 21°C sans précaution particulière contre l'échauffement provoqué par la rotation du rotor.

Les spectres ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'expériences de polarisation croisée en rotation à l'angle Magique (CPMAS) avec un délai de recyclage de 5s et un temps de contact de 2 ms. Les expériences ^{13}C ont été réalisées avec découplage du ^1H pendant l'acquisition (séquence spinal64, $\square B_1/2\square=83,3$ kHz). La déconvolution des spectres ^1H a été réalisée avec le logiciel Topspin (Bruker).

Les spectres ^1H ont été obtenus avec 16 acquisitions et un délai de recyclage de 5 s. Ils ont été enregistrés en appliquant une irradiation continue de type PMLG (phase modulated Lee-Goldburg experiment) qui réduit sensiblement les forts couplages dipolaires homonucléaires

^1H - ^1H . Ces couplages dipolaires sont les principaux responsables de la largeur importante des signaux ^1H en RMN en phase solide.

II.6.3 Spectroscopie des photoélectrons

La spectroscopie des photoélectrons (nommée XPS pour la suite) est utilisée pour déterminer la composition élémentaire en extrême surface d'un échantillon (au maximum une dizaine de nm). Des spectres des énergies de liaisons d'atomes photo-ionisés sont déterminés. Ils fournissent des informations sur l'environnement chimique autour d'un atome.

La spectroscopie des photoélectrons XPS a été réalisée à la plateforme d'analyse et de caractérisation de l'institut Charles Gerhardt (Montpellier, 34). Les spectres ont été obtenus sur un spectromètre Escalab 250 (Thermo Electron) utilisant une raie X monochromatique $\text{Al K}\alpha$ comme source de rayonnement X (1486,6 eV). Une zone de 400 μm de diamètre est analysé à partir de cette source. L'angle d'incidence du rayon X est de 45 ° par rapport à la surface de l'échantillon. La détection des photoélectrons (en entrée de l'analyseur) se fait à un angle de 90 ° par rapport à la surface de l'échantillon. Un profil de la composition élémentaire non destructif d'un échantillon a été obtenu sur une épaisseur de 10 nm.

Les échantillons sont positionnés sur un porte échantillon à l'aide d'un adhésif graphite et sont conditionnés sous vide pendant une nuit dans une enceinte de préparation avant d'être transférés vers l'enceinte d'analyse du spectrophotomètre.

Le logiciel Advantage a été utilisé pour l'enregistrement et le traitement des spectres XPS.

Un premier balayage est réalisé sur une plage d'énergie de liaison de 0 à 1200 eV avec un pas de 1 eV. Des spectres de haute résolution "core-level" sont ensuite obtenus à partir de 15 scans réalisées avec un pas de 0,2 eV pour C(1s), O(1s), N(1s), S(2p) and Cl(2p). Les échantillons de membrane sont analysés individuellement et pour une durée maximale de 15 min. Les spectres de photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C=C du carbone C1s à 284.6 eV. Les spectres sont obtenus par soustraction de la ligne de base à partir de la méthode de Shirley (Shirley, 1972).

La déconvolution des pics élémentaires est réalisée avec le logiciel CasaXPS. Les pics sont ajustés par des fonctions Gaussienne-Lorentzienne sans application de contraintes et de sorte à maintenir une largeur à mi-hauteur constante.

L'étape de quantification consiste à compter les électrons émis par les différents constituants du matériau. Sans l'utilisation d'échantillons de référence, l'ensemble des électrons collectés est considéré comme représentant 100% des constituants de l'échantillon. Il s'agit donc d'une méthode de semi-quantification. Par ailleurs, pour tenir compte des différents phénomènes d'interaction rayonnement/matière et électron/matière, des facteurs correctifs (coefficients de Scofield, 1976) sont appliqués à ce nombre d'électrons collectés. Des pourcentages atomiques pour chacun des constituants sont obtenus à partir de la relation II.12 :

$$\%atomicX = \frac{AirePic(X)}{CoefficientScofield(X)} \cdot \frac{1}{\sum_{i=C,N,O,S,Cl} \frac{Airepic(i)}{CoefficientScofield(i)}} \quad (II.12)$$

La compensation de charge a été réalisée avec un canon à électron opérant à 2 eV.

II.6.4 Angle de contact

La mesure de l'angle de contact est une technique d'analyse utilisée pour caractériser des propriétés interfaciales d'une surface (l'énergie libre interfaciale d'adhésion et de cohésion) en contact avec un fluide. L'angle de contact correspond à l'angle formé à l'interface à un équilibre thermodynamique entre une surface solide, un fluide déposé et un fluide environnant. Cette technique est couramment utilisée pour définir l'hydrophilie ou la mouillabilité d'une surface.

Les mesures d'angle de contact de la surface d'une membrane OI et d'un film de PA pur sont réalisées avec la méthode de la bulle captive et déterminées avec un goniomètre (DGD Fast/60, GBX). Des échantillons de dimensions de 1,5 x 1 cm sont préalablement cartographiés puis immergés dans de l'eau UP dans un réservoir carré en verre. Les bulles

d'air d'un diamètre fixe sont formées à l'aide d'une vis micrométrique (précision de $\pm 2 \mu\text{m}$, Mitutoyo) et introduites dans le réservoir à travers un tuyau inox dans l'embout est préalablement nettoyé (figure II.9). Une image de la bulle en équilibre avec la surface de l'échantillon est traitée avec le logiciel Windrop ++. L'angle de contact (le cosinus de l'angle de contact en réalité) est déterminé en 5 positions cartographiées. Les valeurs de l'angle de contact (180 -la valeur mesurée) correspondent à la moyenne de 5 mesures réalisées par position. Les mesures d'angle de contact sont réalisées en trois séries indépendantes par condition de chloration, sur un coupon initialement vierge puis chloré.

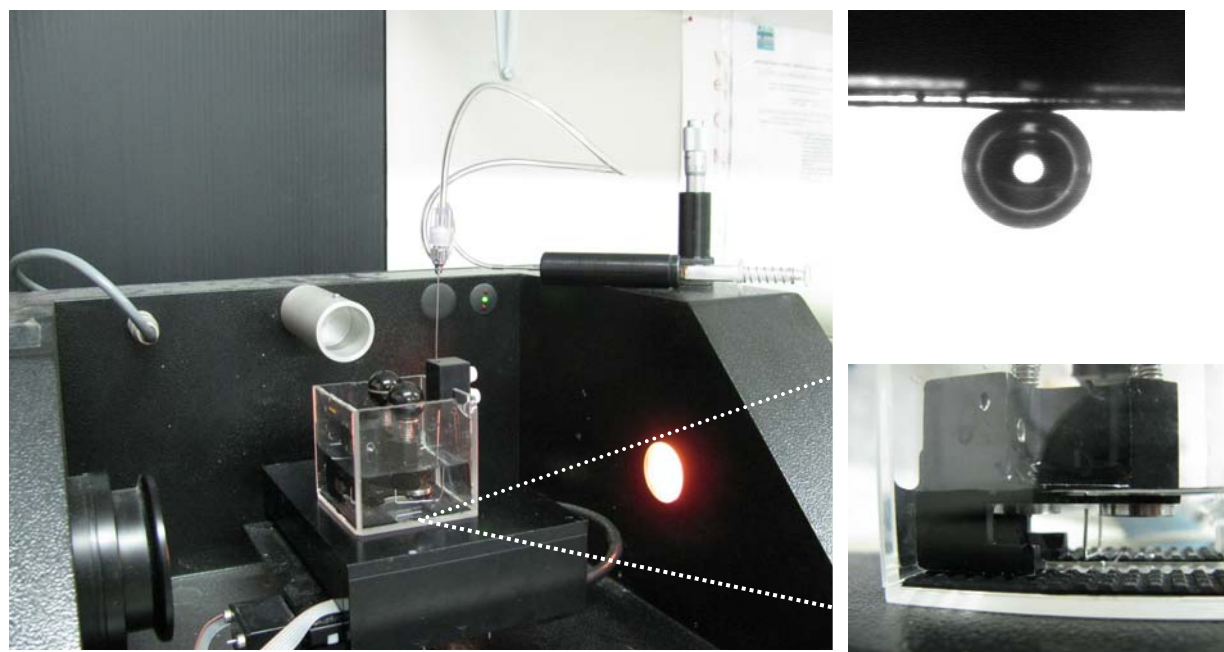


Figure II.9 Goniomètre et équipement utilisés pour les mesures d'angle de contact par la méthode de la bulle captive.

II.6.5 Profilométrie à contact

L'épaisseur et la rugosité de films de PA pur ont été déterminées à l'aide d'un profilomètre à contact (Tencor Instrument) au laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes (LAAS, Toulouse, 31). Une pointe en diamant, de $2 \mu\text{m}$ de diamètre, est utilisée pour scanner une ligne sur la surface du film avec une résolution en X de $0,2 \mu\text{m}$ et en Y de 2nm et avec une force appliquée de 1mg . Dans le cas d'un film déposé sur une lame en verre, l'épaisseur est déduite de la marche ou saut entre la lame de verre et le bord du film (figure II.10). Les mesures sont réalisées à trois positions différentes. L'influence du traitement sur la rugosité et

la morphologie du film est également étudiée. Deux séries d'analyse ont été réalisées pour des membranes initialement vierges puis exposées à du chlore actif et immergées successivement dans une solution d'eau UP et une solution aqueuse de 0,55 M NaCl afin d'évaluer le gonflement d'un film de PA.

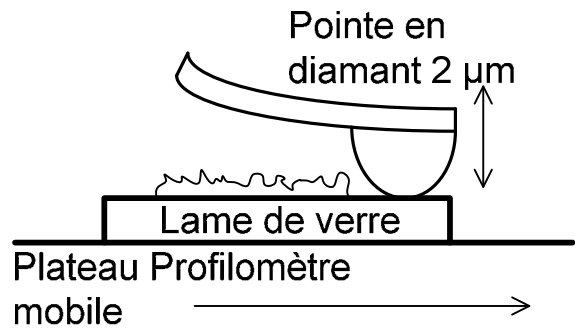
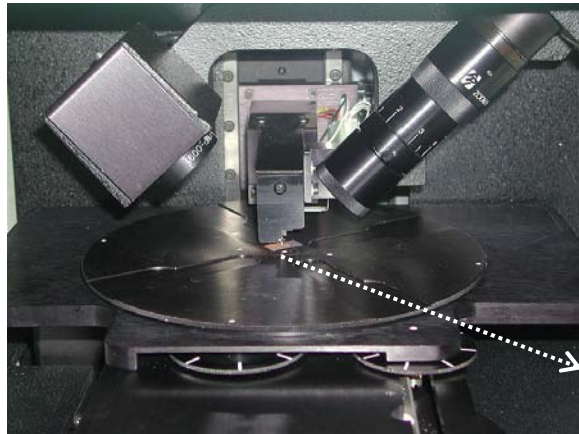


Figure II.10 Profilomètre à contact et représentation schématisant la mesure de l'épaisseur d'un film de polyamide aromatique pur supporté sur une lame de verre (pas à l'échelle).

CHAPITRE III

PERMEABILITE ET SELECTIVITE DE MEMBRANES D'OSMOSE INVERSE EN POLYAMIDE AROMATIQUE

III.1 Perméabilité et sélectivité d'une membrane vierge

Un ensemble de 33 échantillons de membrane de surface active en filtration de 140 cm² a été utilisé pour l'étude à l'échelle du laboratoire des propriétés de transfert de membranes OI. Ces échantillons ont été extraits de feuillets de membrane provenant de 2 modules 8". Chaque lot a été conservé pendant une durée maximale de 10 mois.

Ces échantillons ont systématiquement été caractérisés avant exposition à une solution de chlore actif ou solution témoin. Pour la suite, ils sont référencés comme étant des coupons de membranes initialement vierges, c'est-à-dire n'ayant pas été préalablement utilisés pour un essai en filtration ou mis en contact avec une solution autre que de l'eau ultra pure après extraction d'un module 8" (cf. méthode utilisée § II.2).

Dans cette partie les propriétés de transfert caractérisant les performances process (perméabilité à l'eau et rétention de soluté) sont évaluées pour différentes conditions opératoires, incluant notamment l'effet de la pression appliquée, de la durée de filtration, de la concentration et nature des solutés et de l'influence du pH de la solution d'alimentation. A cet effet, la démarche utilisée pour corriger ces grandeurs de transfert des effets de la polarisation de concentration est développée au paragraphe III.1.4. Une discussion sur la validité des conditions de transfert estimées au sein de la couche limite (définissant la polarisation de concentration) est proposée à travers une comparaison avec des données de la littérature sur le régime hydrodynamique établi au sein de cellules de filtration similaires. L'application pour le traitement des résultats obtenus sur ces membranes après exposition à une solution de chlore actif est également commentée.

Enfin, les propriétés de transfert de membranes vierges ont également été exprimées en termes de perméabilité à l'eau apparente A_{app} et de sélectivité $\alpha_{eau/s}$, grandeurs caractéristiques de propriétés du polyamide aromatique. Ces grandeurs ont été ainsi utilisées pour analyser la modification des propriétés de transfert de la couche active des coupons de membrane OI après exposition à du chlore actif, ces grandeurs dépendant moins de paramètres opératoires tels que la pression et la concentration du soluté (cf. équations § I.4.2).

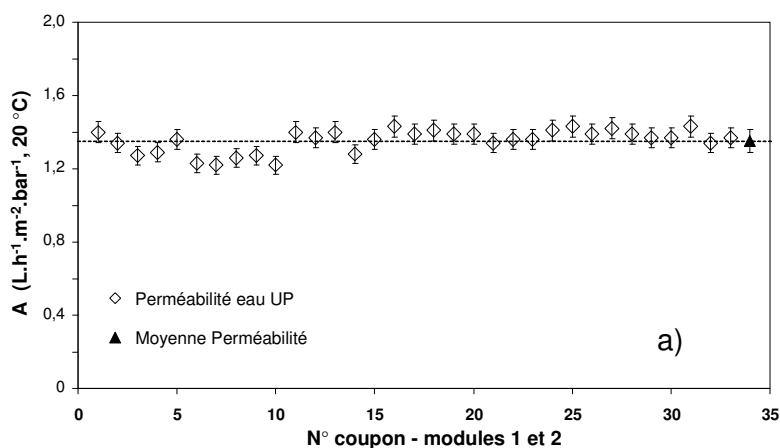
III.1.1 Propriétés de transfert moyennes des coupons de membranes OI

La perméabilité à l'eau ultra pure corrigée à 20 °C pour l'ensemble des coupons vierges est en moyenne de $1,35 \pm 0,06 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Elle est déterminée par une mesure de flux à l'eau après compactage à 55-60 bar (cf. méthode § II.5.3). L'incertitude relative maximale pour la détermination de la perméabilité à l'eau durant la filtration d'eau UP est de 4 % (cf. § II.5.5). La dispersion des valeurs de perméabilité à l'eau peut donc être considérée faible dans le cadre de ces essais.

La résistance hydraulique moyenne à 20 °C estimée est de $2,7.10^{14} \text{ m}^{-1}$, ce qui est comparable avec un ordre de grandeur de 10^{14} m^{-1} pour des membranes OI en polyamide aromatique (Hoek, 2003).

La rétention à la membrane R_m (corrigée des effets de la polarisation de concentration, cf. chapitre II) est déterminée durant la filtration de 0,55 M de NaCl dans les conditions standards de filtration (après 1 heure de filtration à un flux de perméation $J_{\text{perm},s}$ de $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 20 °C, v_t de $0,3 \text{ m.s}^{-1}$). Elle est en moyenne pour les 33 coupons utilisés de $97,6 \pm 1 \%$. La dispersion des grandeurs de transfert (A et R_m) pour ces coupons est essentiellement bornée par l'incertitude relative expérimentale (cf. figure III.1 a) et b)).

L'influence de paramètres opératoires et de manipulation des échantillons pouvant néanmoins influencer sur les mesures est discutée dans les paragraphes suivants.



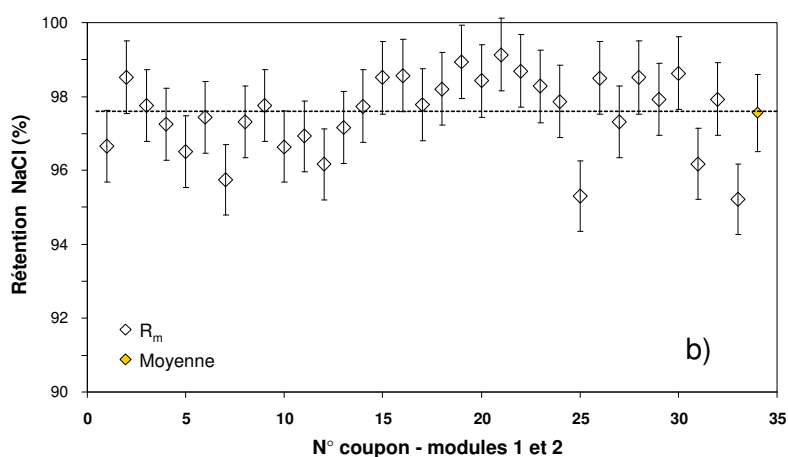


Figure III.1 a) Perméabilité à l'eau ultra pure (A) et b) rétention de NaCl (R_m) de 33 coupons extraits de 2 modules. Les grandeurs sont déterminées dans les conditions de filtration standards (cf. § II.5.3).

La figure III.1 présente également la variation de A et R_m des 33 coupons utilisés après différentes durées de conservation, identifiées par le numéro affecté à un coupon (de 1 à 15 pour les coupons du module 2 et de 16 à 33 pour ceux du module 1). Par exemple, le coupon n°15 (dernier coupon analysé du module 2) a été conservé sur la période la plus importante (~ 10 mois). La durée de conservation ne semble pas impacter la dispersion de ces grandeurs.

Aucune variation dans les valeurs de perméabilité à l'eau ultra pure et de rétention d'un coupon n'a été observée lors de 2 filtrations successives. Le coupon est retiré de la cellule et conservé une nuit dans de l'eau ultra pure entre chaque essai de filtration. Ces essais semblent proscrire une modification des grandeurs de transfert lors d'essais de filtration successifs, reproduits dans des conditions opératoires similaires (cf. § III.2.1).

Dans des conditions opératoires similaires (préparation des échantillons, pression appliquée, flux de perméation, durée de filtration), certains écarts dans les grandeurs de transfert, par exemple pour R_m entre 99,1 et 95,2 %, pourrait également refléter une hétérogénéité des propriétés de la couche active des membranes OI et/ou un endommagement causé par l'osmose inverse avec une cellule de laboratoire (non estimé formellement). Van Wagner et al., ont relevé, à partir de données recueillies dans la bibliographie, des écarts (de moins de 1 % à 8 %) dans les grandeurs de perméabilité à l'eau et de rétention pour des essais de filtration réalisés à l'échelle du laboratoire sur des membranes OI commercialisées (Van

Wagner, 2009 ; Mitrouli, 2010). Dans cette étude, les auteurs soulignent également que les grandeurs obtenues avec des coupons sont généralement inférieures à celles fournies par les fabricants. Ils mettent en évidence l'impact de la propreté de la cellule d'osmose inverse et du mode et de la durée de conservation des échantillons sur la variation de la rétention. Ils obtiennent des valeurs pour les grandeurs de transfert similaires à celles fournies par les fabricants en appliquant également une correction tenant compte des effets de la polarisation de concentration. Ils soulignent de ce fait l'importance de ce phénomène sur la détermination de grandeurs de transfert expérimentales comme la perméabilité A et R_m (cf. § III.1.4).

Par ailleurs, la rétention moyenne (corrigée des effets de la polarisation de concentration) est inférieure à la valeur indiquée par le fabricant de membranes (de 99,8 % pour NaCl, cf. tableau II.1 du Chapitre II) et déterminée lors d'essais réalisés sur un module 4" (cf. Chapitre VI) dans des conditions opératoires de filtration similaires. Comme indiqué dans l'étude de Van Wagner et al., une possible hétérogénéité des propriétés de la couche active, impactant vraisemblablement moins les propriétés de transfert de la membrane à l'échelle d'un module, pourrait expliquer cet écart.

La dispersion des valeurs de la perméabilité au soluté (B_{app}) pour les 33 coupons est fournie en annexe (cf. figure A-III-1).

Dans la figure III.2, la sélectivité eau / NaCl est tracée pour 33 coupons extraits de 2 modules en fonction de la perméabilité apparente à l'eau, calculée à partir de la perméabilité à l'eau A_s déterminée durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (cf. équation II.7). Sur une plage de variation de 10^{-4} m.s^{-1} , la sélectivité eau / NaCl varie de 1191 à 6761. L'incertitude relative pour l'estimation de la sélectivité est au maximum de 21 % (reportée sur les valeurs du module 2 dans la figure III.2). Globalement, ces variations traduisent bien la dispersion des valeurs de R_m observée sur une plage restreinte de variation de la perméabilité à l'eau ultra pure pour les 33 coupons.

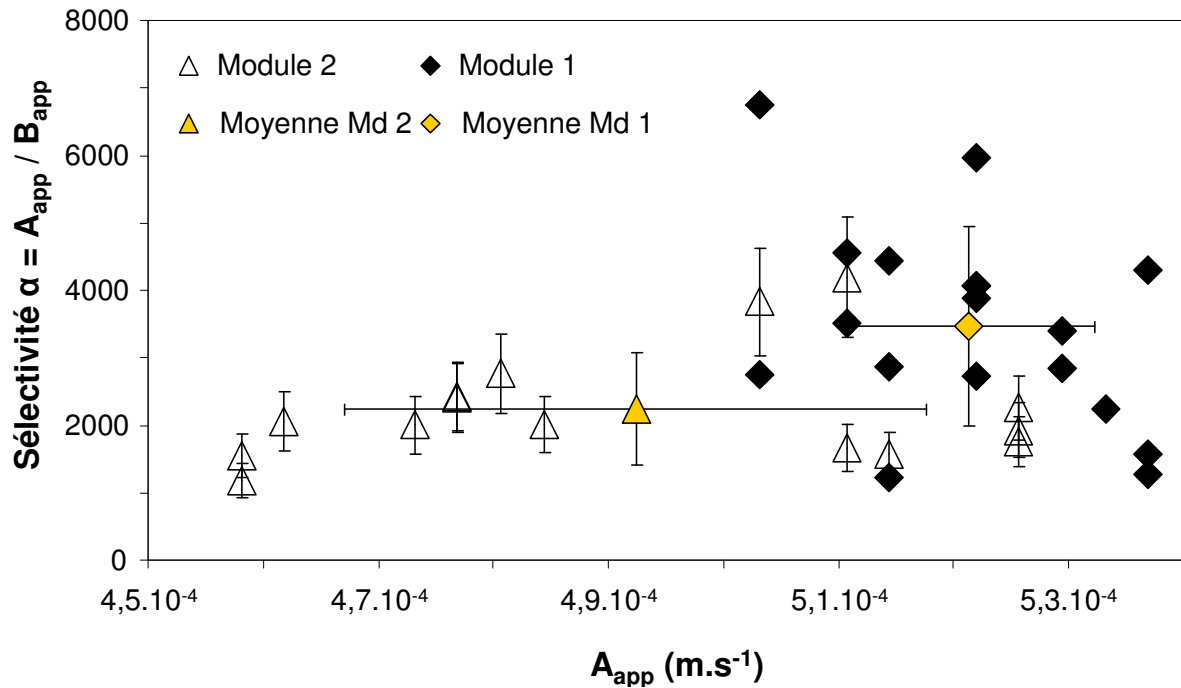


Figure III.2 Sélectivité de 33 coupons de membrane OI durant l’osmose inverse de 0,55 M NaCl en fonction de leur perméabilité apparente à l’eau.

Peu de données sur des ordres de grandeur de sélectivité et de perméabilité intrinsèque à l’eau (corrigée de l’épaisseur de la couche active) sont disponibles dans la bibliographie. Geise et al., 2010, proposent un diagramme regroupant ces deux grandeurs pour des membranes constituées de différents matériaux servant de barrière sélective. Les valeurs moyennes de sélectivité et de perméabilité intrinsèque (plages de valeur considérant une variation de l’épaisseur de la couche active de 100 à 200 nm (cf. figure II.2)) estimées dans le cadre de la thèse sont portées sur ce diagramme et comparées à la donnée présentée pour une membrane de polyamide aromatique (Figure III.3).

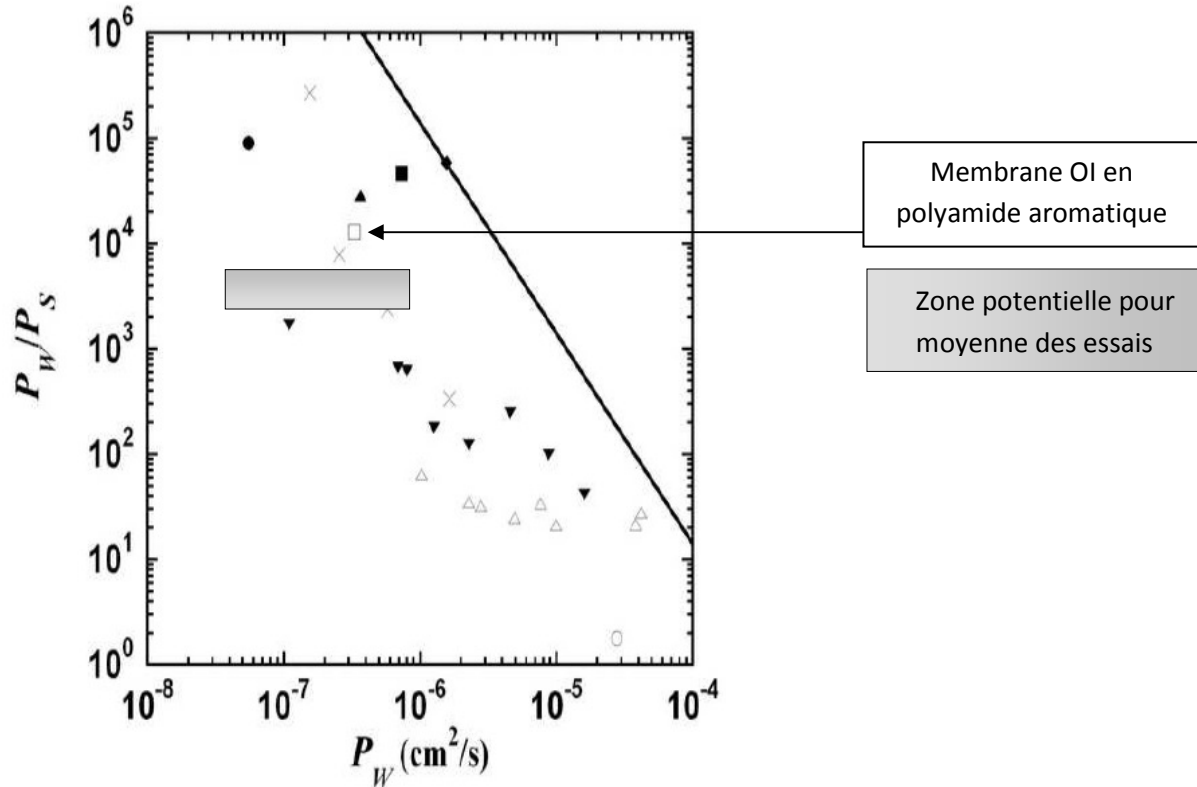


Figure III.3 Corrélation entre la sélectivité des perméabilités intrinsèques eau / NaCl et la perméabilité intrinsèque de l'eau de membranes constituées de différents matériaux servant de barrière sélective et positionnement moyen des coupons en polyamide aromatique, pour une épaisseur de polyamide aromatique entre 100 et 200 nm (*Adaptée de Geise, 2010*).

III.1.2 Influence de la durée de filtration

Dans le cadre d'essais réalisés à l'échelle du laboratoire, le protocole d'osmose inverse est établi pour une journée (cf. § II.5.3). L'influence de la durée de filtration durant le compactage à l'eau ultra pure puis de l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (flux de perméation de $31 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, $v_t = 0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) a été évaluée sur un coupon (Figure III.4).

Une quasi-stabilisation du flux de perméation est observée en moyenne après 5 heures de compactage à 55-60 bar, condition standard pour l'ensemble de la campagne d'essai. Une diminution de la perméabilité à l'eau ultrapure plus importante au cours des 2-3 premières heures de compactage a généralement été observée pour les 33 coupons testés. Sur cette période, les mesures sont réalisées à une fréquence plus importante afin de suivre la variation

de la perméabilité à l'eau. La diminution de la perméabilité à l'eau est moins élevée au-delà de cette période.

La rétention à la membrane suivie durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (conditions de référence) a augmenté de 0,2 % après 6 heures de filtration à un flux de perméation de $31 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ pour cet essai. Une stabilisation de la rétention est observée en moyenne après 1 heure de filtration pour les 33 coupons testés.

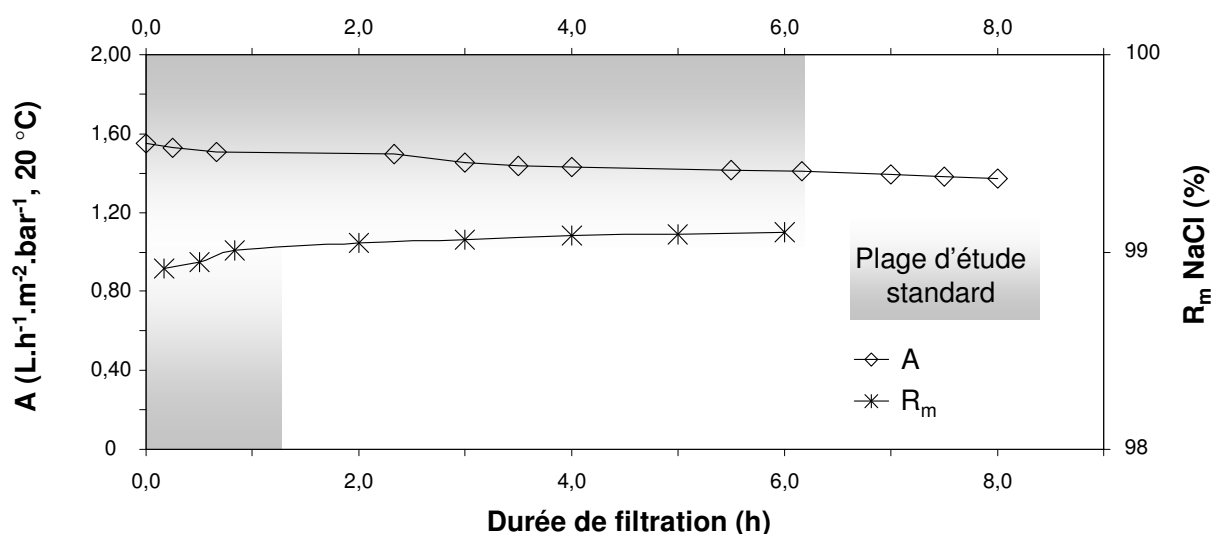


Figure III.4 Evolution avec la durée de filtration de la perméabilité à l'eau ultra pure (A) durant le compactage à 60 bar et de la rétention (R_m) durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl à $31 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (essai sur un coupon ayant une rétention initiale de 98,8 % et perméabilité à l'eau ultra pure de $1,55 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}^{-1}$, 20 °C).

Comme pour A, la valeur initiale de R_m influe sur l'évolution de cette grandeur au cours de la filtration. En effet, l'écart après 1 heure de filtration est en moyenne plus important pour des coupons ayant une rétention initiale plus faible (Figure III.5).

Ces deux figures indiquent que la structure initiale de la membrane, caractérisée ici par deux grandeurs de transfert apparentes de la couche active, peut être modifiée au cours de la filtration sous l'influence de paramètres opératoires, incluant notamment la durée de filtration. Cette modification est d'autant plus importante que la membrane est initialement perméable au soluté.

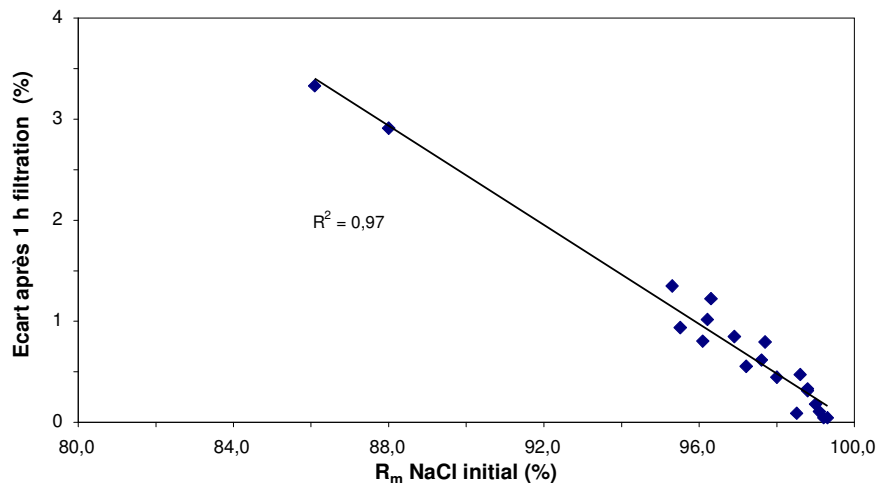


Figure III.5 Corrélation entre l'écart de la rétention (R_m) après 1 heure d'osmose inverse à 0,55 M NaCl à $31 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et la valeur initiale de la rétention.

III.1.3 Influence de la pression transmembranaire

Les membranes OI en polyamide aromatique ont été développées en vue d'une utilisation pour le dessalement, notamment en raison de la tenue de la couche active à des pressions appliquées pouvant atteindre 60 à 80 bar (Mulder, 1996; Petersen, 1993).

La figure III.6 présente l'évolution de la perméabilité à l'eau durant les séquences de compactage à 60 bar et l'osmose inverse de 0,55 M NaCl à 25 bar au cours de deux filtrations successives sur un coupon vierge.

En l'absence d'un compactage complet de la membrane (de la couche active principalement), l'ajustement de la pression motrice semble induire une variation de la perméabilité à l'eau. Au cours de la deuxième filtration, réalisée sans perméation de sel mais à des pressions motrices de l'ordre de grandeur de celles utilisées durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (filtration n°1), la perméabilité à l'eau UP augmente de 9% avec l'abaissement de la pression motrice (ici la pression transmembranaire) de 60 à 26 bar (écart de 34 bar). La perméabilité à l'eau est ensuite inchangée pour des diminutions progressives de la pression, jusqu'à 15 bar (écart de 11 bar), sur la durée de filtration considérée (de 3 heures). Lorsque la pression est à nouveau égale à la pression de compactage (60 bar), la perméabilité à l'eau UP, stabilisée sur une durée de 30 min, diminue mais reste supérieure à la valeur obtenue lors du compactage initial (variation de 5 %).

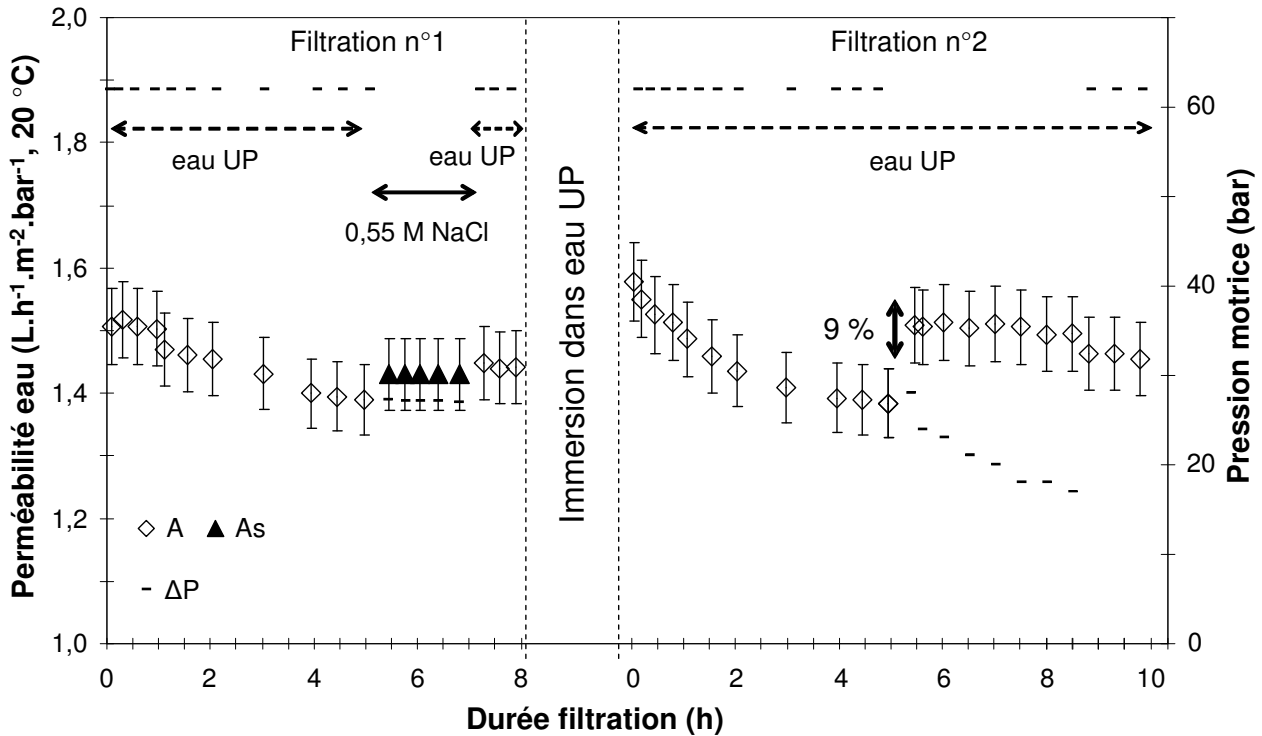


Figure III.6 Influence de la pression motrice sur la perméabilité à l'eau ultra pure (A) et la perméabilité à l'eau (A_s) durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl au cours de deux filtrations successives. La deuxième filtration est un essai témoin ne comportant pas une osmose inverse d'une solution de NaCl.

Cet écart est également observé après l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (filtration n°1), et en général pour l'ensemble des coupons utilisés. Une augmentation moyenne de la perméabilité à l'eau de 5 % avec la diminution de la pression motrice (d'une amplitude de 30 bar au minimum) définit le comportement d'une membrane OI dense initialement vierge à l'ajustement de la pression, en l'absence d'un compactage complet.

III.1.4 Influence de la polarisation de concentration et estimation des conditions hydrodynamiques

La polarisation de concentration est associée à une augmentation de la concentration d'un soluté en surface d'une membrane sélective. Elle engendre généralement une augmentation de la pression osmotique et donc une diminution du flux de perméation lorsque la pression appliquée moyenne est constante et une diminution de la rétention observée (Kesting, 1971 ; Mulder, 1996).

III.1.4.1 Perméabilité à l'eau mesurée durant l'osmose inverse d'un soluté

La figure III.7 représente l'évolution de la perméabilité à l'eau (A_s) lors de l'osmose inverse de trois sels monovalents (LiCl, NaCl et NH_4Cl) à trois concentrations molaires dans les conditions standards de filtration considérées (à $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, 20 °C , $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$). Les résultats déterminés durant l'osmose inverse de $0,1 \text{ M}$ Xylose sont présentés en complément. Ces essais ont été réalisés sur 4 coupons différents (un coupon par soluté)

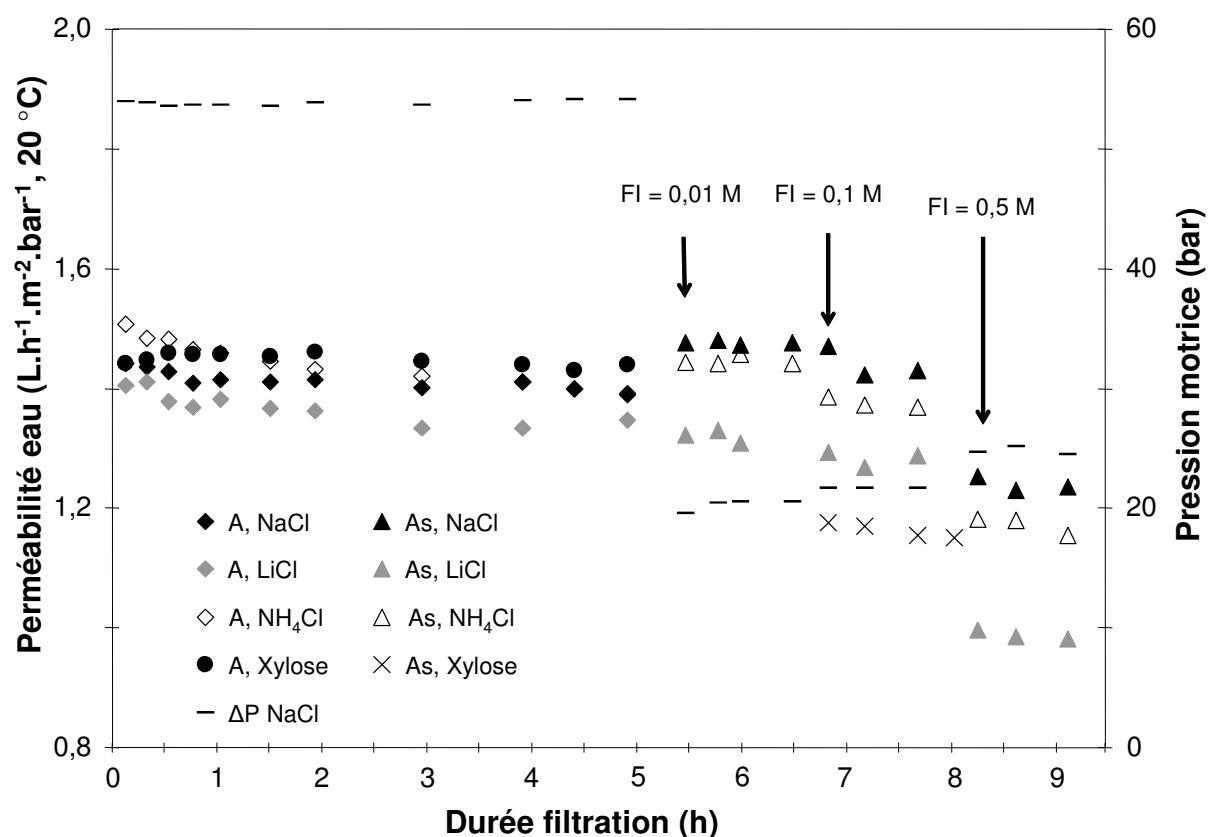


Figure III.7 Perméabilité à l'eau UP (A) et perméabilité à l'eau (A_s), non corrigée pour les effets de la polarisation de concentration, durant l'osmose inverse de LiCl, NaCl et NH_4Cl à 0,01, 0,1 et 0,5 M et du Xylose à 0,1 M dans les conditions standards de filtration (à $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, 20 °C , $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$). Le profil de pression motrice durant la filtration de NaCl figure également afin d'illustrer la variation générale de pression entre les séquences de compactage et d'osmose inverse d'une solution électrolytique.

En l'absence de correction des effets de la polarisation de concentration, la perméabilité à l'eau est impactée par la nature et par la concentration molaire du soluté.

La nature du soluté induit un écart de la perméabilité à l'eau, comme observé pour des essais réalisés dans des conditions de perméation et de circulation en surface de la membrane fixées. L'écart est plus apparent (pour les sels) avec l'augmentation de la concentration molaire.

Pour des solutés électrolytiques, l'écart de perméabilité à l'eau peut être expliqué par les effets structurant/déstabilisant d'ions en solution aqueuse, notamment à travers la modification de la viscosité relative d'une solution aqueuse (Hribar, 2002).

Les paragraphes suivants portent sur la comparaison des coefficients de transfert au sein de la couche limite de polarisation de concentration lors de l'osmose inverse de ces solutés. La démarche utilisée pour estimer les coefficients de transfert est décrite.

III.1.4.2 Coefficient de transfert expérimental au sein de la couche de polarisation de concentration

La détermination de la concentration du soluté à la surface de la membrane a été réalisée en appliquant une démarche proposée par Sutzkover et al., 2000 (cf. § II.5.2.3). Les grandeurs de transfert apparentes ont ainsi pu être corrigées pour tenir compte des effets de la polarisation de concentration.

La perméabilité à l'eau, caractéristique de propriétés structurelle et interfaciale de la couche active, est dans une première estimation considérée comme n'étant pas affectée par le transfert d'un soluté électrolytique ou neutre à travers la membrane. Cette hypothèse semble être vérifiée pour les ions monovalents et le Xylose dans la plage de concentration considérée et pour la membrane utilisée, dont le taux de passage moyen pour les sels monovalents est de 2,1 % (Childress, 2000 et 2002 ; Freger, 2000, 2003 et 2004 ; Van der Bruggen, 2002 ; Braeken, 2006 ; Hurwitz, 2010).

En revanche, les deux sels divalents utilisés $MgCl_2$ et $MgSO_4$ engendrent une augmentation de la perméabilité à l'eau, opposée à celle présentée dans la figure III.7. Ce point sera abordé plus en détail dans le paragraphe III.1.5 (cf. annexe figure A-III-2).

Le coefficient de transfert moyen de NaCl estimé est de $5,2 \pm 0,6 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. La dispersion des valeurs de coefficient de transfert est indépendante du taux de passage, et de ce fait de la concentration de soluté au sein de la membrane (cf. figure III.8). La validité du modèle utilisé pour la détermination des conditions de transfert au sein de la couche limite (variation non

significative de la perméabilité à l'eau, plus spécifiquement de la viscosité dynamique de la solution, avec le transfert de soluté) semble donc vérifiée.

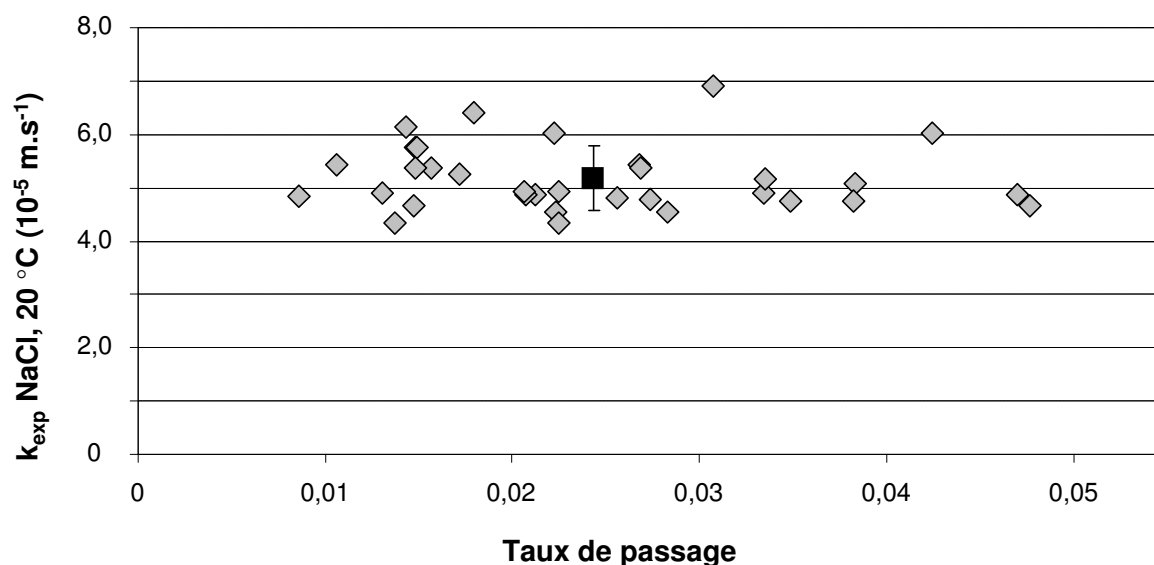


Figure III.8 Coefficient de transfert expérimental de NaCl au sein de la couche limite de polarisation de concentration (modèle du film) durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (à $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, 20 °C , $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$) de 33 coupons en fonction du taux de passage.

Le module de polarisation de concentration moyen est de $1,18 \pm 0,02$. La dispersion des modules de polarisation des concentrations sur 33 coupons est inférieure à l'incertitude relative maximale pour la détermination de ce paramètre, de 8 %. A titre d'exemple, la concentration en surface de membrane déterminée pour les 33 coupons est en moyenne de $0,635 \pm 0,014 \text{ M NaCl}$ pour une solution aqueuse de 0,55 M NaCl.

La figure III.9 présente le coefficient de transfert expérimental (cf. équation II.4) à travers la couche limite de polarisation de concentration estimé durant l'osmose inverse de LiCl, NaCl, NH_4Cl et du Xylose dans les conditions standards de perméation (à $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, 20 °C , $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$) à différentes concentrations molaires.

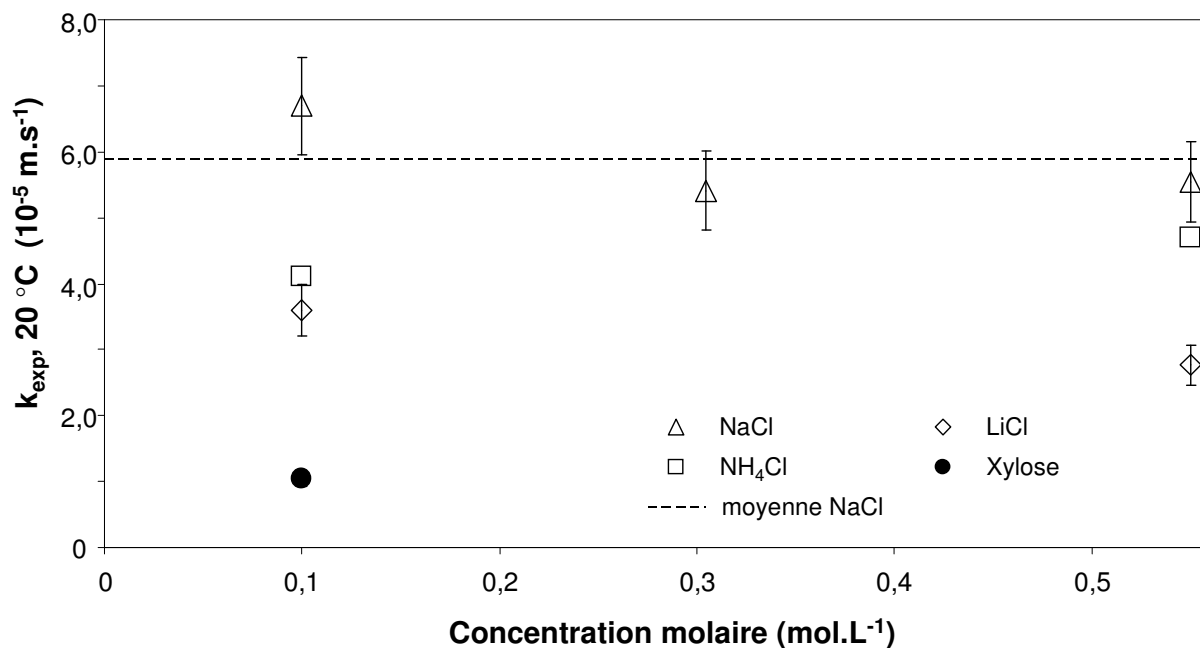


Figure III.9 Coefficient de transfert expérimental estimé durant l’osmose inverse à 31 L.h⁻¹.m⁻², 20 °C, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$ de LiCl, NaCl, NH₄Cl et du Xylose à 20 °C en fonction de la concentration molaire.

Le coefficient de transfert expérimental de LiCl ($3,2 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$) à travers la couche limite de polarisation de concentration (équation II.4) est inférieur aux coefficients de transfert expérimentaux de NaCl et NH₄Cl ($4,4 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$). Il est de $1,1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour le xylose. Par ailleurs, indépendamment de la nature du sel, le coefficient de transfert estimé ne semble pas dépendre de la concentration molaire de la solution aqueuse, à l’incertitude relative près. Ceci est en accord avec une variation moyenne de 5 % de la viscosité relative (et donc du coefficient de diffusion de Stokes) d’une solution contenant ces sels pour la plage de concentration considérée (cf. annexe figure A-III-3).

Les erreurs de mesure pouvant être plus importantes aux faibles concentrations, comme commenté pour les résultats de la figure III.7, un écart de 21 % avec la valeur moyenne du coefficient de transfert de NaCl est par exemple observé entre des concentrations de 0,1 et 0,55 M, ce qui est acceptable étant donné une incertitude relative maximale de 19 % pour l’estimation du coefficient de transfert.

III.1.4.3 Comparaison des coefficients de transfert expérimentaux et théoriques

Les coefficients de transfert présentés ci-dessus ont été estimés à partir de grandeurs expérimentales dans des conditions hydrodynamiques maîtrisées (flux de perméation et vitesse de circulation tangentielle) et pour une géométrie donnée (cellule de filtration et présence d'un espaceur). Dans la figure III.10, le coefficient de transfert de NaCl estimé expérimentalement est comparé à des valeurs de coefficients de transfert déterminées à partir de l'équation généralisée de Lévêque (corrélation de Sherwood, cf. tableau I.1). Le régime hydrodynamique est estimé laminaire dans les conditions de circulation expérimentales (Re de 200, déterminé à partir du modèle proposé par Schock et Miquel tenant compte des caractéristiques géométriques des espaceurs). Le nombre de Schmidt est déterminé à partir du coefficient de diffusion de Stokes (Robinson et Stokes, 1959). A une concentration donnée, le coefficient de transfert de NaCl expérimental se situe entre les ordres de grandeur de coefficient de transfert calculés dans le cas d'une cellule sans espaceur (triangles noir) et en présence d'un espaceur (losanges gris). Le diamètre hydraulique est le paramètre variable entre ces deux configurations. Le régime hydrodynamique au sein de la cellule de filtration et dans les conditions de circulation utilisées peut alors être défini comme laminaire non établi en raison de la présence d'un espaceur générant localement une turbulence au sein du fluide par contournement d'une maille.

Enfin, ces résultats semblent également indiquer que l'approche utilisée pour déterminer la concentration d'un soluté en surface de la membrane est validée pour les conditions expérimentales utilisées (plage de concentration, nature du soluté, flux de perméation).

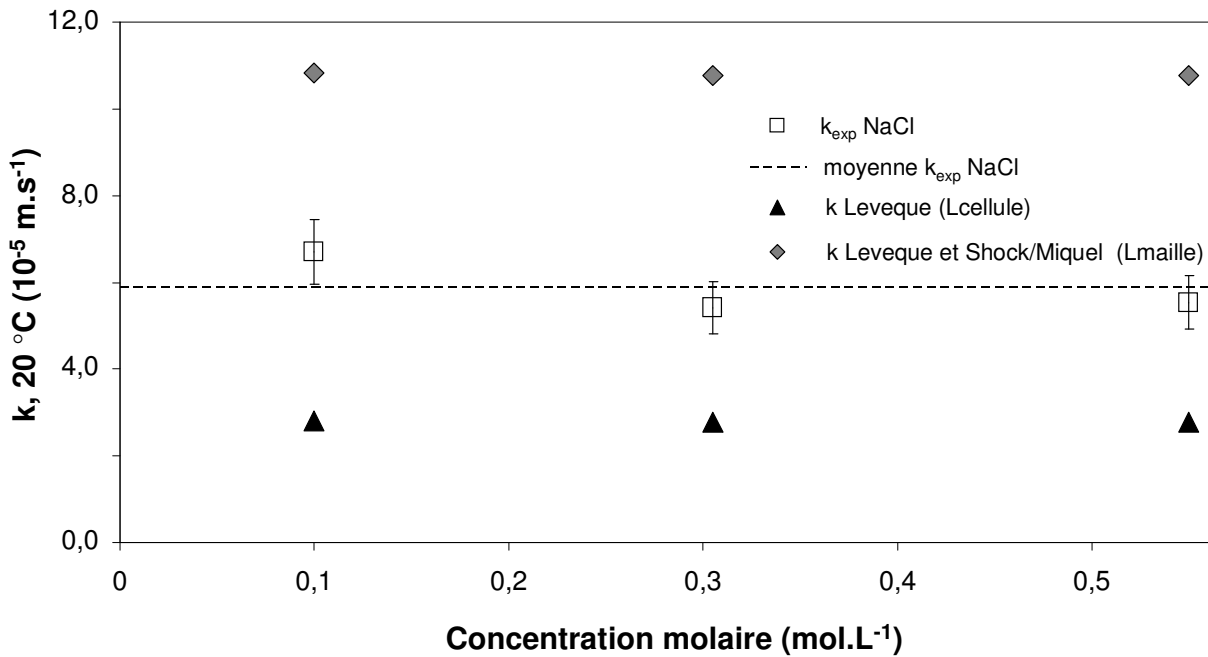


Figure III.10 Coefficients de transfert de NaCl au sein de la couche de polarisation de concentration estimés expérimentalement et calculés à partir de l'équation généralisée de Lévêque à différentes concentrations molaires au sein de la cellule de filtration en l'absence et en présence d'un espaceur prenant comme longueur caractéristique, respectivement, celle de la membrane et d'une maille de l'espaceur.

III.1.5 Perméabilité au soluté et sélectivité apparentes : influence de la nature et de la concentration du soluté

L'influence de la nature et de la concentration d'un soluté sur les perméabilités à l'eau et au soluté apparentes, corrigées des effets de la polarisation de concentration, a été étudiée. Les essais de filtration ont été réalisés dans les conditions standards définies dans les précédents paragraphes (durée de chaque séquence, régime hydrodynamique).

La perméabilité au soluté apparente est déterminée à partir de l'équation I.11. Elle est liée au flux de perméation et à la rétention à la membrane.

La sélectivité eau / soluté est également suivie. Elle est déterminée par le rapport entre A_{app} et B_{app} (cf. équation II.8).

Les variations de la perméabilité à l'eau et au soluté avec la concentration de la solution d'alimentation durant l'osmose inverse de NaCl et de LiCl suivies lors deux essais

indépendants sont présentées sur la figure III.11. Elles correspondent aux données présentées sur la figure III.7 corrigées des effets de la polarisation de concentration.

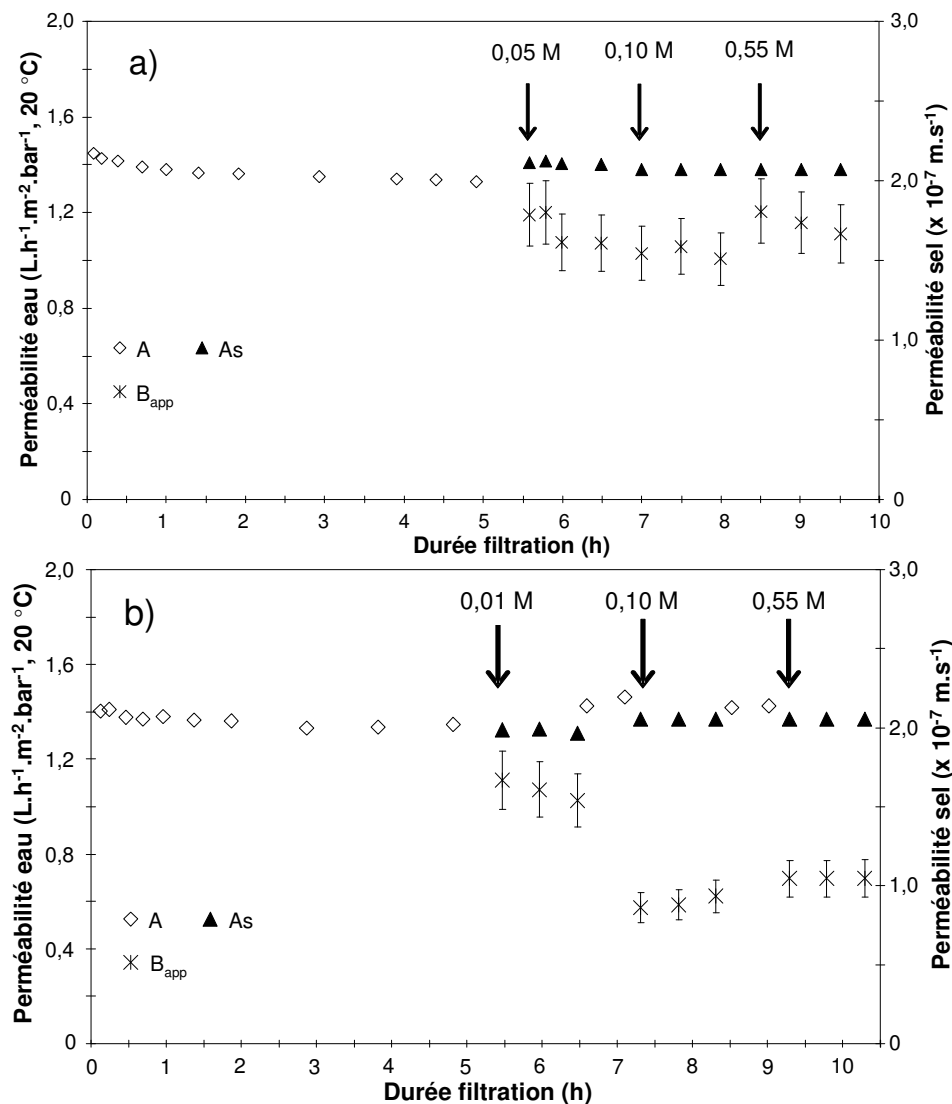


Figure III.11 Perméabilités à l'eau et au soluté lors de l'osmose inverse de a) NaCl et b) LiCl à trois concentrations dans les conditions standards de filtration ($31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, 20 °C , $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$).

Dans le cadre de ces 2 essais indépendants, la concentration a été augmentée successivement de 50 mM (pour NaCl) et de 10 mM (pour LiCl) à 100 mM puis 550 mM. Pour des conditions stables de perméation (obtenues généralement après 30 min de filtration pour chaque concentration), la perméabilité au sel augmente en moyenne de 12 % pour une augmentation de la concentration de 0,1 M à 0,55 M. Cette augmentation est également observée durant l'osmose inverse de NH_4Cl (résultats non présentés). L'incertitude relative maximale sur le

calcul de la perméabilité au soluté est de 11 %. Elle est liée principalement aux mesures de conductivité dans le perméat et au rapport entre $J_{\text{perm},s}$ et $J_{\text{perms,eau}}$ (cf. équation II.11 et § II.5.5.1), plus imprécis pour des solutions ayant des concentrations moins élevées (cf. discussion au § III.1.4). Compte-tenu de l'incertitude relative expérimentale, il peut être considéré au regard de la figure III.11 que la concentration d'un sel n'influence pas la perméabilité au soluté dans les conditions opératoires considérées.

En considérant que le transfert d'un soluté n'engendre pas de variation de A_s et de A_{app} (dédduit à partir de l'équation II.7), la sélectivité de la membrane OI peut de ce fait être également considérée comme inchangée par la concentration d'un soluté.

L'influence de la nature du soluté sur la perméabilité au soluté et la sélectivité a également été étudiée (Tableau III.1).

A cet effet, l'osmose inverse a été réalisée avec des solutions à un constituant contenant successivement NaCl à une force ionique donnée, servant ici de référence pour ces essais, puis un soluté (électrolyte ou sucre) présent à la même concentration. Une nouvelle filtration d'une solution de NaCl complète enfin cette caractérisation.

De façon analogue, la variation de la perméabilité au soluté est bornée par l'incertitude relative associée (maximale de 11 %). Dans le cas de solutions électrolytiques, la perméabilité de LiCl est supérieure à celle de NaCl (écart de 15 % confirmé par un essai à 0,55 M) et la perméabilité de NH_4Cl est inférieure à celle de NaCl (écart de 30 %).

Le transport d'eau et d'un soluté à travers une membrane dense, décrit par le modèle de transfert de solubilisation-diffusion, est la combinaison d'un partage interfacial entre la solution aqueuse et la couche active suivi d'une diffusion à travers cette couche (Kotelyanskii, 1998 ; Paul, 2004 ; Hughes, 2010 ; cf. Chapitre I). Leur contribution respective à la perméabilité au soluté (et donc à la sélectivité de la membrane) n'a pas été étudiée plus en détail dans le cadre de ces essais.

Néanmoins, il est intéressant de constater que l'écart relatif entre le coefficient de diffusion en solution des trois sels monovalents considérés et du Xylose est proche de l'écart relatif des perméabilités à ces solutés (cf. Tableau III.1). Pour un flux de perméation donné, la perméabilité au soluté varie pour les différents solutés considérés, tel que : $B_{\text{app}}(\text{NH}_4\text{Cl}) > B_{\text{app}}(\text{NaCl}) > B_{\text{app}}(\text{LiCl})$ et $B_{\text{app}}(\text{Xylose}) < B_{\text{app}}(\text{NaCl})$. Pour une concentration donnée, le coefficient de diffusion en solution de ces solutés varie selon l'ordre suivant (cf. résultats de coefficient de diffusion pour ces solutés en annexe, figure A-III-4) : $D(\text{NH}_4\text{Cl}) > D(\text{NaCl}) >$

D (LiCl) pour les électrolytes (Robinson et Stokes, 1959) et D (Xylose) est comparativement d'un ordre de grandeur inférieur (Ueadaira, 1969). En considérant que l'écart entre les coefficients de diffusion en solution est conservé pour les coefficients de diffusion moyens à travers la membrane hydratée de ces solutés, généralement d'un ordre de grandeur inférieur (Hughes, 2010), les résultats figurant dans le tableau III.1 semblent expliquer les différences de valeurs de B_{app} pour les solutés utilisés.

Cette corrélation est dans une première approximation valable pour des solutés n'induisant pas de modification de propriétés interfaciales de la couche active. Ceci est vérifié pour les solutés considérés (sels monovalent et le xylose), comme conforté par des mesures de cinétique de sorption (Van den Bruggen, 2002 ; Braeken, 2006) et d'énergies libres interfaciales (Jin, 2009 ; Hurwitz, 2010).

Tableau III.1 Perméabilité de la membrane pour différents solutés et corrélation avec leur coefficient de diffusion en solution.

Soluté (M)	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
	NaCl (0,1 M)	LiCl (0,1 M)	NaCl (0,1 M)	NH ₄ Cl (0,1 M)	NaCl (0,145 M)	Xylose (0,1 M)
Flux de perméation, $J_{perm,s}$ (L.h ⁻¹ .m ⁻² , 20 °C)	31,0	31,5	31,1	31,1	32,9	30,7
Perméabilité soluté, B_{app} (x 10 ⁷ m.s ⁻¹)	1,60	1,37	1,40	1,82	1,38	0,550
Ecart Perméabilité soluté*	-14 %		+30 %		-60 %	
Ecart coefficient diffusion en solution*	-15 %		+24 %		-50 %	

* Ecart sont calculés par rapport aux valeurs obtenues en présence de NaCl. Les coefficients de diffusion sont données à 0,1 M (Robinson et Stokes, 1959 ; Headaira, 1969).

Des sels divalents (MgCl_2 et MgSO_4 dans le cadre de cette étude) induisent une variation plus marquée des propriétés de transfert. La perméabilité à l'eau, non corrigée des effets de la polarisation de concentration est multipliée par 2 en présence de 0,4 M MgCl_2 . Globalement, elle augmente avec l'augmentation de la concentration de ces sels, sur la plage de concentration de 0,008 M à 0,4 M. La perméabilité au soluté, également non corrigée, diminue de 40 % en moyenne de 0,05 à 0,3 M. L'adsorption de contre-ions en surface de la membrane (plus significative en présence de cations divalents) est couramment considérée pour expliquer les variations importantes de perméabilité décrits précédemment au sein de membranes NF (Schaep, 2001 ; Bason, 2010 ; Hurwitz, 2010).

III.1.6 Influence du pH de la solution d'alimentation

La membrane OI peut être opérée (sur de longues durées) dans une plage de pH de 2 à 11 sans risque d'endommagement des matériaux constitutifs (cf. recommandations du fabricant dans tableau II.1). Cadotte et al., 1980 ont observé une variation de la rétention de membranes OI en polyamide aromatique avec le pH de la solution d'alimentation et ont également mis en évidence la nature réversible de ces changements.

Le flux de perméation et la rétention de la membrane, corrigée des effets de polarisation de concentration, ont été mesurés à différents pH de la solution d'alimentation lors de deux essais indépendants (Figure III.12) sur une plage de variation de pH 4 à 10.

Lors de chaque essai le pH de la solution d'alimentation (initialement de 6) a été ajusté par ajout de soude à 1 M ou d'acide chlorhydrique à 37 v/v % dans l'ordre indiqué par le numéro figurant près de chaque valeur sur la figure III.12. Les grandeurs de transfert ont été mesurées 10 min après ajustement du pH. La pression appliquée a été maintenue constante au cours de ces essais. Par ailleurs, le passage des ions hydroniums a été suivi par mesure du pH dans le perméat. Il est systématiquement supérieur ou égal au pH de la solution d'alimentation. Ces ions interfèrent vraisemblablement peu avec les mesures de rétention des ions par conductivité. Ceci est conforté par un écart en moyenne de 0,3 % entre des valeurs de rétention déterminées par conductivité et déduites par analyse en chromatographie des ions chlorure.

Sur deux essais indépendants, le flux de perméation et la rétention augmentent, respectivement de 10 % et de 0,61 % avec une augmentation de pH 4 à 6, indépendamment de

la valeur de la rétention de la membrane dans les conditions standards de filtration ($\text{pH } 7 \pm 1$, $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$). Ces deux grandeurs sont inchangées entre $\text{pH } 6$ et 10 .

Van Wagner et al., ont observé que la variation pH n'influe pas sur le flux de perméation mais entraîne une variation de la rétention observée.

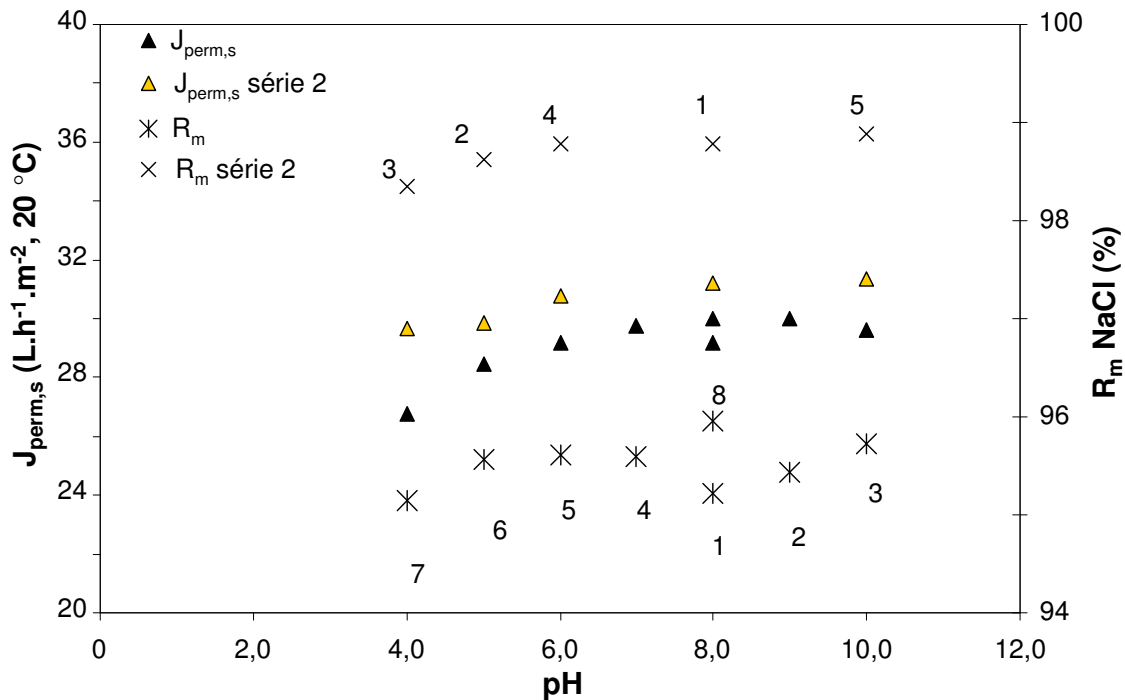


Figure III.12 Flux de perméation à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et rétention d'une membrane OI en fonction du pH de la solution d'alimentation (la pression appliquée est maintenue constante pour chaque essai).

Conclusion

Les grandeurs de transfert de membranes denses OI initialement vierges ont été évaluées en condition de filtration. Ces membranes sont caractérisées par une sélectivité élevée (en moyenne de 3000) et par une résistance hydraulique de l'ordre de 10^{14} m^{-1} , caractéristiques de membranes OI en polyamide aromatique. Une dispersion de grandeurs de transfert (de 4 % pour la rétention), observée avec la durée de conservation sur un ensemble de 33 coupons testés (avant exposition à une solution de chlore actif), est vraisemblablement liée à une variabilité des propriétés intrinsèques du matériau constituant la couche active des membranes utilisées.

La perméabilité à l'eau et la rétention observée (couramment utilisées pour évaluer les performances process), ont été corrigées des effets de la polarisation de concentration à partir d'une démarche proposée par Sutzkover et al. 2000 : la perméabilité à l'eau est dans une première approximation supposée non affectée par la composition de la solution à filtrer, comme observé pour les essais réalisés avec les solutions aqueuses comportant des sels monovalents ou du Xylose. Les paramètres de transfert à travers la couche limite de polarisation de concentration (coefficient de transfert et module de concentration) ont ainsi été définis pour des conditions de perméation et hydrodynamiques standards (pH 7 ± 1 , $31 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$, espaceur de 1,6 mm), reproduits durant la filtration des membranes OI exposées à une solution de chlore actif (cf. section III.2).

Dans ces conditions de filtration, la perméabilité à l'eau est influencée par la pression motrice en l'absence d'un compactage complet de la membrane, généralement non atteint dans les durées de filtration considérées (5 heures de compactage). Une augmentation de 5 % est déterminée en moyenne avec l'abaissement de la pression après compactage. La perméabilité au soluté et la sélectivité eau / soluté de la membrane semblent être influencées de manière appréciable par le coefficient de diffusion du solvant et du soluté à travers la membrane dense. Pour appuyer cette observation, la perméabilité moyenne de la membrane vierge pour chaque soluté est tracée en fonction du coefficient de diffusion en solution du soluté (figure III.13). Indépendamment de la nature du soluté (neutre ou électrolyte), la perméabilité de la membrane vierge pour le soluté semble être corrélée au coefficient de diffusion du soluté en solution, démontrant l'importance du mécanisme de diffusion et de la fraction de volumes libres de la couche active sur le transfert sélectif à travers une membrane OI. De plus, l'alignement des points pour le xylose et les trois sels monovalents (figure III.13) suggère que la charge ou polarité des solutés ne joue pas un rôle majeur sur leur transfert à travers cette membrane OI.

Par extrapolation de la droite reliant B_{app} à D , il est possible de montrer, pour la membrane considérée et dans les conditions opératoires appliquées, qu'une rétention totale stérique est attendue pour des solutés ayant un coefficient de diffusion en solution inférieur à $0,42 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (abscisse à l'origine). D'un point de vue stérique, des solutés (n'induisant pas de variation de propriétés interfaciales de la couche active) ayant un rayon de Stokes supérieur à 0,58 nm devraient être intégralement retenus par la membrane OI utilisée. Ceci est cohérent avec une distribution bimodale du rayon de volumes libres (représentés par une géométrie

sphérique) de 0,2 et 0,4 nm déterminée par la spectroscopie d'annihilation des *ortho*-positroniums au sein d'une couche active similaire, la FT-30 (Kim, 2005). Un rayon de 0,2 nm a été déterminé pour la membrane OI considérée par analyse avec cette approche (résultats PAS obtenus en 2009 par l'équipe de K.L. Tung, Taiwan).

A titre d'exemple, le xylose est caractérisé par un rayon hydraulique de 0,345 nm (Braeken, 2005) et un rayon de stokes de 0,33 nm. La rétention R_m du xylose par cette membrane est de 99,4 %.

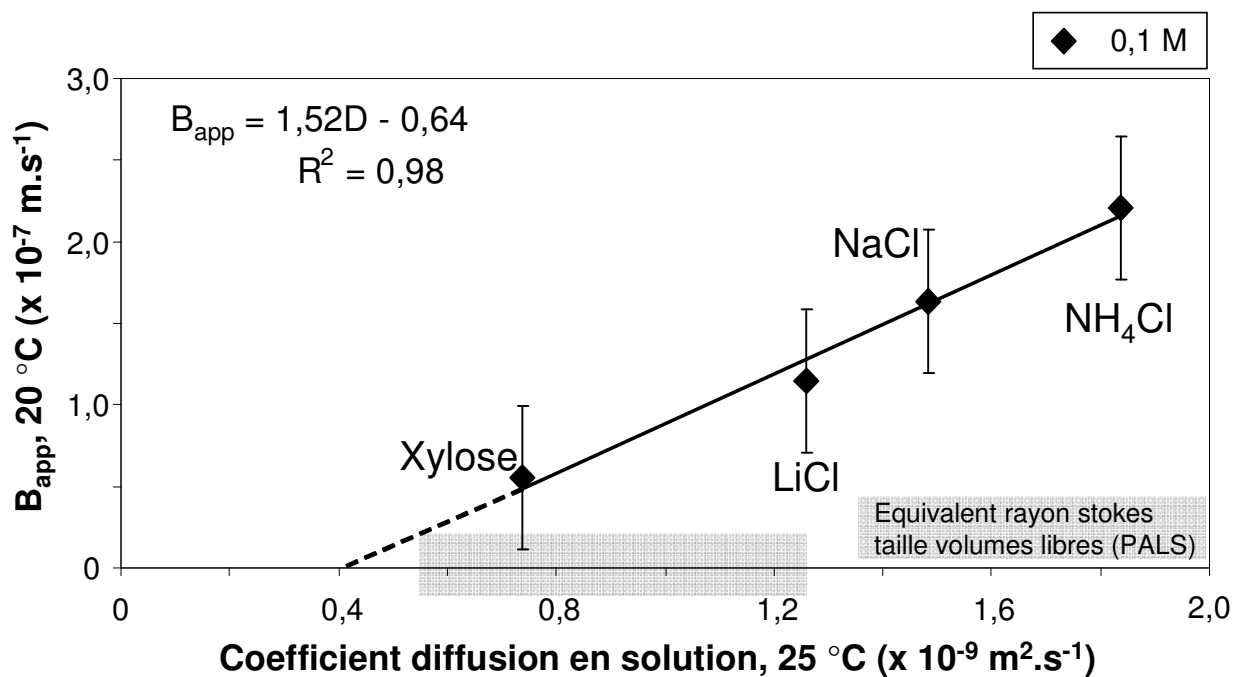


Figure III.13 Perméabilité d'une membrane vierge pour le Xylose, LiCl, NaCl et NH₄Cl en fonction de leur coefficient de diffusion en solution. Valeurs moyennes déterminées pour une concentration de 0,1 M et un flux de permation de $31 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 20 °C.

III.2 Perméabilité et sélectivité d'une membrane vieillie

La rigidité (ou stabilité structurelle) du réseau des chaînes du polyamide aromatique, résultant de la réticulation des chaînes et d'un ensemble d'interactions par liaisons non covalentes intra et intermoléculaires (Halary, 2006), semble conférer aux membranes OI utilisées leur sélectivité (cf. Chapitre I, Kwak, 1999 ; Huang, 2004 ; Kim, 2005 ; Geise, 2010). Ce point est abordé plus en détail dans cette section et dans le Chapitre V, notamment dans une perspective d'analyser l'impact du vieillissement chimique par exposition à du chlore actif sur les propriétés de transfert et mobilité de chaîne de membranes OI en polyamide aromatique.

III.2.1 Essais témoins en filtration

Des essais témoins en filtration reproduisant le protocole de caractérisation (filtration et immersion) utilisé pour l'étude du vieillissement chimique par exposition à du chlore actif (cf. § II.5.3) ont été réalisés périodiquement au cours de la durée de conservation des membranes. La figure III.14 présente les grandeurs de transfert corrigées (perméabilité à l'eau et perméabilité au soluté) déterminées au cours de deux filtrations successives, réalisées dans les conditions standards (cf. section III.1). Pour chaque série d'essai (à t_0 , $t_0 + 3$ mois et $t_0 + 9$ mois) la membrane a été immergée dans un bain d'eau UP à température ambiante entre chaque filtration selon le protocole de mise en contact des membranes avec les solutions de chlore actif (cf. § II.4.2.3).

La perméabilité à l'eau et au soluté sont inchangées au cours de 2 filtrations successives, indépendamment de leur durée de conservation (cf. § III.1.1). En l'absence d'une exposition à une solution de chlore actif, les propriétés de transfert de membranes ne semblent pas être altérées par les protocoles de filtration et d'immersion appliqués.

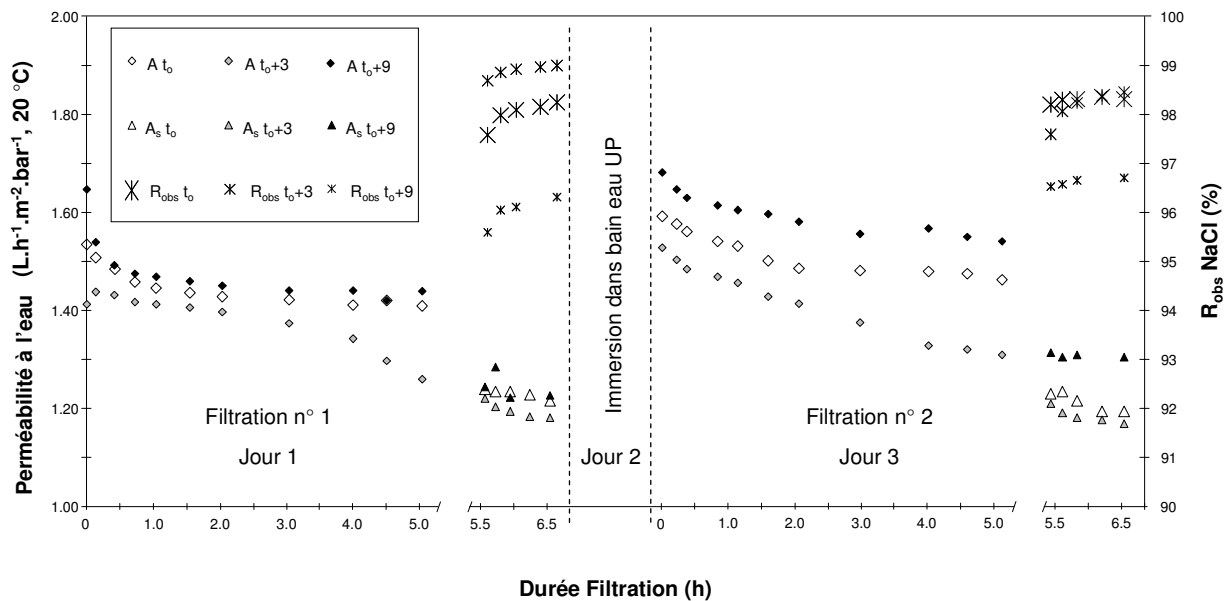


Figure III.14 Perméabilité à l'eau UP et perméabilité du soluté durant le compactage à l'eau UP et l'osmose inverse de 0,55 M NaCl ($\text{pH } 7 \pm 1$, $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$) au cours de 2 filtrations successives. Série de trois essais témoins réalisés à t_0 , $t_0 + 3$ mois et $t_0 + 9$ mois durant la campagne de caractérisation en filtration de membranes exposées à du chlore actif.

III.2.2 Evolutions principales des propriétés de transfert de membranes chlorées

La figure III.15 illustre les transformations principales des propriétés de transfert d'une membrane OI en polyamide aromatique (perméabilité à l'eau et au soluté) induites par exposition en statique à une solution de chlore actif, dans ce cas à 4000 h.mg.L^{-1} , $\text{pH } 6,9$, conditions sévères dans le cadre de cette étude (supérieur d'un facteur 1000 à la dose limite recommandée par le fabricant).

Dans un premier temps, la nature et l'amplitude des transformations induites par le vieillissement au chlore sont commentées qualitativement.

A travers cet exemple, 4 transformations principales induites par l'exposition au chlore ont été identifiées. Elles concernent :

- la valeur de perméabilité à l'eau UP stabilisée (1 sur la figure III.15)
- la durée de filtration nécessaire pour stabiliser la perméabilité à l'eau UP (sur une durée de 30 min) (2)

- la perméabilité au soluté stabilisée (B_{app}) et la perméabilité à l'eau (A_s), durant l'osmose inverse d'un électrolyte ou sucre ($pH 7 \pm 1$, $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$) (3)

- l'instabilité de la perméabilité à l'eau (A_s) sur la durée de filtration considérée (4)

La sensibilité de la surface de la membrane à la pression appliquée, évaluée à partir de la valeur de la perméabilité à l'eau UP et de la durée de filtration nécessaire pour obtenir une stabilisation (et non un compacte complet comme défini au § II.5.3.1), caractérise la rigidité du matériau constituant la couche active. Elle peut être significative après immersion dans du chlore actif selon la dose d'exposition. La variation de la perméabilité à l'eau, durant la filtration d'eau UP seule, résultant de l'exposition de la membrane OI à du chlore est discutée en détail dans le paragraphe III.2.3.

Une augmentation de la perméabilité à l'eau (A_s) est observée durant la perméation d'un soluté. Elle est continue sur la durée de filtration considérée dans cette étude. L'influence de la nature et de la concentration du soluté perméant à travers une membrane vieillie sur l'augmentation de A_s est discutée dans le paragraphe III.2.5. Il est mis en évidence que le transfert d'un sel contribue principalement à cette transformation.

L'osmose inverse d'une solution électrolytique induit une augmentation permanente de la perméabilité à l'eau, confirmée par une mesure de A réalisée consécutivement à la pression de compactage en présence d'eau UP (1' sur la figure III.15). Cette dynamique est continue dès lors qu'un électrolyte transfère à travers une membrane vieillie, comme observé au cours d'un 2^{ème} essai en filtration réalisé dans les mêmes conditions (concentration, flux de perméation).

Pour un flux de perméation donné, la perméabilité (B_{app}) de la membrane OI pour le soluté augmente après exposition à une solution de chlore actif (l'amplitude variant selon les conditions d'exposition). Contrairement à la grandeur de transfert couplée (A_s), une stabilisation de la perméabilité au soluté est obtenue, confortant l'absence de perte d'intégrité des membranes dans les conditions d'exposition au chlore actif considérées.

Néanmoins, une diminution de B_{app} est observée initialement. Cette dynamique est vraisemblablement associée à un équilibrage progressif de la concentration du soluté dans le

perméat, le flux de perméation étant par ailleurs maintenu constant. La dynamique est inhérente à la démarche expérimentale appliquée (cf. § II.5.3.2).

En effet, la stabilisation avec la durée de filtration résulte d'un équilibre entre la dynamique d'augmentation de A_s (4 sur la figure III.15) et de l'ajustement initial du flux de perméation. Elle est plus marquée pour une membrane chlorée en raison de l'augmentation de A_s générée par le transfert d'un électrolyte.

A la lumière des 4 transformations principales des propriétés de transfert d'une membrane vieillie présentées précédemment, une description détaillée sur l'influence des conditions d'exposition au chlore et de fonctionnement en filtration (concentration et nature du soluté, pression motrice) sur l'évolution de la perméabilité de l'eau et de la sélectivité d'une membrane vieillie est donnée dans les paragraphes III.2.3, III.2.4 et III.2.5.

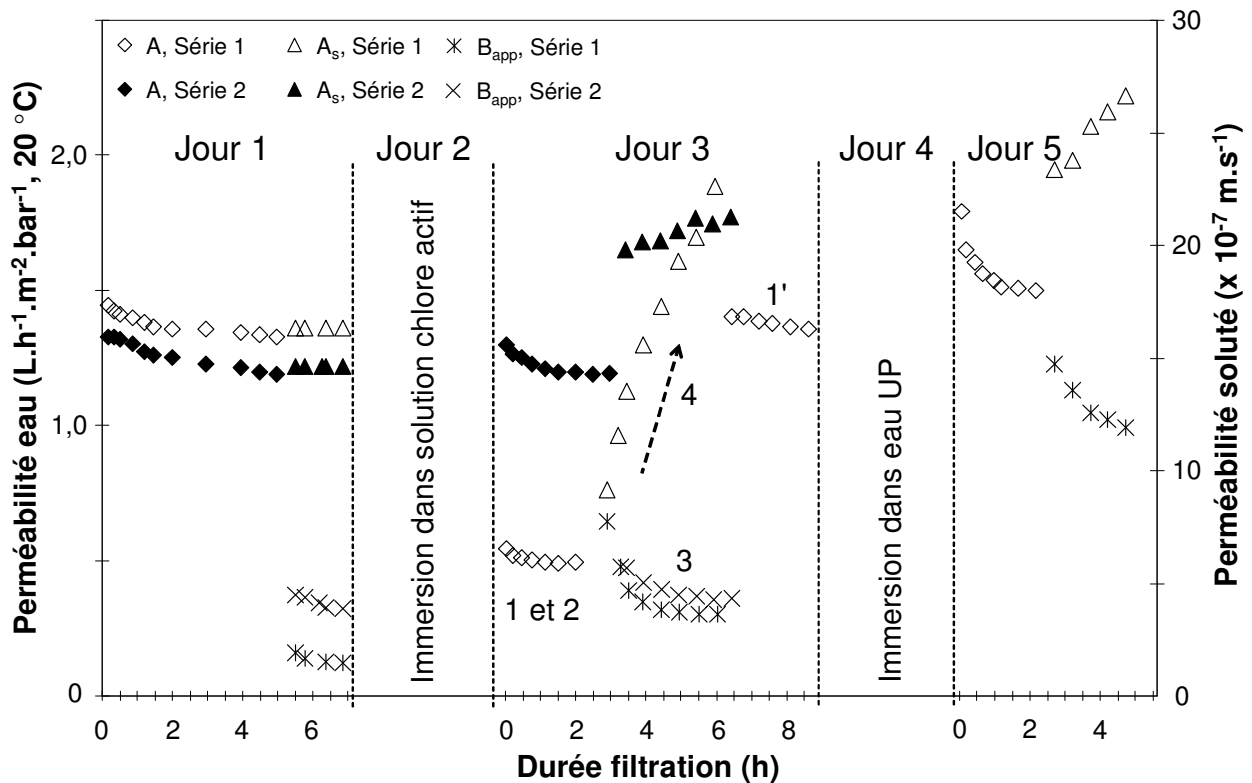


Figure III.15 Perméabilité à l'eau et au soluté au cours du compactage et durant l'osmose inverse à 0,55 M NaCl d'une membrane OI en polyamide aromatique avant et après exposition par immersion à une solution de chlore actif (Série 1 : 4000 ppm.h, pH 6,9 ; Série 2 : 1000 ppm.h, pH 8,0). Suivi de l'augmentation de la perméabilité à l'eau d'une membrane vieillie sur deux essais consécutifs de filtration (jours 3 et 5).

III.2.3 Rigidité d'une membrane vieillie : suivi de la sensibilité à la pression appliquée

La perméabilité à l'eau caractérise un état structural (stabilité conformationnelle) et des propriétés interfaciales, telles que l'hydrophilie, propres à la structure chimique de la couche active. L'incorporation du chlore au sein du polyamide aromatique, résultant d'un mécanisme de substitution électrophile dit de réarrangement Orton présenté dans le chapitre 1, induit des modifications des propriétés de la couche active (cf. chapitres IV et V).

Le paragraphe commente la variation de la perméabilité à l'eau d'une membrane résultant de ces modifications. La perméabilité à l'eau (A) est déterminée durant l'osmose inverse d'eau UP en amont de l'osmose inverse d'une solution de sel ou de sucre.

L'influence de la concentration et du pH de la solution de chlore actif sur la perméabilité à l'eau d'une membrane vieillie est présentée sur la figure III.16. La variation de la perméabilité à l'eau a été étudiée à des concentrations de 40, 100, 400, 700, 1000, 2500 et 4000 ppm de chlore actif aux pH 6,9 et 8,0, pH représentatifs de conditions d'exposition potentielle dans des usines de dessalement (cf. § II.4.2.2). Des essais réalisés à une concentration de 4000 ppm à pH 5,0 et 12 sont également portés sur le graphique, en complément. Le temps de contact est de 1 h pour tous ces essais.

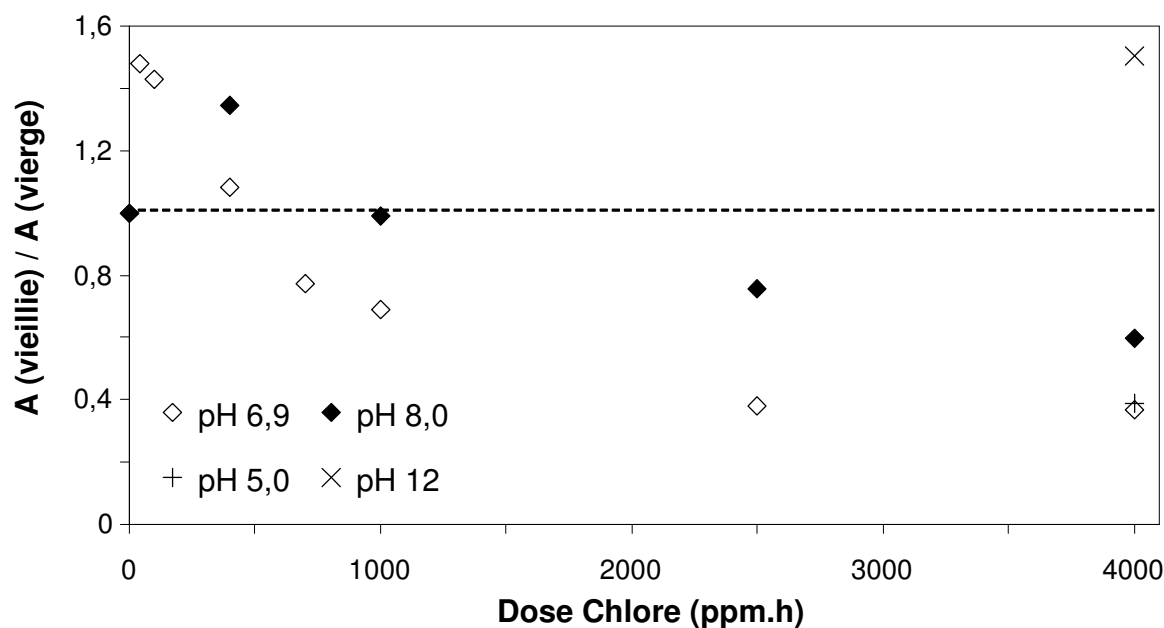


Figure III.16 Perméabilité à l'eau UP relative d'une membrane en fonction de la dose d'une solution de chlore actif préparée à pH 5,0, 6,9, 8,0 ou 12.

Deux zones de variation de A sont observées. Pour des doses de chlore actif inférieures à 400 ppm.h et indépendamment du pH de la solution, la perméabilité à l'eau stabilisée d'une membrane chlorée est supérieure à celle d'une membrane vierge. Pour des doses de chlore actif supérieures à 400 ppm.h, la perméabilité à l'eau diminue avec l'augmentation de la dose. La diminution est de 9 % à 700 ppm.h. Elle peut atteindre 64 % après exposition à une dose de 4000 ppm.h de chlore actif à pH 6,9 et pH 5,0.

Par ailleurs, le temps de filtration nécessaire pour atteindre une valeur de A stabilisée diminue également avec l'augmentation de la dose de chlore actif. Il est inchangé pour des membranes exposées à des doses inférieures à 400 ppm.h (de 5 h) et diminue à 4-2 h pour une exposition supérieure à 400 ppm.h. La stabilisation est instantanée pour une exposition à 4000 ppm.h de chlore actif à pH 5,0, 6,9 et pH 8,0 (cf. résultats en annexe, figure A-III-5).

Comme énoncé dans le paragraphe III.2.2, une sensibilité accrue à la pression appliquée semble être la conséquence principale de la chloration pour des doses d'exposition au chlore actif supérieures à 400 ppm.h.

L'augmentation de la perméabilité à l'eau, pour des expositions inférieures à 400 ppm.h, est réalisée sans changement apparent de la sensibilité de la membrane à la pression (perméabilité relative > 1 et temps de filtration nécessaire pour atteindre la stabilité inchangé). Des études se sont intéressées aux propriétés interfaciales de membranes OI en polyamide aromatique chlorée. Elles associent l'augmentation de la perméabilité à l'eau à une diminution du caractère hydrophobe de la surface de ces membranes pour des doses d'exposition de 2000 ppm.h de chlore actif à pH 4 (Kwon, 2006 ; Simon, 2009). D'autres études ont montré à l'inverse, à partir de mesures de sorption d'eau sur des échantillons comportant 1 ou 2 atomes de chlore par unité répétitive, que le polyamide aromatique devient plus hydrophobe en présence de chlore (Soice, 2003 ; Serna, 2007).

Une discussion sur l'identification d'un ou plusieurs mécanismes de vieillissement de la surface de la membrane résultant de l'incorporation de chlore est proposée dans le chapitre IV (portant sur l'analyse du polyamide aromatique) et dans le chapitre V, également alimenté par les résultats issus de l'osmose inverse de solutions aqueuses (cf. § III.2.4 et III.2.5).

De plus, pour une concentration de chlore actif donnée, la perméabilité à l'eau est plus sévèrement modifiée lorsque le pH de la solution est acide, soit dans le cadre de ces essais lorsque la fraction de l'espèce acide hypochloreux (HOCl) est prédominante. Ces résultats sont en accord avec le mécanisme de réaction (réarrangement Orton) étudié sur des molécules de polyamide aromatique modèles (Glater, 1985 ; Soice, 2003 ; cf. Chapitre I) et avec des résultats obtenus sur d'autres membranes OI commercialisées (Koo, 2006 ; Kwon, 2006).

La perméabilité à l'eau relative est portée en fonction de la dose de HOCl, convertie de la dose de chlore actif pour les 4 pH considérés (figure III.17).

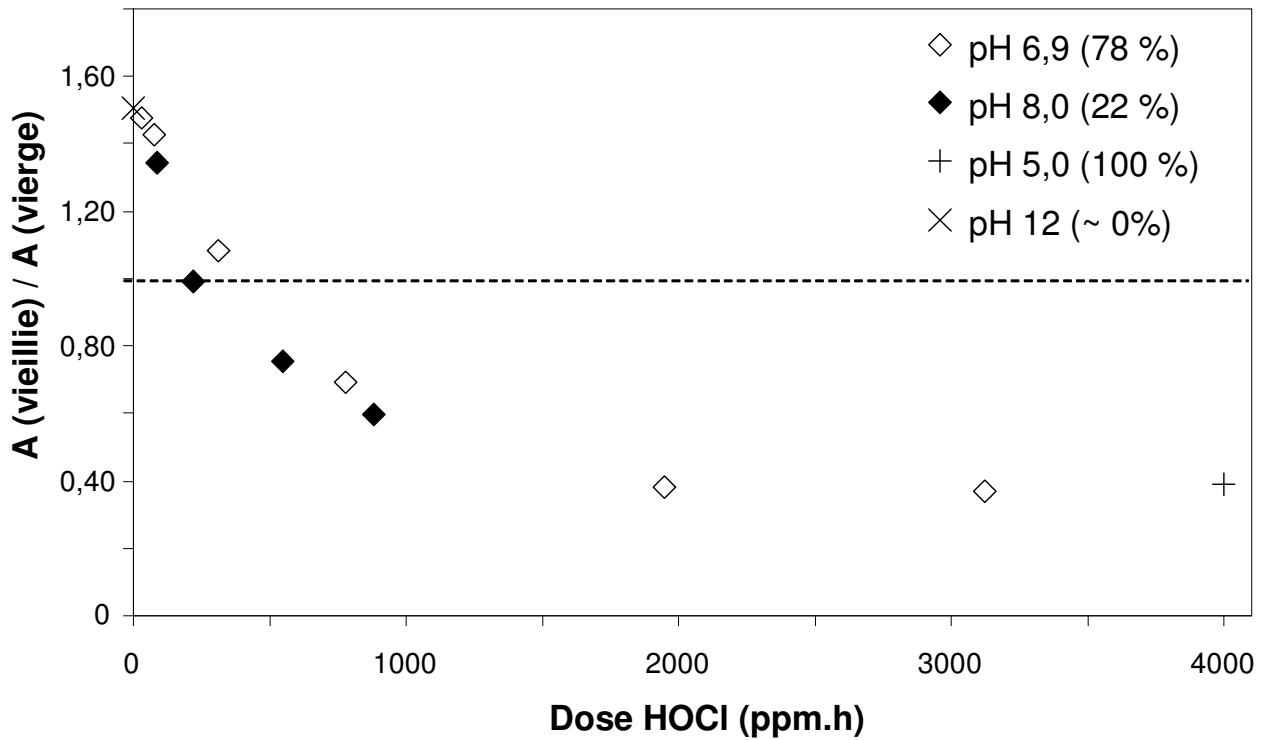


Figure III.17 Perméabilité à l'eau relative d'une membrane en fonction de la dose de HOCl (convertie de la dose de chlore actif à partir de la fraction molaire de HOCl aux 4 pH considérés).

La variation de la perméabilité à l'eau relative semble être fonction de la dose de HOCl à laquelle une membrane OI est exposée. Il apparaît donc important pour les exploitants de contrôler non seulement la concentration de chlore actif présente dans le circuit d'osmose inverse mais également le pH de la solution alimentant ce circuit afin d'évaluer dans une première approximation l'exposition encourue ou subie par les membranes OI en polyamide aromatique (la chimie du chlore pouvant varier selon la matrice de l'eau traitée, non étudié dans le cadre de cette étude, cf. § I.2.1). En effet, HOCl semble être l'espèce de chlore actif participant au mécanisme de chloration du polyamide aromatique, discuté en détail dans le chapitre IV.

Une dose de HOCl de 400 ppm.h environ délimite les deux zones de variation de la perméabilité à l'eau relative décrites précédemment, c'est-à-dire les conditions de chloration

pour lesquelles la sensibilité à la pression appliquée est amplifiée. Une sensibilité maximale à la pression appliquée de la membrane OI considérée dans cette étude semble être atteinte pour une dose d'exposition de 2000 ppm.h HOCl. En effet, au-delà de cette dose toute chloration supplémentaire de la membrane n'engendre pas de diminution additionnelle de la perméabilité à l'eau relative. Ce point est commenté dans le chapitre V.

Une exposition à pH 12, pour une dose de 4000 ppm.h de chlore actif induit une augmentation de A. Comme décrit dans le chapitre IV, la structure chimique de la surface de la membrane est inchangée à ce pH. Au cours d'essais témoins, réalisés par exposition de la membrane dans un bain d'eau UP à pH 12, la perméabilité A et B_{app} sont inchangées. La présence de HOCl dans des proportions faibles (non estimées) ou un mécanisme réactionnel différent agissant en solution basique sont à considérer pour ces variations.

Ces observations confortent, en pratique, les recommandations des fabricants de limiter voire d'éviter tout contact entre une membrane OI en polyamide aromatique avec de l'hypochlorite de sodium indépendamment de la dose et du pH de la solution.

Comme détaillé dans le prochain paragraphe, la perméabilité au soluté (B_{app}) d'une membrane est également modifiée dans la plage de concentration de HOCl considérée. Il est montré que pour des doses de 20 à 100 ppm.h HOCl, pour lesquelles la sensibilité de la membrane à la pression appliquée est en apparence inchangée mais pour lesquelles la perméabilité à l'eau (A) relative est supérieure à 1, la sélectivité eau / soluté de la membrane peut être améliorée. A l'inverse, dans des conditions de chloration conduisant à une compressibilité maximale de la membrane à la pression appliquée (de 55-60 bar), la sélectivité de la membrane est compromise. L'influence des conditions opératoires (pression motrice, nature et concentration du soluté perméant) sur les propriétés de transfert est discutée dans ce cas de figure.

III.2.4 Perméabilité à l'eau et sélectivité en osmose inverse d'une membrane exposée à du chlore actif

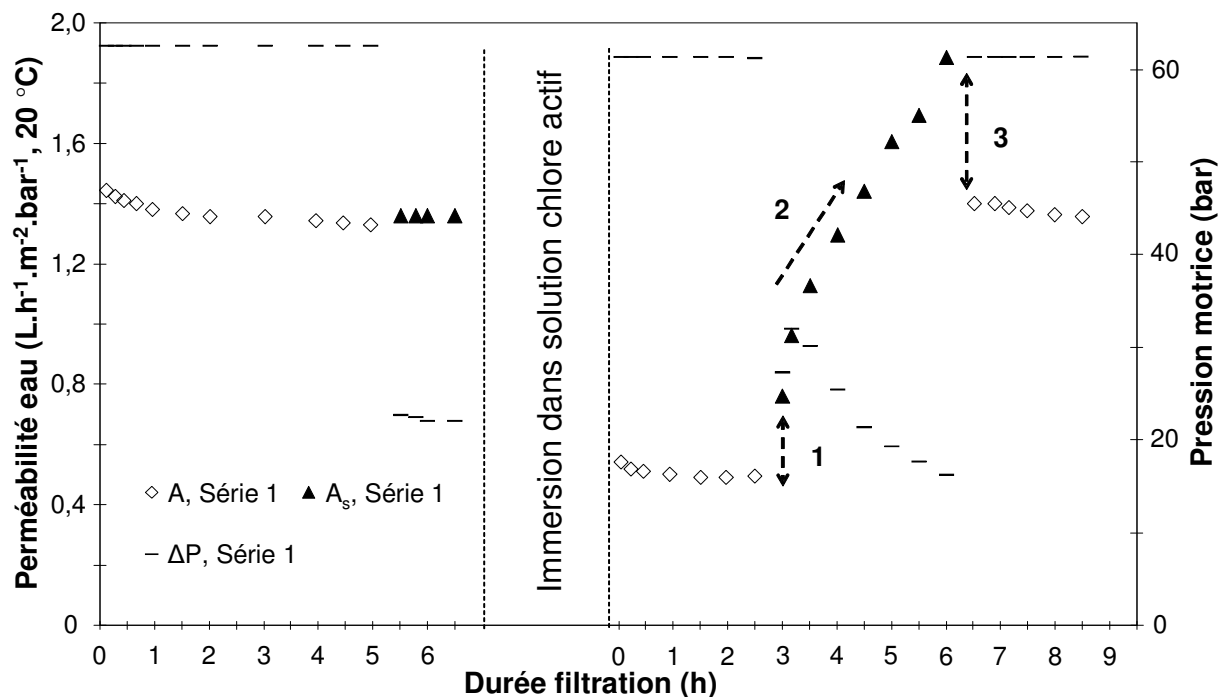
La détermination de la perméabilité A_s et B_{app} , corrigées des effets de la polarisation de concentration, et de la sélectivité de la membrane avant et après exposition à une solution de

chlore actif est réalisée par osmose inverse d'une solution aqueuse électrolytique ou neutre à un flux de perméation constant de $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Sur 3 séries d'essais indépendants, la perméabilité à l'eau déterminée au cours des séquences de compactage en filtration d'eau UP et d'osmose inverse d'une solution aqueuse de $0,55 \text{ M NaCl}$ est portée en fonction de la durée de filtration sur la figure III.18.

Pour chaque série d'essais, le flux de perméation à l'eau UP est systématiquement stabilisé durant le compactage avant filtration d'une solution aqueuse de $0,55 \text{ M NaCl}$. L'osmose inverse de la solution aqueuse est effectuée pendant 3h. Enfin, la perméabilité à l'eau est suivie, après rinçage de la membrane, à la pression de compactage en présence d'eau UP uniquement.

A l'issue de l'étape de compactage, la perméabilité à l'eau augmente avec le démarrage de l'osmose inverse d'une solution de $0,55 \text{ M NaCl}$ indépendamment de la dose d'exposition au chlore actif et également de la sensibilité de la membrane à la pression appliquée (phase 1 sur la figure III.18). Cette augmentation est conditionnée par 2 paramètres distincts en OI, la pression motrice et le transfert de soluté agissant de façon prédominante selon la dose de chlore actif à laquelle une membrane a été exposée.



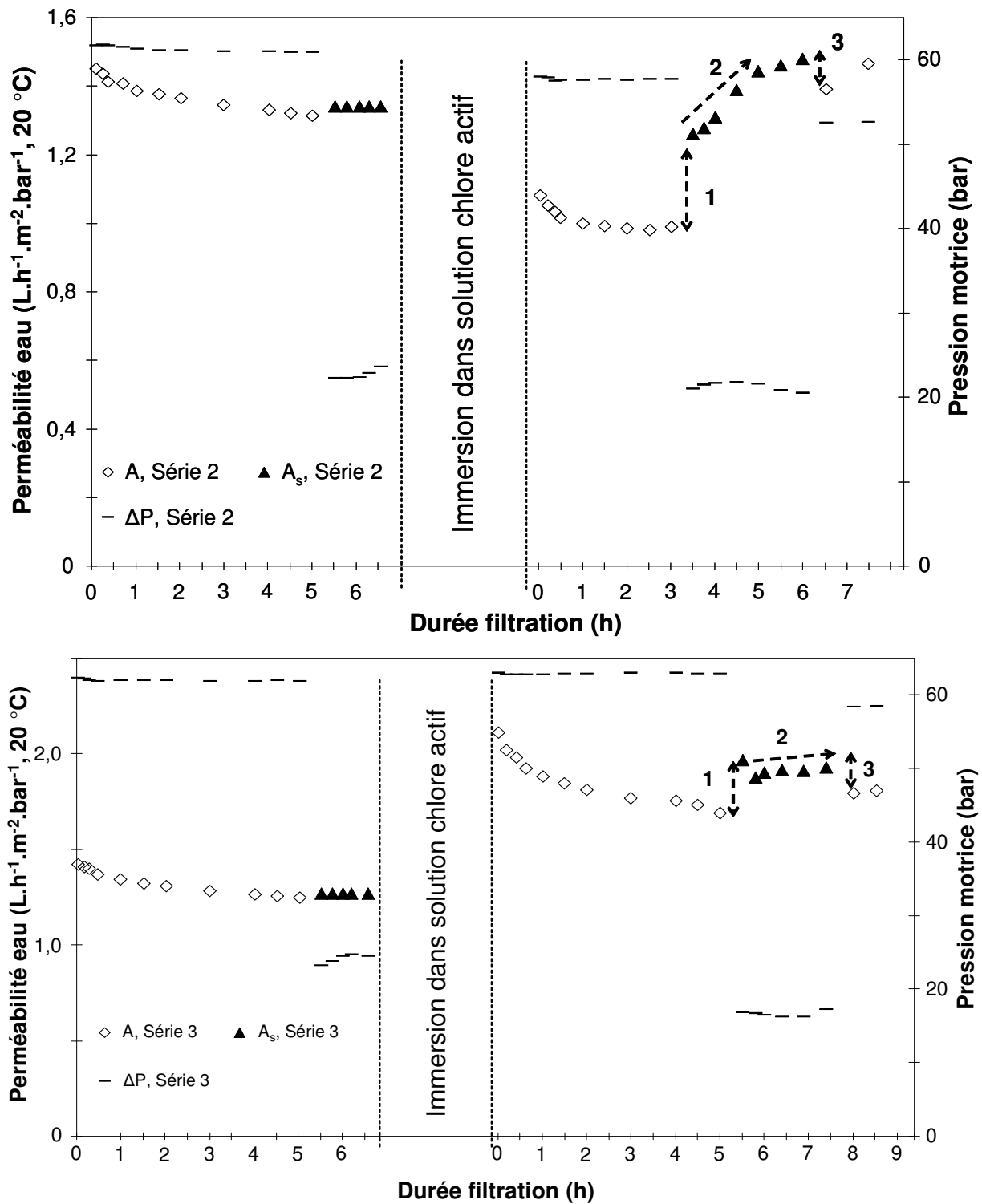


Figure III.18 Suivre de la perméabilité à l'eau durant les séquences de compactage à l'eau UP et d'osmose inverse de 0,55 M NaCl dans les conditions standards de filtration de membranes initialement vierges puis exposées à du chlore actif. Les profils de pression motrice sont superposés pour chaque série. Série 1 : 4000 ppm.h, pH 6,9 ; Série 2 : 1000 ppm.h, pH 6,9 ; Série 3 : 100 ppm.h, pH 6,9.

Pour des doses d'exposition au chlore actif inférieures à 400 ppm.h (série 3 de la figure III.18), la sensibilité de la membrane à la pression appliquée est en apparence inchangée (cf. paragraphe III.2.3). L'augmentation de la perméabilité à l'eau (de 9 %) lors de l'osmose inverse de 0,55 M NaCl est vraisemblablement dans ces conditions la conséquence d'une diminution de la pression motrice, ajustée afin d'obtenir un flux de perméation de $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$. Cette diminution induit en moyenne une augmentation de 5 % sur une membrane vierge (cf. § III.1.3).

En l'absence de variation de la perméabilité à l'eau (A_s) durant l'OI d'un sel (phase 2) sur la figure III.18), la perméabilité à l'eau obtenue au cours de la filtration à l'eau UP initiale est retrouvée avec un écart de 5 % lorsque la pression motrice est à nouveau égale à la pression de compactage (phase 3) sur la figure III.18. Cette variation a été obtenue également sur d'autres essais à des doses de chlore actif de 400 ppm.h ou moins (résultats non présentés).

Lorsque la dose d'exposition au chlore actif est supérieure à 400 ppm.h (séries 2 et 3 de la figure III.18), le transfert d'un soluté hydraté influe de façon prédominante sur l'augmentation de la perméabilité à l'eau. Pour une exposition à 4000 ppm.h, à pH 6,9, le transfert de NaCl induit une augmentation de A_s de 270 % après 3 heures de fonctionnement durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (phase 2). Dans des conditions d'exposition au chlore et d'ajustement de la pression motrice similaires (pour obtenir un flux de perméation constant de $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$), une augmentation de 32 % de la perméabilité à l'eau après 3 heures de filtration est observée en présence d'eau UP uniquement (cf. annexe, figure A-III-6).

Au-delà de 400 ppm.h, l'augmentation de la perméabilité à l'eau induite par transfert du soluté est permanente, comme confirmé par une mesure consécutive de A à la pression de compactage en présence d'eau UP (phase 3).

En l'absence de stabilisation à l'issue des 3 heures d'OI, la vitesse avec laquelle A_s augmente est considérée comme un indicateur de l'impact d'une exposition au chlore actif. La vitesse d'augmentation (phase 2 sur la figure III.18) est obtenue à partir de la pente d'une droite caractérisant l'augmentation de A_s pendant le temps d'OI considéré (coefficient de corrélation moyen est de 0,98 pour les essais réalisés, cf. annexe, figure A-III-7). Une incertitude, non estimée, sur la valeur de la pente peut provenir des conditions de transfert initiales (flux de perméation, pression motrice et concentration du soluté à la membrane) difficiles à reproduire expérimentalement à l'identique. Elle est inhérente au protocole de filtration utilisé, c'est à dire liée à l'ajustement progressif du flux de perméation (cf. § II.5.3 et III.2.2).

Néanmoins, la perméabilité à l'eau d'une membrane chlorée semble être une propriété sensible aux conditions de transfert comme décrit dans de nombreux articles (Glater, 1983 ; Arthur, 1989 ; Gabelich, 2005 ; Kwon, 2006 ; Raval, 2010) et comme observé durant le compactage à l'eau UP (cf. § III.2.3).

La vitesse d'augmentation de A_s sur la durée de fonctionnement durant l'osmose inverse d'un soluté est nommée par la suite A_s' .

L'influence des conditions d'exposition (dose et pH de la solution de chlore actif) sur la vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl est présentée sur la figure III.19. Comme décrit précédemment, la vitesse d'augmentation est quasi nulle pour des doses d'exposition à du chlore actif inférieures à 400 ppm.h. Au-delà, elle est incrémentée avec la dose d'exposition. Enfin, pour une dose donnée, un pH acide de la solution de chlore actif (présence de la forme HOCl prédominante) induit une variation plus importante de la pente, dans les conditions d'exposition (dose et pH) considérées dans cette étude.

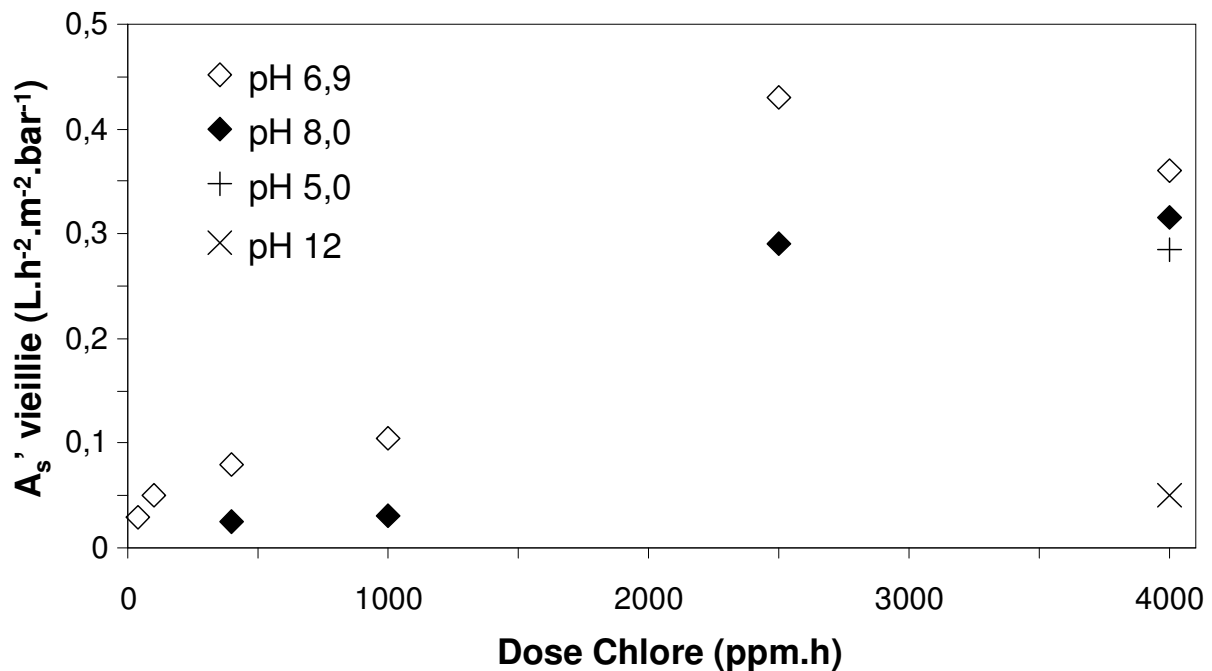


Figure III.19 Vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau (A_s') d'une membrane vieillie sur 3 heures de filtration durant l'osmose inverse 0,55 M NaCl dans les conditions standards de filtration. Influence des conditions d'exposition au chlore actif (dose et pH).

La variation de A_s' avec la dose de HOCl est présentée en annexe (cf. figure A-III-8). L'influence de la dose de HOCl n'est pas décrite clairement pour des doses supérieures à 400

ppm.h, doses pour lesquelles une augmentation de A_s , durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl, est observée sur une durée de 3 heures.

La perméabilité au soluté relative est portée en fonction de la dose de HOCl (figure III.20). Les résultats (valeurs stabilisées de B_{app}) sont obtenus pour une filtration de 0,55 M NaCl, condition de référence.

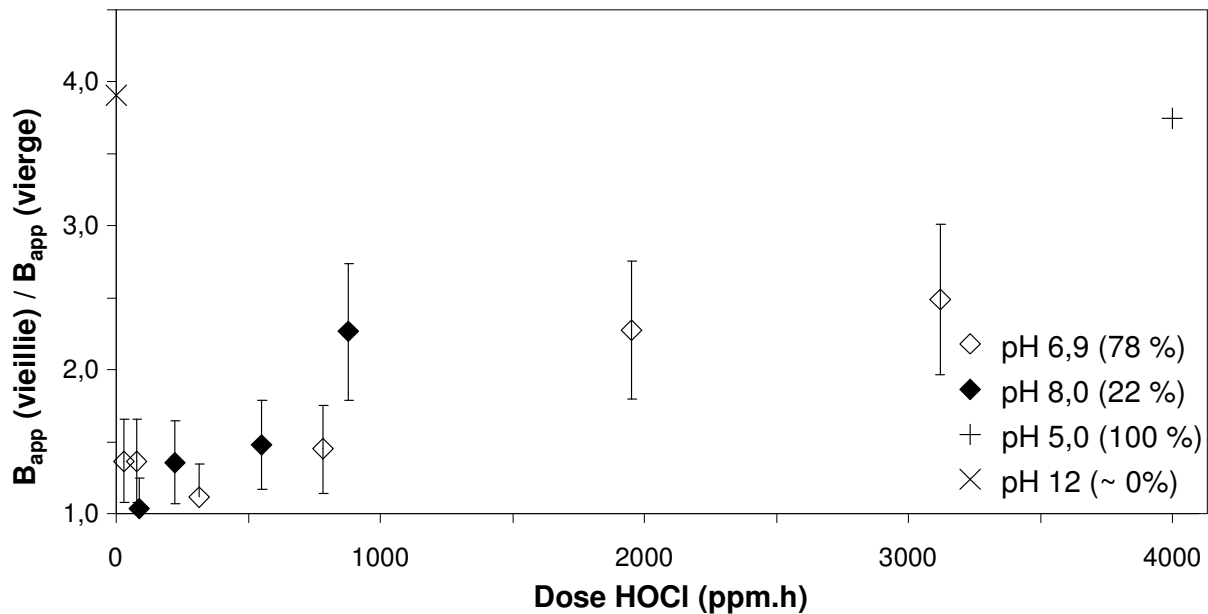


Figure III.20 Perméabilité au soluté relative d'une membrane OI en fonction de la dose de HOCl. Les perméabilités au soluté ont été déterminées durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl à $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$. Une dose de HOCl est calculée par conversion d'une dose de chlore actif à partir des fractions molaires de cette espèce aux pH 5,0, 6,9, et 8,0. Résultats à pH 12 sont présentés en complément.

L'impact des conditions d'exposition au chlore actif sur la perméabilité au soluté d'une membrane est exprimé en fonction de la dose d'exposition à HOCl. De façon analogue à ce qui a été observé pour A, la variation de la perméabilité au soluté (B_{app}) semble dépendre de la dose de HOCl à laquelle une membrane est exposée, indépendamment du pH auquel la solution de chlore actif est préparée.

B_{app} est globalement plus élevée après exposition à HOCl. L'augmentation de B_{app} n'est pas continue avec la dose de HOCl mais elle est réalisée par saut. Elle est de 31 % pour une dose entre 31 et 500 ppm.h et est de plus de 100 % pour une dose d'exposition de 880 ppm.h HOCl. Au-delà de cette dose, qui marque une rupture brusque dans la variation,

l'augmentation de B_{app} atteint un rapport de 4 pour une exposition à 4000 ppm.h HOCl. Une augmentation de B_{app} dans ces proportions est également observée après exposition à pH 12. Ces résultats semblent appuyer l'hypothèse d'un mécanisme de réaction différent induit par le chlore actif à ce pH, commenté dans les chapitres IV et V.

Dans des conditions de perméation stables, la sélectivité a été déterminée par le rapport de la perméabilité à l'eau (A_{app}) et au soluté (B_{app}) apparente (cf. équation II.8). Pour des doses inférieures ou égales à 400 ppm.h HOCl, la sélectivité de la membrane est améliorée dans les conditions de filtration considérées dans cette étude. Une augmentation de 20 % de la sélectivité est observée en moyenne pour des doses d'exposition de 30 à 100 ppm.h HOCl. Comme décrit dans le cas d'essais sur modules spiralés 4" filtrant une eau de mer (cf. Chapitre VI), le seuil de tolérance au chlore, au regard du maintien des performances de traitement des membranes utilisées, semble être de 400 ppm.h HOCl. Pour des doses inférieures, les potentialités pour un procédé de dessalement peuvent être accrues en termes de taux de conversion (production d'eau traitée) ou inversement en rendement énergétique (pression appliquée moins importante) tout en conservant les capacités séparatrices des membranes (baisse en moyenne de 0,5 % de la rétention pour un flux de perméation de $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Ce point est abordé en conclusion de ce chapitre.

Synthèse

Sur une plage de concentration en chlore actif variant de 40 à 4000 ppm, à des pH pour lesquels l'espèce acide hypochloreux (HOCl) est présente (dans cette étude à pH 5,0, 6,9 et 8,0), les propriétés de transfert de membranes OI en polyamide aromatique sont modifiées irréversiblement en raison d'une exposition à une solution de chlore actif (Kwon, 2006 et 2008). HOCl semble être l'espèce de chlore actif agissant sur le mécanisme de réaction avec la couche active de la membrane. Ce point est discuté plus en détail dans le chapitre IV.

Une dose de 400 ppm.h HOCl semble définir une exposition limite au-delà de laquelle la sélectivité eau / soluté d'une membrane OI est compromise. Dans ces conditions d'exposition, il apparaît également que la perméabilité à l'eau, corrigée des effets de la polarisation de concentration, varie de manière plus significative sous l'effet de la pression motrice et du transfert d'un soluté, comparativement à des doses d'exposition nulles (membrane vierge) ou inférieures à 400 ppm.h. Cette sensibilité peut être associée à une mobilité de chaînes

augmentant vraisemblablement la fraction de volumes libres comme suggérée par les travaux de Kwon et al. (Kwon, 2006 et 2008), pour des conditions d'exposition au chlore actif proches. Le mécanisme de vieillissement suggéré par ces essais en filtration est discuté en détail dans les chapitres IV et V.

Pour des doses d'exposition inférieures à 400 ppm.h HOCl, l'augmentation de la perméabilité au soluté, également corrigée des effets de la polarisation de concentration, pourrait résulter d'un affaiblissement de la rigidité du réseau de chaînes de la couche active.

Néanmoins à ces doses d'exposition, des transformations de propriétés interfaciales pourraient également expliquer l'augmentation de A. Des mesures de l'hydrophilie sont présentées dans le chapitre IV.

La sensibilité de la membrane à la pression appliquée (diminution de A et de la durée de filtration nécessaire pour une stabilisation) est apparente pour des doses d'exposition supérieures à 400 ppm.h. Ceci conforte l'hypothèse d'un affaiblissement de la rigidité du réseau de chaînes de la couche active, prédominant pour des doses d'exposition supérieures à 400 ppm.h. L'influence de la nature et concentration de solutés perméant à travers une membrane OI vieillie est discutée dans ce cas de figure dans le paragraphe III.2.5.

III.2.5 Influence de la perméation d'un soluté sur la vitesse de déformation d'une membrane chlorée

La déformation de la membrane induite par le transfert d'un soluté, résultant d'une diminution de la rigidité des chaînes de la couche active après chloration, est exprimée par la vitesse d'augmentation de A_s (A_s'). Elle a été évaluée durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse en présence de différents sels monovalents et divalents et du xylose, à différentes concentrations molaires. B_{app} est également suivi afin de caractériser les mécanismes de transfert de membranes OI vieillies. Les membranes ont été systématiquement exposées à du chlore actif dans la condition la plus sévère utilisée dans le cadre de cette étude, soit 4000 ppm.h, à pH 6,9.

III.2.5.1 Importance de la concentration initiale d'un soluté

La vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau d'une membrane vieillie a été évaluée pour différentes concentrations de NaCl au cours d'essais indépendants (essais doublés), les membranes étant chlorées dans des conditions similaires (figure III.21).

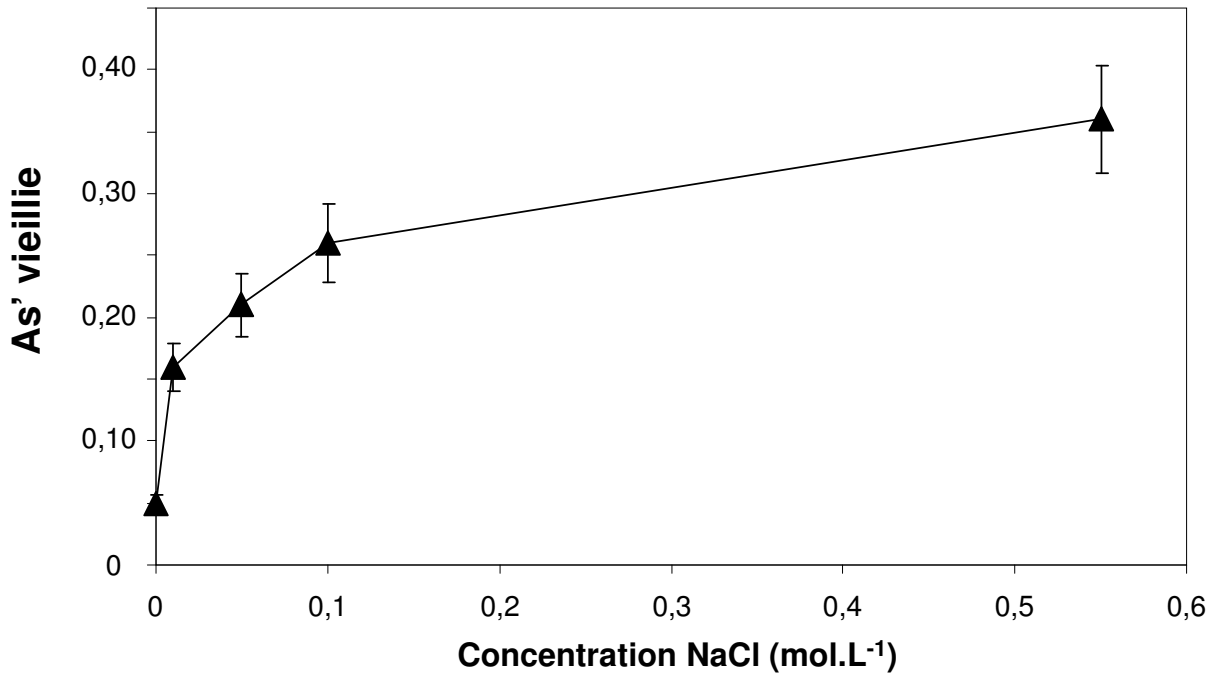


Figure III.21 Vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau sur 3 heures de filtration durant l'osmose inverse de NaCl à 0, 10, 50, 100 et 550 mM à 31 L.h⁻¹.m⁻², 20 °C. La condition d'exposition au chlore actif est de 4000 ppm.h, pH 6,9, similaire pour chaque essai.

Pour une exposition à du chlore actif de 4000 ppm.h, à pH 6,9, la vitesse d'augmentation de A_s , sur 3 heures d'OI, est d'autant plus importante que la concentration de NaCl en solution est élevée. La vitesse d'augmentation de A_s semble progresser vers une valeur asymptotique avec l'augmentation de la concentration de NaCl. En présence d'eau UP, la vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau est minimale.

A l'issue de cette durée, aucune stabilisation de A_s n'a été obtenue, indépendamment de la concentration de NaCl en solution. Kwon et al., 2006 n'ont également pas observé de stabilisation de la perméabilité à l'eau après 36 heures de filtration pour des conditions d'exposition au chlore actif et de filtration proches (nature du soluté, pressions appliquées, surface membranaire).

La figure III.22 présente l'évolution de la perméabilité à l'eau et au soluté durant l'osmose inverse de NaCl, successivement à 0,05, 0,1 et 0,55 M NaCl sur une membrane neuve puis vieillie.

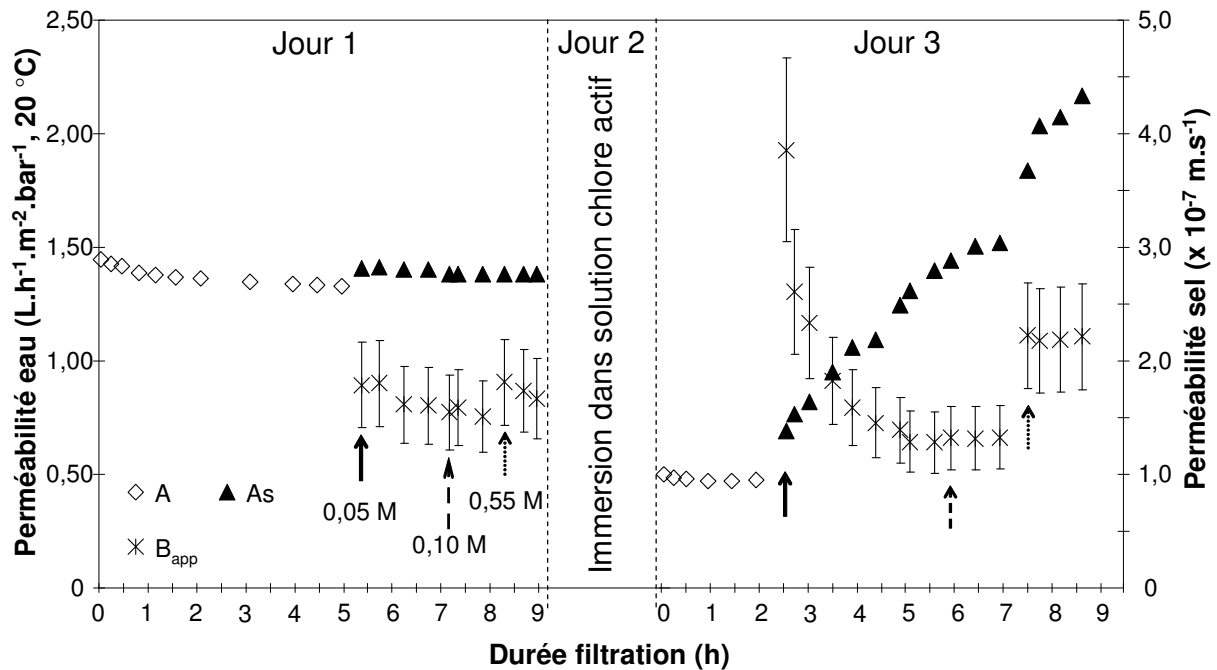


Figure III.22 Perméabilité à l'eau et au soluté durant l'osmose inverse de NaCl successivement à 0,05, 0,1 et 0,55 M d'une membrane initialement vierge puis exposée à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, pH 6,9. Les filtrations sont réalisées dans les conditions standards.

A_s' est inchangée, sur la durée d'OI considérée, par l'incrément successive de la concentration de 0,05 M à 0,1 M puis à 0,55 M NaCl (passant de 0,21 à 0,19 u). La vitesse d'augmentation de A_s d'une membrane vieillie est affectée par la concentration initiale du soluté en solution, indépendamment de la nature du soluté utilisé. Ceci a été vérifié notamment sur des essais initiés avec des concentrations de NaCl différentes (figure III.23). Il apparaît nettement que l'incrément de la concentration du soluté de 1 mM à 300 mM NaCl en solution n'induit pas de variation significative de la vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau (A_s). Elle reste continuellement inférieure à la vitesse d'augmentation de A_s résultant d'une filtration initiée avec 100 mM NaCl (essai référence sur la figure III.23).

La perméabilité au soluté, stabilisée à l'issue de 3 heures de filtration à 0,05 M NaCl, augmente de 73 % pour une augmentation de la concentration en solution à 0,55 M NaCl, le flux de perméation étant maintenu constant (figure III.22). De plus, B_{app} est stabilisée sur la

durée de filtration indépendamment de l'augmentation de la concentration de NaCl, comme confirmé par des essais complémentaires présentés en annexe (cf. figures A-III-9 et A-III-10). Dans ces conditions, comme vu précédemment, A_s' est peu modifiée avec l'augmentation de la concentration de NaCl en solution.

De plus, l'écart de B_{app} avant / après chloration, à 4000 ppm.h chlore actif et pH 6,9, est d'autant plus marqué que la concentration initiale du soluté en solution est élevée (cf. annexe, figure A-III-11). Ceci est cohérent avec une vitesse d'augmentation de A_s accrue avec la concentration initiale de NaCl (figure III.21). Dans ce cas, il est observé que le rapport B_{app} (vieille) / B_{app} (vierge) (stabilisé à l'issue de 3 heures d'OI) est de 1 pour des concentrations inférieures à 0,1 M NaCl.

Ces deux observations montrent que la concentration du soluté en solution influe sur la vitesse d'augmentation de A_s et sur la sélectivité eau / soluté d'une membrane OI exposée à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9.

L'influence de la concentration ionique en solution est une illustration complémentaire de la diminution de la rigidité des chaînes de la couche active de membranes OI, moins sélective sous l'effet de forces de trainée exercées en milieu ionique confiné proche de la surface de la membrane (force ionique élevée, au sein de la couche de polarisation de concentration).

Une explication conceptuelle du comportement statistique des chaînes de la couche active lors du transfert d'un soluté, un électrolyte dans ce cas, est proposée ci-dessous. Elle s'appuie sur l'hypothèse de l'affaiblissement de la rigidité du réseau de chaînes de la couche active d'une membrane par la chloration (cf. chapitres IV et V). Le modèle de solubilisation-diffusion, suppose que le transfert d'un ion hydraté (représenté par la diffusion d'une paire ion-molécules d'eau, formant des couches d'hydratation) est réalisé de proche en proche dans des volumes libres, zones existant statistiquement (en localisation et en temps, Chen, 2001) au sein desquelles les chaînes d'un polymère dense sont suffisamment espacées (ou interagissent moins sous l'action de leur mobilité thermique propre) pour accueillir d'un point de vue stérique un ion hydraté.

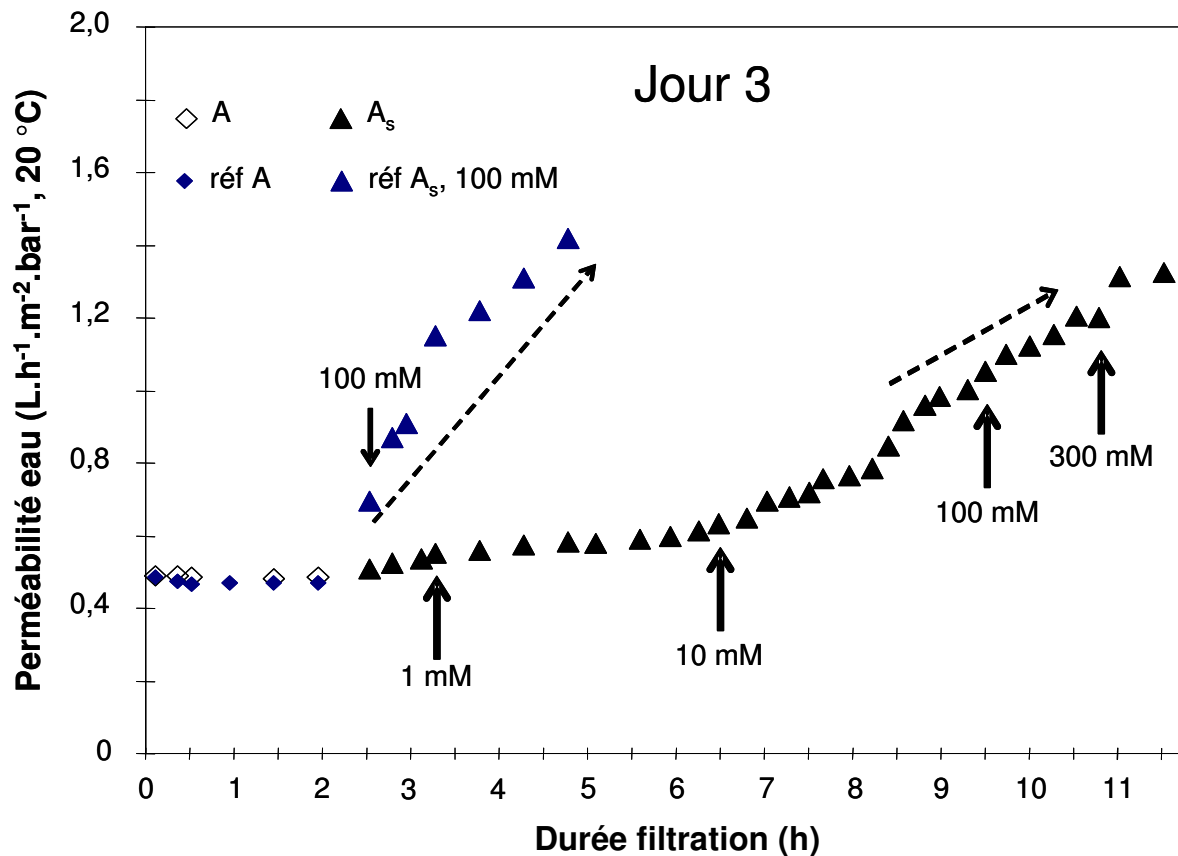


Figure III.23 Perméabilité à l'eau durant le compactage à l'eau UP et l'osmose inverse de NaCl après exposition à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9. Mise en évidence de l'influence de la concentration molaire initiale sur la vitesse d'augmentation de A_s d'une membrane vieillie. Essai de référence, osmose inverse de 100 mM NaCl.

Dans le cadre de ce modèle, un certain nombre d'études ont établi que le transfert d'un ion hydraté à travers une membrane dense hydratée est possible dès lors que la force motrice agissant pour le transfert est suffisante pour surmonter les énergies nécessaires pour déshydrater les groupements présents sur la couche active ou de déshydrater l'ion (Kotelyanskii, 1998 ; Orendorff, 2009 ; Hughes, 2010).

Dans le cas abordé par la thèse, le transfert d'ions (et de solutés en général) à travers une membrane vieillie serait facilité par la flexibilité des chaînes de la couche active, possible en raison d'une mobilité de chaîne accrue d'une membrane vieillie. Par analogie, le comportement supposé pour une membrane chlorée se rapprocherait de la relaxation thermique de polymères amorphes générée à des températures supérieures à la température de transition vitreuse, pour lesquelles les énergies de cohésion interchaines sont diminuées ou la fraction de volumes libres est plus importante (Skrovanek, 1985 ; de Abajo, 1995 ; Garcia, 1997 ; Huang, 2004). Le transfert « forcé » générerait des volumes libres, dont la fraction

augmenterait continuellement avec le transfert d'ions de part en part à travers la couche active. Le transfert couplé de l'eau résultant serait alors accru.

Dans le cas d'essais en filtration réalisés sur une membrane vieillie, préalablement compactée, ceci pourrait donc expliquer :

- une augmentation du flux d'eau proportionnelle à la création de volumes libres en dépit de la diminution progressive de la pression motrice. Le plafonnement de la vitesse d'augmentation de A_s avec la concentration du soluté semble être associé à la cinétique de réarrangement des chaînes (se propageant par diffusion au sein du polymère dense, Huang, 2004), fonction des conditions d'exposition au chlore. La stabilisation de la perméabilité à l'eau devrait vraisemblablement être atteinte avec l'obtention d'une nouvelle stabilité structurelle des chaînes de la couche active (non observé sur 3 heures d'OI).

- une diminution progressive de la perméabilité au soluté apparente sur la durée d'OI et une stabilisation, sous l'effet conjugué de l'augmentation de A_s et du maintien du flux de perméation $J_{perm,s}$ à une valeur constante. En ce sens, l'augmentation de B_{app} avec la concentration d'un soluté en solution, sans évolution sur la durée d'OI (figure III.22), pourrait résulter d'une compensation moindre du flux de transfert du soluté par le flux d'eau. En régime transitoire, caractérisé par le réarrangement des chaînes du PA, l'augmentation de B_{app} serait donc associée à une diminution du coefficient de partage apparent de la couche active. Des essais complémentaires, notamment de mesure de sorption, seraient nécessaires pour clarifier ce point.

Comme décrit dans le paragraphe III.2.4, la diminution de la pression motrice influe peu sur ces grandeurs de transfert.

La vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau et la perméabilité au soluté stabilisée sont dans cette hypothèse conditionnées par la concentration initiale du soluté au sein de la membrane (et proportionnellement à la fraction de volumes libres générés) et par la nature du soluté perméant, à travers notamment le coefficient de diffusion moyen d'un soluté à travers une membrane dense.

III.2.5.2 Influence de la nature du soluté

L'influence de la nature de l'électrolyte perméant sur la vitesse d'augmentation de A_s est présentée sur la figure III.24. Une force ionique constante de 0,01 M, à laquelle la vitesse limite de réorganisation du réseau de chaînes induite par le transfert de chaque soluté considéré n'est pas atteinte, est fixée pour ces essais.

A une force ionique constante, de 0,01 M, la vitesse d'augmentation de A_s d'une membrane exposée à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9, semble être indépendante de la nature du cation perméant. La perméabilité des membranes vieilles aux sels monovalents (LiCl, NaCl et NH_4Cl) stabilisée à l'issue des 3 heures d'OI, est inchangée après exposition à du chlore. De façon analogue à ce qui a été décrit précédemment, B_{app} est initialement plus élevée et diminue puis se stabilise en raison de l'augmentation de A_s .

La vitesse d'augmentation de A_s durant l'osmose inverse de MgSO_4 est la plus basse.

La perméabilité au soluté durant l'osmose inverse de MgCl_2 et de MgSO_4 est plus élevée après exposition à du chlore actif (augmentation évaluée à 270 % pour MgCl_2 lors d'un essai complémentaire à 0,1 M).

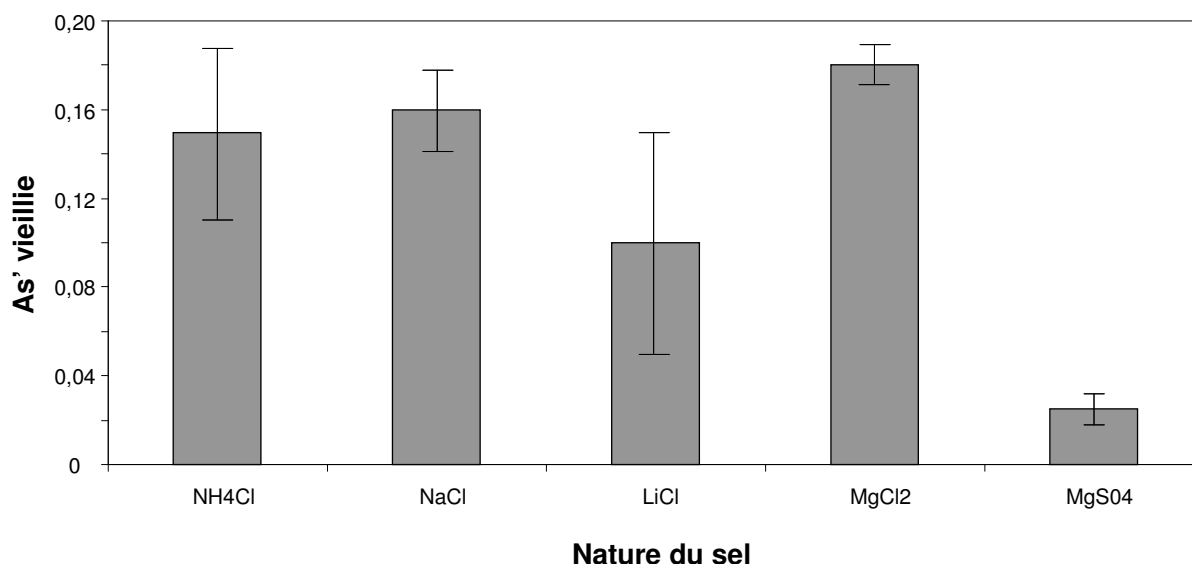


Figure III.24 Influence de la nature du sel perméant à travers une membrane exposée à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9 sur la vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau. Une force ionique constante de 0,01 M est appliquée. Les essais d'osmose inverse sont réalisés dans les conditions standards de filtration.

Pour une force ionique de 0,01 M, la nature de l'anion (contre-ion pour le transfert à travers une membrane négativement chargée à pH 6,0, vérifié par des mesures du potentiel d'écoulement) semble influencer sur la vitesse d'augmentation de A_s . En solution, les anions affectent plus la structuration ou déstructuration de l'eau que des cations, à une densité de charge comparable (Hribar, 2002). En ce sens, des essais avec d'autres anions, tels que F^- , B^- ou CO_3^- présents dans les eaux de mer, pourraient apporter des éléments de réponse complémentaires sur l'importance combinée des effets stériques et du coefficient de diffusion durant le transfert d'ions hydratés sur la réorganisation des chaînes d'une membrane exposée à du chlore.

L'osmose inverse de 0,1 M de Xylose, soluté neutre, est marquée, à l'issue de 3 heures, par une perméabilité au soluté stabilisée inchangée après chloration. Comme observé pour les sels, B_{app} est initialement plus importante. En revanche, aucune variation de la perméabilité à l'eau (A_s) n'est observée.

L'osmose inverse de NaCl à 0,3 M, réalisée consécutivement pendant 1 heure, entraîne une augmentation de la perméabilité à l'eau. Elle est inchangée lors d'une nouvelle osmose inverse du xylose à 0,1 M.

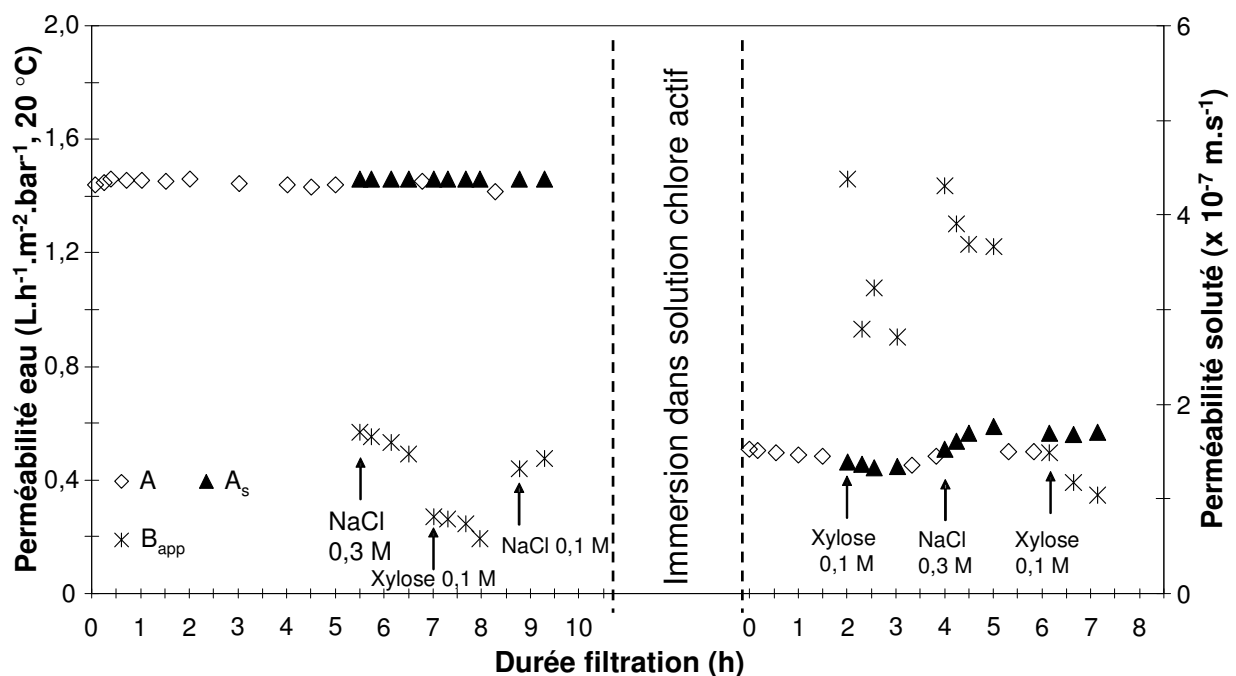


Figure III.25 Transfert d'un soluté neutre (Xylose à 0,1 M) au sein d'une membrane exposée à du chlore actif, à 4000 ppm.h, pH 6,9. Comparaison de la perméabilité à l'eau et au soluté avec l'osmose inverse de NaCl à 0,3 M.

Afin de clarifier l'influence de la nature du soluté sur la réorganisation structurale d'une membrane exposée à 4000 ppm.h, pH 6,9, la vitesse d'augmentation de A_s est tracée en fonction du flux de transfert du soluté apparent J_s . Ce flux est déterminé à partir de B_{app} et du gradient de concentration transmembranaire (cf. équation I.9).

Le flux de perméation $J_{perm,s}$ est maintenu constant à $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour ces essais (figure III.26).

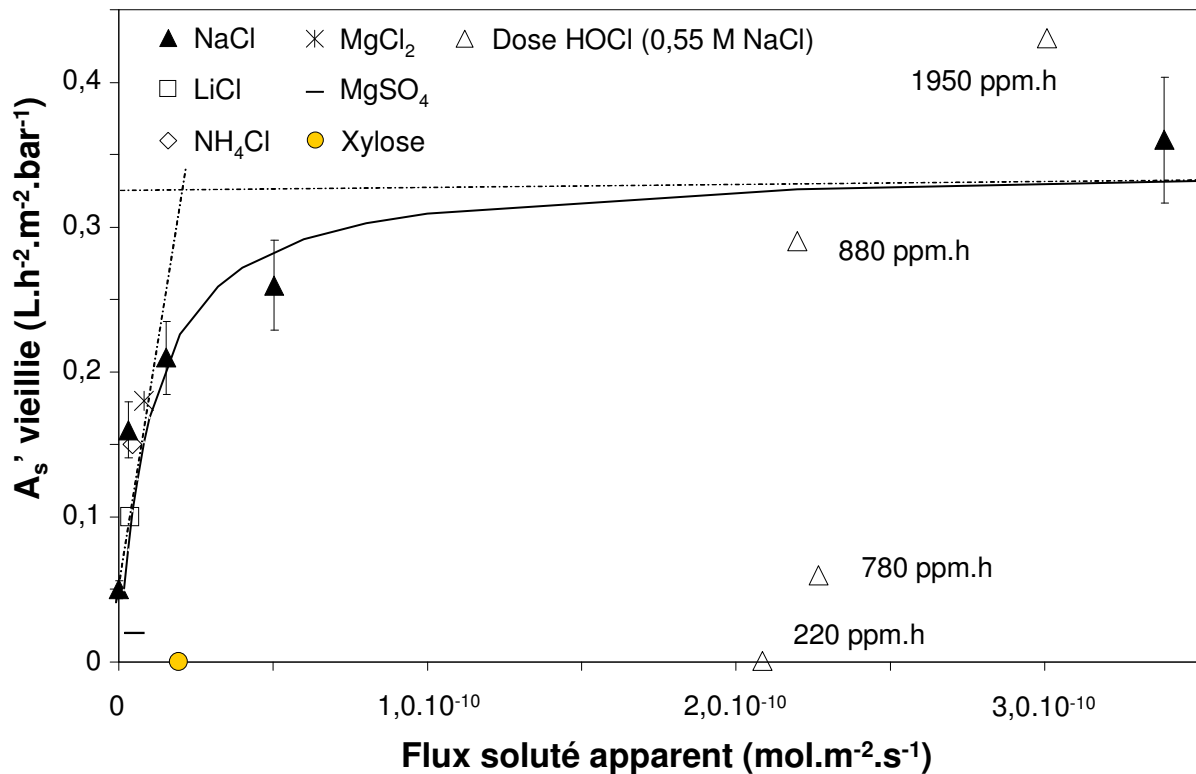


Figure III.26 Vitesse d'augmentation de A_s (A_s') d'une membrane exposée à une dose de chlore actif, en fonction du flux de soluté apparent stabilisé. Les résultats sont donnés pour les différents solutés (électrolyte et neutre) considérés, dans le cas d'une exposition à HOCl à 3120 ppm.h, et pour différentes doses d'exposition, dans le cas du transfert de NaCl.

En complément des figures III.24 et III.25, il apparaît dans la figure III.26 que le flux de transfert d'un électrolyte conditionne vraisemblablement l'augmentation de A_s' , traduisant une réorganisation structurale des chaînes d'une membrane chlorée. L'évolution de A_s' en fonction de J_s est décrite par deux évolutions principales. D'une part, A_s' croît proportionnellement avec l'augmentation de J_s et d'autre part tend vers une asymptote à 0,34 u à partir d'un flux de soluté $\sim 2.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Indépendamment de la nature de

l'électrolyte perméant, la variation de A_s en fonction de J_s peut être exprimée par l'équation III.1 et illustrée par la courbe d'ajustement déduite des résultats expérimentaux obtenus avec NaCl :

$$A_s' = \frac{a \cdot J_s}{1 + b \cdot J_s} \quad (\text{III.1})$$

Où a et b sont des constantes d'ajustement déterminées à partir des résultats expérimentaux obtenus avec NaCl.

L'évolution de A_s' traduit un comportement viscoélastique de la couche active après chloration, illustré par la tangente en A_s^0 (vitesse d'augmentation de A_s en présence d'eau UP) traduisant une déformation du polymère induite par le transfert d'un électrolyte (J_s). Elle semble également indiquer une vitesse limite de propagation de la réorganisation des chaînes de la couche active, mise en évidence par l'asymptote à 0,34 u.

Des essais par osmose inverse de NaCl, il apparaît que la dose d'exposition au chlore actif influe sur A_s' . De façon analogue, des courbes décrivant l'évolution de A_s' en fonction de J_s pour chaque dose de chlore actif (triangle vide sur la figure III.26) pourrait établir une vitesse maximale de réorganisation de chaînes d'une membrane chlorée avec le transfert d'un électrolyte, dépendant de la mobilité de chaîne induite par la dose d'exposition au chlore actif. Pour chaque dose d'exposition, des mesures supplémentaires à différentes concentrations du soluté seraient alors nécessaires.

L'importance de l'anion, des ions sulfate en particulier, en solution et durant le transfert au sein de la membrane reste à élucider. Bien que perméant 2 fois plus à travers une membrane après vieillissement, MgSO_4 génère une augmentation de A_s inférieure à celle induite par le transfert d'eau UP seule à une pression motrice comparable (A_s^0).

Comme décrit dans le paragraphe III.1.5, le transfert des 2 sels divalents semble impliquer des interactions non considérées dans le cadre de ce travail pour l'étude de leur transfert à travers des membranes avant ou après exposition à du chlore actif.

Ces résultats semblent indiquer en définitive que le transfert d'un anion, dépendant de la concentration et nature de l'anion, conditionne la déformation de la couche active (et donc la vitesse d'augmentation de A_s) d'une membrane chlorée.

Conclusion

Des essais de filtration à l'échelle du laboratoire ont mis en évidence une transformation de propriétés de transfert de membranes OI lorsque exposées, par immersion, à du chlore actif. Dans des conditions opératoires proches de celles observées en dessalement, les perméabilités à l'eau et au soluté apparentes de membranes OI chlorées varient sous l'effet de la pression motrice appliquée et du flux de transfert d'électrolytes. Trois paramètres, la sensibilité à la pression appliquée, la vitesse d'augmentation de A_s et la perméabilité stabilisée B_{app} , sont utilisés comme indicateurs pour évaluer le vieillissement d'une membrane OI chlorée.

La sensibilité de la perméabilité à l'eau en filtration, moindre pour des membranes OI vierges, est associée à une diminution de la rigidité du réseau de chaînes de la couche active. Son évolution traduit une déformation plastique de la couche active, illustrée par une augmentation irréversible de A_s (cf. figure III.15). Au-delà d'une dose d'exposition seuil, située entre 400 et 700 ppm.h HOCl, espèce active dans la chloration, la structure semble être plus sensible à la pression appliquée, traduit par une diminution du rapport A (vieille) / A (vierge), et être réarrangée avec le transfert d'un électrolyte (augmentation de A_s). La stabilisation de B_{app} sur cette durée de filtration écarte la possibilité d'une perte d'intégrité de la membrane pour ces conditions de chloration. Le mécanisme de vieillissement est présenté en détail dans le chapitre IV.

Pour une exposition à une dose de 4000 ppm.h de chlore actif (la plus sévère dans cette étude), l'instabilité structurelle semble être conditionnée par le flux de transfert initial d'un électrolyte (J_s) et par la nature de l'anion, comme observé lors d'essais en OI à un constituant.

A la lumière de ces résultats, l'augmentation du transfert de matière (solvant et soluté) est associée à une propension au sein de la couche active à une augmentation de la fraction de volumes libres, activée par une mobilité accrue des chaînes après chloration.

Enfin, la sélectivité de membranes OI peut être améliorée dans des conditions d'exposition au chlore actif maîtrisées (dose et pH). Une optimisation du procédé de dessalement (gain en flux de production ou réduction de la consommation énergétique) est attendue (figure III.27), cohérent avec des résultats de la bibliographie signalant la présence de chlore au sein de membranes OI en PA commercialisées (Coronell, 2011).

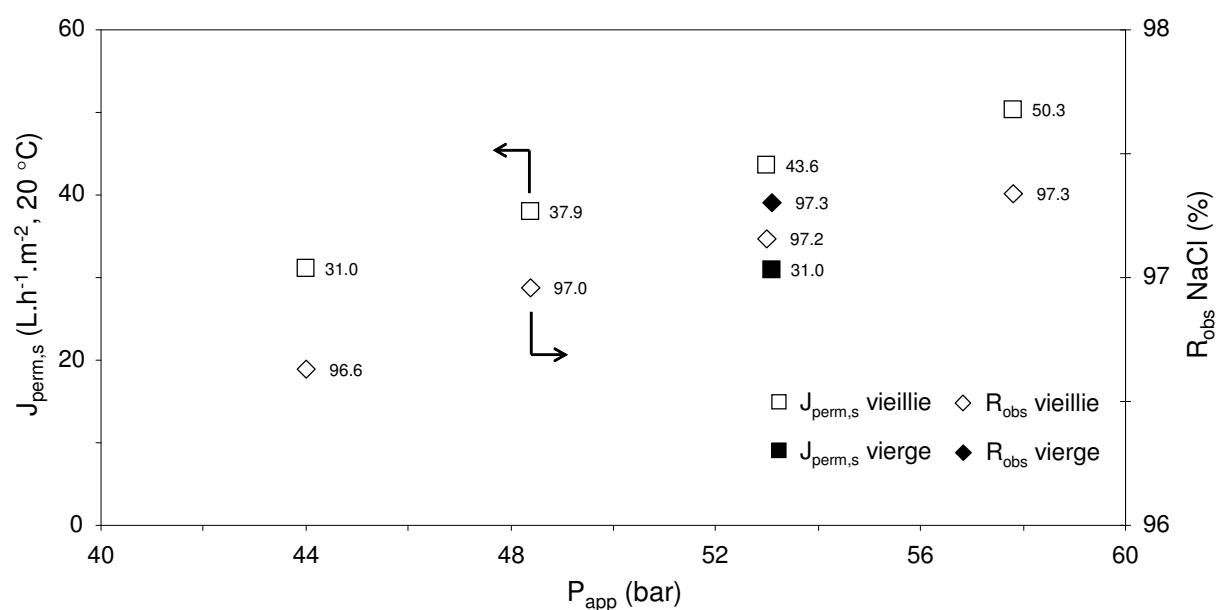


Figure III.27 Flux de perméation et rétention observée (R_{obs}) en fonction de la pression appliquée. Optimisation du procédé par exposition d'une membrane OI à une dose de chlore actif de 100 ppm.h, à pH 6,9.

CHAPITRE IV

PROPRIETES D'UN POLYAMIDE AROMATIQUE

Le polyamide aromatique (PA), synthétisé par polymérisation interfaciale, constitue la couche sélective de nombreuses membranes denses de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI) actuellement commercialisées (Hydranautics, Dow Film TechTM, Toray). La réactivité des groupements amine et amide aromatique en présence de chlore actif est bien connue des utilisateurs de ce type de membranes (Koo, 1986 ; Lozier, 2005 ; Gabelich, 2005 ; Knoell, 2005 ; Koo, 2009). De nombreux travaux se sont intéressés à l'étude du mécanisme de réaction (Gassman, 1972 ; Paul, 1976 ; Glater, 1983 et 1985 ; Soice, 2003 ; Akdag, 2007 ; Serna, 2007). Récemment, Kwon et al., 2008 ont confirmé sur différentes membranes OI commercialisées que le mécanisme de chloration du polyamide aromatique est une substitution électrophile comprenant deux étapes : une substitution sur la liaison N-H, une réaction instantanée et réversible bien documentée (Abia, 1998 ; Jensen, 1999), suivie d'une substitution sur le groupement aromatique amine, réaction irréversible se produisant vraisemblablement par un réarrangement dit de Orton (Kwon, 2008). Cette réaction ne génère pas de coupure de chaînes au sein du PA, bien que la forme chlorée du PA puisse être sujette à une hydrolyse en milieu basique (Soice, 2003).

Une analyse des modifications de la structure chimique en surface d'une membrane OI engendrées par exposition à du chlore actif est proposée dans ce chapitre. L'impact des conditions d'exposition au chlore actif (dose, pH) a été évalué par des techniques d'analyse adaptées à la caractérisation du polyamide aromatique d'une membrane OI. Les résultats provenant de techniques d'analyse complémentaires, lorsque applicables, sont commentés dans la perspective de corrélérer les évolutions des propriétés de transfert de membranes OI chlorées, décrites dans le chapitre III, avec des transformations majeures de la structure chimique de la couche active en PA.

Enfin, des analyses sont réalisées sur des films de polyamide pur afin de compléter les résultats de caractérisation obtenus sur membranes OI. Elles visent notamment à éclaircir et à évaluer certaines interprétations formulées dans la mesure où les analyses de la couche active sont limitées ou incomplètes. Ces essais sont réalisés notamment en vue d'identifier les sites de substitution du chlore au sein du PA.

IV.1 Composition des groupements fonctionnels en surface de membranes OI vierges

Les groupements fonctionnels présents en surface de la membrane OI initialement vierge ont été identifiés par des techniques de spectroscopies complémentaires, dont l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

IV.1.1 Analyse infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), appliquée avec la technique de réflexion totale atténuée ou réflexion interne (ATR, description cf. § II.6.1.2), a été utilisée pour identifier les groupements fonctionnels caractéristiques du PA d'une membrane OI composite.

La figure IV.1 présente les spectres FTIR en ATR superposés de la surface de la membrane OI et d'un film de polysulfone pur (PSu), de composition similaire à la couche support dans la membrane OI. Une identification des bandes IR propres aux groupements du PA est proposée ci-dessous.

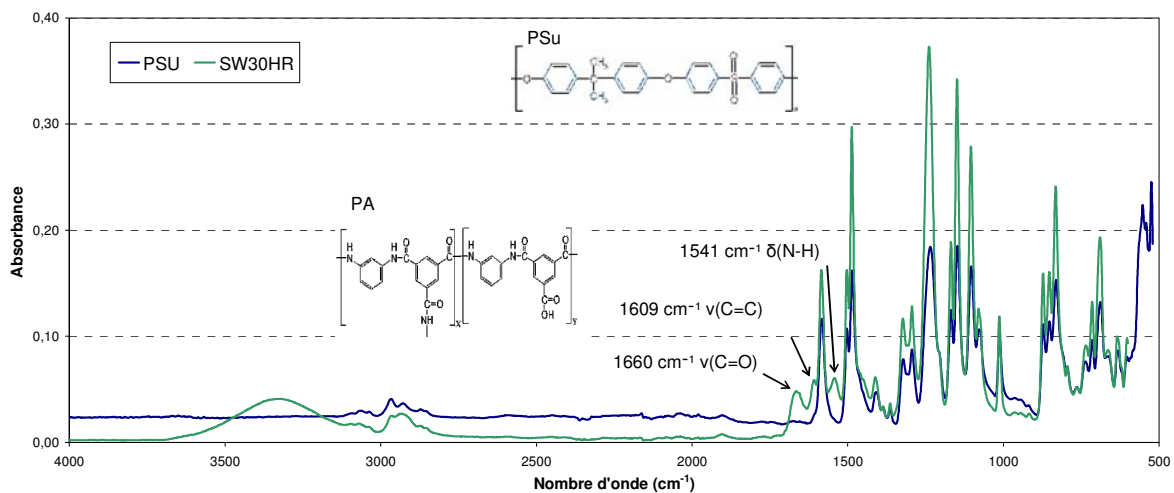


Figure IV.1 Spectres FTIR en ATR superposés de la surface d'une membrane OI vierge et d'un film de polysulfone pur. Ces spectres ont été réalisés à l'aide du spectrophotomètre IR Spectrum de Perkin Elmer sur un cristal en diamant.

L'analyse des surfaces sur des épaisseurs de centaines de nm voire du μm est inhérente à l'utilisation de l'ATR. La profondeur de pénétration est inversement proportionnelle à l'angle d'incidence, à l'indice de réfraction de l'échantillon et au nombre d'onde de transitions de

groupements présents. Ainsi à des nombres d'onde inférieurs à 2000 cm^{-1} , un rayon IR incident peut pénétrer à une profondeur supérieure à l'épaisseur de la couche active.

Par comparaison des spectres de la figure IV.1, il apparaît que les bandes d'absorption dans le domaine de 600 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} sont majoritairement attribuables aux vibrations de groupements du PSu. Les bandes dans le domaine $1280\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ sont notamment caractéristiques de groupements de la couche de PSu et sont couramment attribuées à l'élongation asymétrique des liaisons SO_2 (Her, 2000 ; Gaudichet-Maurin, 2005 ; Tang, 2009 ; Yadav, 2009). Comme décrit dans le paragraphe IV.2.3.2, des bandes caractéristiques de groupements du PA sont également présentes dans ce domaine de nombre d'onde ($600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$). Elles apparaissent dans la figure IV.1 superposées à celles du PSu et sont de manière générale de plus faible intensité, en raison de la différence de masse entre ces deux couches. Dans une étude exhaustive, Tang et al., 2009 ont réalisé une analyse IR approfondie sur 17 membranes denses en polyamide et polypipérazine OI et NF commercialisées (Tang, 2009). Ces auteurs montrent que quelques bandes d'absorption caractéristiques du PA peuvent être identifiées.

Par soustraction des deux spectres présentés sur la figure IV.1, trois bandes distinctes sont caractéristiques des transitions vibrationnelles de groupements du polyamide aromatique : l'amide I à 1660 cm^{-1} , l'amide II à 1541 cm^{-1} et la bande à 1609 cm^{-1} , en accord avec de nombreux travaux cités dans la bibliographie (Glater, 1985 ; Gabelich, 2005 ; Xu, 2006 ; Kwon, 2006). L'amide I résulte de contributions de l'élongation de la fonction carbonyle $\text{C}=\text{O}$ (prédominante), de l'élongation de la liaison $\text{C}-\text{N}$, et de la déformation de la liaison $\text{C}-\text{C}-\text{N}$ (McLachlan, 1964 ; Skrovanek, 1985 ; Kwon, 2006).

Dans ces études, l'amide II est décrit comme résultant de contributions de la déformation angulaire dans le plan de la liaison $\text{N}-\text{H}$ et de l'élongation vibrationnelle de la liaison $\text{C}-\text{N}$ du groupement amide secondaire.

Enfin, la bande à 1609 cm^{-1} est attribuée à l'élongation vibrationnelle de la liaison insaturée $\text{C}=\text{C}$ présente sur le cycle aromatique m-phénylènediamine (Socrates, 2001 ; Tang, 2009).

Dans le domaine de nombre d'onde de 2000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} les bandes d'absorption peuvent résulter de contributions multiples provenant du matériau mais également d'éléments présents en surface de l'échantillon, rendant l'identification plus imprécise. Une large bande à 3300 cm^{-1} est une illustration de la complexité de l'environnement chimique présent à l'interface. Pour les échantillons analysés, cette bande résulte vraisemblablement de la superposition de

l'élongation de la liaison N-H (comportant des fractions liées par liaison hydrogène à 3350 cm^{-1} et non associées à 3500-3400 cm^{-1} , Socrates, 2001), de modes vibrationnels des liaisons O-H (3400 cm^{-1} à 3670 cm^{-1} , Iwamoto, 2003) associés à la présence d'eau liée ou libre. Tang, 2007 ont mis en évidence par FTIR la présence d'un additif de nature alcool polyvinylique en surface de membranes OI en PA commercialisées pouvant contribuer également à la bande à 3300 cm^{-1} . A la lumière de cette étude, la présence d'un additif en surface de la membrane OI utilisée est discutée dans les paragraphes IV.1.3 et IV.2.3.1.

Par la suite, les transformations de la structure chimique (environnement chimique et interactions intra et intermoléculaires) induites par la chloration seront étudiées dans le domaine de nombre d'onde de 600 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} , incluant les trois bandes d'absorption spécifiques du PA.

IV.1.2 Spectres RMN

La figure IV.2 présente le spectre RMN CPMAS ^{13}C (polarisation croisée en rotation à l'angle magique) réalisé sur un échantillon de membrane OI dont la couche non tissée en polyester a été retirée par pelage.

La spectroscopie RMN a été réalisée, dans une première intention, afin de compléter les spectres IR décrits précédemment (figure IV.1).

Les pics observés sur ce spectre correspondent aux déplacements chimiques des groupements de la couche du polysulfone (thèse Gaudichet-Maurin, 2005). Le spectre RMN du carbone 13 d'un film de polysulfone pur est présenté en annexe (cf. figure A-IV-1).

Aucun déplacement chimique caractéristique de groupements du polyamide aromatique n'est observé sur le spectre présenté sur la figure IV.2. En définitive, la RMN du carbone 13 n'apporte pas d'éléments additionnels pour l'analyse de la couche active. Néanmoins, une discussion sur le vieillissement de la couche de polysulfone dans les conditions d'exposition considérées, basée sur les analyses FTIR-ATR et RMN, est proposée dans le paragraphe IV.2.1.

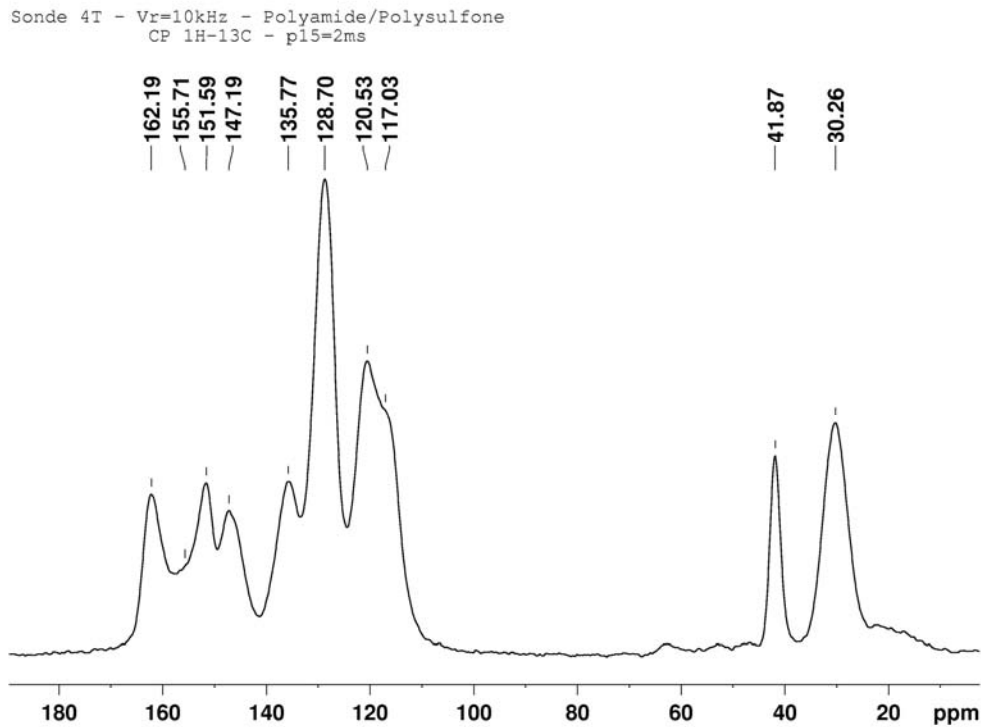


Figure IV.2 Spectre RMN CPMAS ^{13}C d'une membrane OI vierge en présence des couches de polyamide aromatique et de polysulfone. La couche support non tissée en polyester a été retirée par pelage.

Ces analyses mettent en lumière la difficulté inhérente liée à l'analyse de la couche fine de polyamide aromatique intégrée dans une membrane composite avec des techniques mesurant des propriétés dans la masse d'un échantillon, comme la RMN.

En ce sens, la synthèse et caractérisation de films de polyamide pur ont été réalisées pour compléter et affiner les analyses de la structure chimique réalisées sur membrane OI (cf. § IV.2.3).

Une autre approche pour l'extraction du PA, obtenue par dissolution de la couche de PSu dans un solvant organique (couramment N-méthylpyrrolidone ou diméthylformamide), a été proposée par Freger, 2004. Elle a été utilisée pour des travaux visant à analyser les propriétés de la couche en PA de membranes denses commercialisées (Bason, 2011 ; Freger, 2004, 2005 ; Zhang, 2009).

Comme décrit dans le paragraphe IV.2.3, les essais complémentaires de caractérisation de polyamide pur visent également à suivre des propriétés en surface de ce polymère, couche

active de la membrane OI. Ces analyses sont réalisées notamment à l'aide de la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) et de l'angle de contact, techniques sensibles à l'environnement chimique en surface.

IV.1.3 Analyse élémentaire par XPS

La spectroscopie XPS est principalement utilisée dans le cadre de cette étude pour évaluer la cinétique de réaction de la chloration, par suivi du pourcentage de chlore incorporé au sein de la couche active.

Un spectre de la membrane initialement vierge montre la présence des éléments carbone, oxygène et azote, confirmant ainsi la présence de polyamide aromatique en surface de la membrane, observé en IR. Le spectre met en évidence l'absence de chlore en surface de la membrane vierge, attendu à des énergies de liaison de 200 eV (figure IV.3).

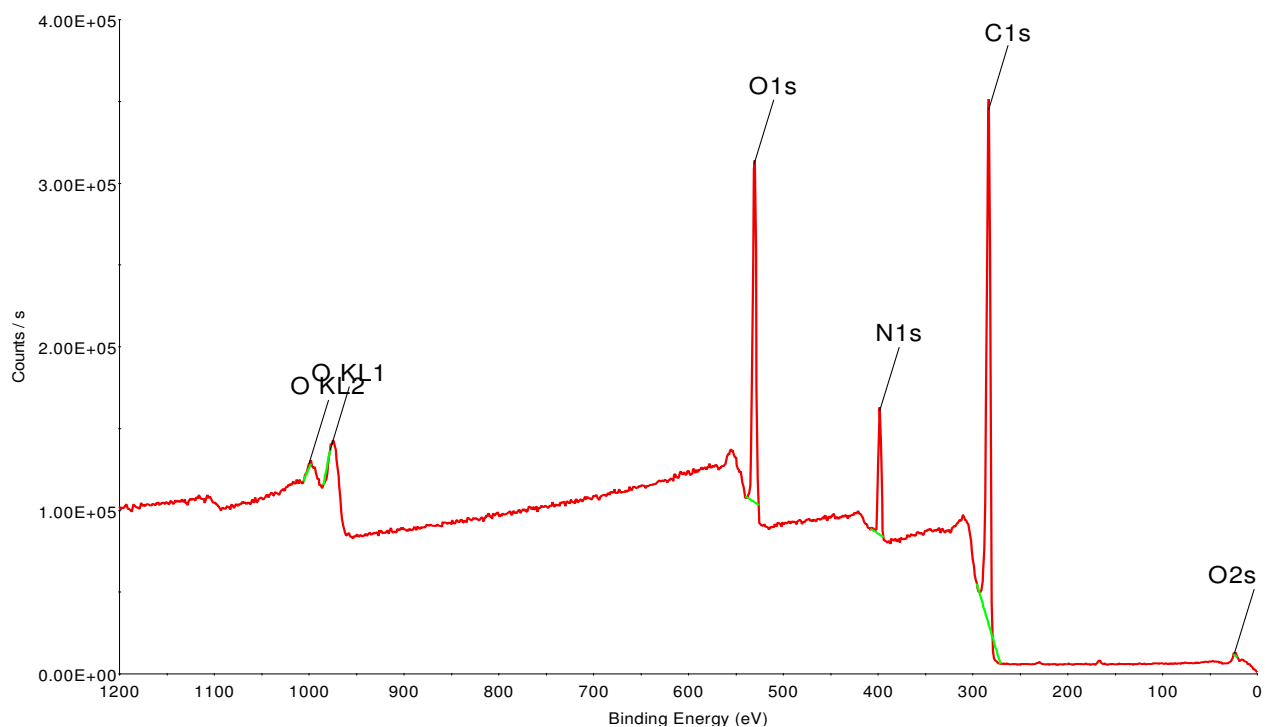


Figure IV.3 Spectre XPS de balayage de la couche active d'une membrane OI vierge obtenu sur une plage d'énergie de liaison de 0 à 1200 eV avec un pas de 1 eV.

La composition élémentaire moyenne en surface déterminée à l'aide de spectres de haute résolution sur 4 échantillons différents est présentée dans le tableau IV.1. Il comprend

également la composition de la couche support en PSu extraite avant analyse par pelage de la sous-couche non tissée.

Tableau IV.1 Composition élémentaire en surface de la membrane (couche active) et de la couche support en polysulfone déterminée par des spectres XPS de haute résolution avec un pas de 0,2 eV (résultats donnés en % atomique). Le rapport entre le pourcentage oxygène et azote en surface de la membrane est présenté.

Couches	C (1s)	O (1s)	N (1s)	S (2p)	Cl (2p)	O / N
Couche active	72,2 ± 0,4	18,2 ± 0,3	9,3 ± 0,8	--	0	2,0 ± 0,2
Couche support	82,1	13,9	--	4,0	0	--

Les compositions élémentaires en surface et dans la couche support de la membrane OI vierge semblent être cohérentes, respectivement, avec la présence de polyamide aromatique et de polysulfone (Tang, 2007 et 2009). Ceci est mis en évidence pour la couche support par le rapport O/C et le rapport S/C, respectivement de 0,17 et 0,05 selon la structure chimique du PSu présentée sur la figure IV.1.

Des informations supplémentaires sur la structure chimique en surface peuvent être déduites du rapport entre le pourcentage d'oxygène et d'azote O / N. L'analyse sur les 10 premiers nm en surface de la membrane indique que ce rapport est en moyenne de 2 (pour les 4 échantillons testés). Le polyamide aromatique, synthétisé par polymérisation interfaciale en présence d'un monomère trifonctionnel, comporte une certaine fraction de chaînes réticulées (cf. figure IV.4). Dans l'hypothèse d'un polymère réticulé à 100 %, les groupements fonctionnels obtenus par polymérisation sont des liaisons amides. Le pourcentage d'oxygène devrait alors être égal à celui de l'azote, et le rapport devrait être de 1 (fraction X sur figure IV.4). A l'inverse, un polyamide aromatique linéaire à 100 % comporte des groupements amides mais également des groupements terminaux de type acide carboxylique. Dans ce cas, le rapport O / N est de 2 (fraction Y sur figure IV.4). Le rapport est situé en moyenne entre 1 et 1,5 pour des films de polyamide aromatique pur.

Dans le cas de la membrane SW30HRLE-400 analysée, un rapport O/N supérieur (de 2 contre 1-1,5 pour un PA pur) semble être lié à la présence d'un additif riche en oxygène. Des déconvolutions des pics du C(1s), O(1s) et N(1s) ont été réalisées dans une première approche

(cf. § II.6.3). Les enveloppes déconvoluées mettent en évidence une contribution de plusieurs groupements. Un ajustement des spectres des éléments C(1s) et O(1s) correspondant à une structure chimiquement cohérente avec un PA réticulé est présenté sur la figure IV.4.

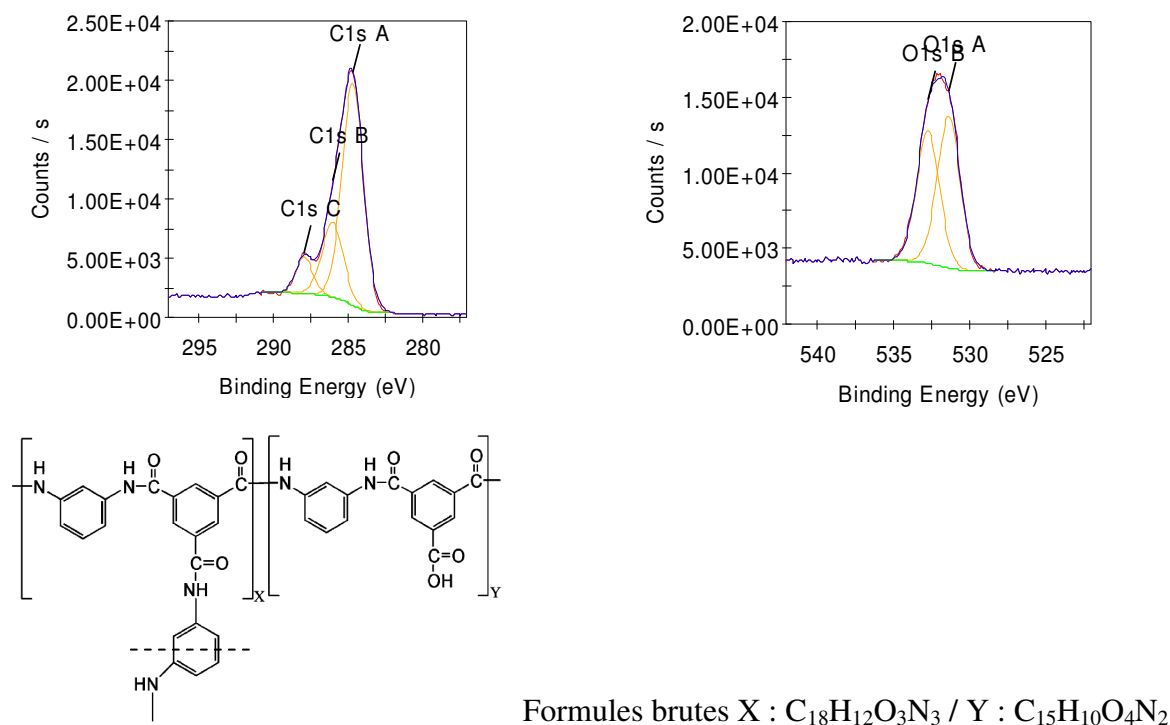


Figure IV.4 Déconvolution des spectres de haute résolution des éléments C(1s) et O(1s) d'un même échantillon de membrane vierge en PA.

Le spectre du C (1s) est déconvolué en 3 pics principaux résultant de contributions des groupements suivants : liaisons C-H de cycles aromatiques et/ de groupements aliphatiques à 284,6 eV (C1s A), liaisons C-N au sein des groupements amides et C-O dans une enveloppe située à 285,6 eV (C1s B) et les liaisons C=O au sein de groupements amide et/ou acide carboxylique à 287,9 eV (C1s C). Ces attributions sont cohérentes avec des données de la bibliographie, obtenues sur des fibres de carbone (Gardner, 1995) et des dérivés de polyamide aromatique (Inagaki, 1997 ; Wei, 2010).

La déconvolution du spectre O (1s) comporte deux attributions principales : les liaisons C=O de groupements amides et/ou acide carboxylique à 531,2 eV (O1s A) et des liaisons C-O à 532,3 eV (O1s B).

Le spectre N (1s) comporte une contribution attribuée à la liaison N-H du groupement amide à 399,9 eV.

L'identification de liaisons C-O par déconvolution des spectres C (1s) et O (1s) semble indiquer la présence d'un additif aliphatique de nature alcool ou dérivé en surface de la membrane OI. L'attribution des pics est sujette à de relatives incertitudes en raison de la sensibilité de l'XPS à l'environnement chimique en surface. Une comparaison de ces spectres est réalisée avec ceux obtenus sur un film de PA pur (cf. § IV.2.3.1).

Dans les surfaces analysées aléatoirement sur 4 échantillons différents, l'azote est systématiquement détecté (l'écart type étant de 0,8 %), signifiant que l'additif constitue vraisemblablement une couche fine de quelques nm et/ou est appliqué de manière non uniforme ou non continue en surface de la couche active (figure IV.5). Ces observations sont en accord avec des analyses élémentaires réalisées par Coronell et al., 2008 par spectroscopie de rétrodiffusion d'ions (RBS) sur la même membrane OI. Comme montré dans une étude précédente de cette équipe, l'énergie de rétrodiffusion d'un élément par RBS étant proportionnelle à la profondeur à laquelle se trouve l'élément analysé, les épaisseurs des différentes couches en surface peuvent être déterminées par cette technique (Mi, 2006 et 2007). L'épaisseur de la couche d'additif en surface de la membrane SW30HRLE a été estimée à 36 ± 25 nm par RBS. L'épaisseur de la couche d'additif est relativement importante au regard de la profondeur d'analyse élémentaire en XPS (de 10 nm).

Néanmoins, les équipes de Tang et al., et de Pacheco et al., ont observé par microscopie électronique en transmission (TEM) que l'additif est non-uniformément déposé en surface (Tang, 2007 et 2009 ; Pacheco, 2010). Ils attribuent cette répartition hétérogène à la morphologie rugueuse propre au polyamide aromatique obtenu par polymérisation interfaciale (Freger, 2003).

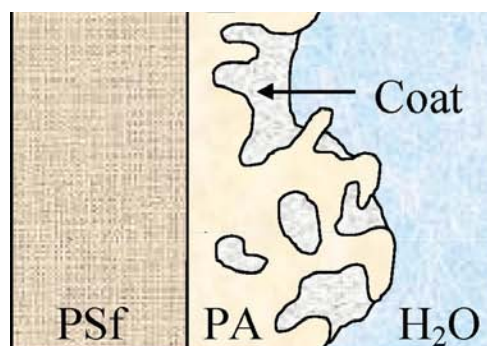


Figure IV.5 Représentation schématique de la surface d'une membrane OI comportant un PA rugueux et un additif déposé non uniformément (Source : Coronell, 2009).

En conclusion, la membrane considérée semble comporter en surface un additif assimilé à un dérivé d'un alcool polyvinylique réticulé, additif couramment utilisé pour le traitement de surface de membranes denses en PA (Petersen, 1993 ; Sanderson, 1994 ; Colquhoun, 2010 ; Peng, 2011). Cet additif est décrit comme rendant la surface de la membrane moins hydrophobe (Tang, 2009), ce qui est cohérent avec des angles de contact moyen de 30 ° déterminés par la méthode de la bulle captive contre 70 ° pour des films de PA pur (cf. § IV.2.3.1). L'absence de variation des valeurs d'angle de contact de membranes vierges avec le pH, la composition et force ionique d'une solution pourrait également résulter de la présence de cet additif en surface de la membrane (cf. annexe, tableau A-IV-2), bien que des variations des grandeurs de transfert aient été observées en osmose inverse (cf. § III.1).

Le polyamide aromatique de la membrane OI considérée a une structure réticulée (taux estimé à 94 % par RBS, Coronell, 2010). Cette couche est composée principalement de groupements amides et en proportion plus faible de groupements terminaux acide carboxylique et amine primaire, sites potentiels de réaction avec du chlore actif (Abia, 1998 ; Soice, 2003 ; Gitis, 2006 ; Deborde, 2008). Les transformations de la structure chimique de la couche active par exposition à du chlore actif et les implications sur ses propriétés structurales sont discutées dans le paragraphe IV.2. Des essais complémentaires réalisés sur des films de PA pur présentés dans le paragraphe IV.2.3 apportent des éclaircissements sur le mécanisme de chloration (sites réactifs).

IV.2 Analyse chimique et structurale de la surface de membranes OI chlorées

Dans la section précédente, il a été mis en évidence que l'analyse de la structure chimique de la fine couche active en PA est possible par spectroscopie FTIR en ATR et XPS. La caractérisation de chaque couche présente en surface de la membrane OI composite après chloration a été réalisée à l'aide de ces techniques. Il est montré notamment que la couche active est seule à être chimiquement modifiée dans les conditions d'exposition au chlore actif considérées. Des transformations de propriétés structurales induites sont analysées au regard de déplacements des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions carbonyle du PA. Un mécanisme de vieillissement de la couche de PA résultant de la chloration, dont le mécanisme de réaction est discuté en détail dans le paragraphe IV.2.3.2, est également proposé.

IV.2.1 Analyse des couches constitutives des membranes après chloration

Les couches de polysulfone et de polyester contribuent, respectivement, au support de la couche active et à la tenue mécanique de la membrane.

Les spectres FTIR et XPS de la couche non tissée en polyester (Bossu, 2007) montrent une absence d'incorporation de chlore et de modification de la structure chimique (non formellement identifiée) par exposition aux conditions de chloration les plus sévères (cf. spectres présentés en annexe, figure A-IV-3).

Depuis le développement de la méthode de synthèse de membrane OI en PA présentée par Cadotte et al. (1980 et 1981), il a été montré que des propriétés de la couche support de polysulfone (son hydrophilie et porosité principalement) peuvent impacter les conditions de synthèse de la couche active et influencer sur ses propriétés de sélectivité (Ghosh, 2009). La réactivité du polysulfone avec le chlore actif a été démontrée dernièrement dans les travaux de Rouaix et al., 2006 et de Gaudichet-Maurin et al., 2005. Ces deux études ont identifié un mécanisme de vieillissement du polysulfone par coupure de chaîne résultant d'une réaction radicalaire se produisant au niveau des groupements sulfones et favorisée en présence des espèces ClO^- et HOCl dans des proportions précises, obtenues à pH 8,0 (Gaudichet-Maurin, 2005 ; Causserand, 2008). La composition chimique et élémentaire de la couche de polysulfone initialement vierge puis exposée à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9 et 8,0 (conditions les plus sévères utilisées pour l'ensemble de la membrane) ont été analysées par spectroscopie FTIR en ATR, XPS et RMN CPMAS du ^{13}C .

Le spectre FTIR réalisé directement sur la couche de PSu extraite par pelage de la couche non tissée est présenté sur la figure IV.6.

Aucune modification des bandes IR associées à la chloration du PSu, notamment l'apparition d'un pic à 1034 cm^{-1} attribué à la formation d'un groupement sulfonate, couramment documentée (Gaudichet-Maurin, 2005 ; Yadav, 2009), n'a été observée dans ces conditions de chloration par immersion de la membrane, conduisant par ailleurs à une modification de la couche de PA (cf. figure IV.7). La diminution de l'intensité d'absorption de chaque bande est due à des conditions d'analyse différentes et ne résulte pas de transformations de la structure chimique du PSu.

Le spectre XPS révèle l'absence d'incorporation de chlore sur le polysulfone (cf. spectre présenté en annexe, figure A-IV-4).

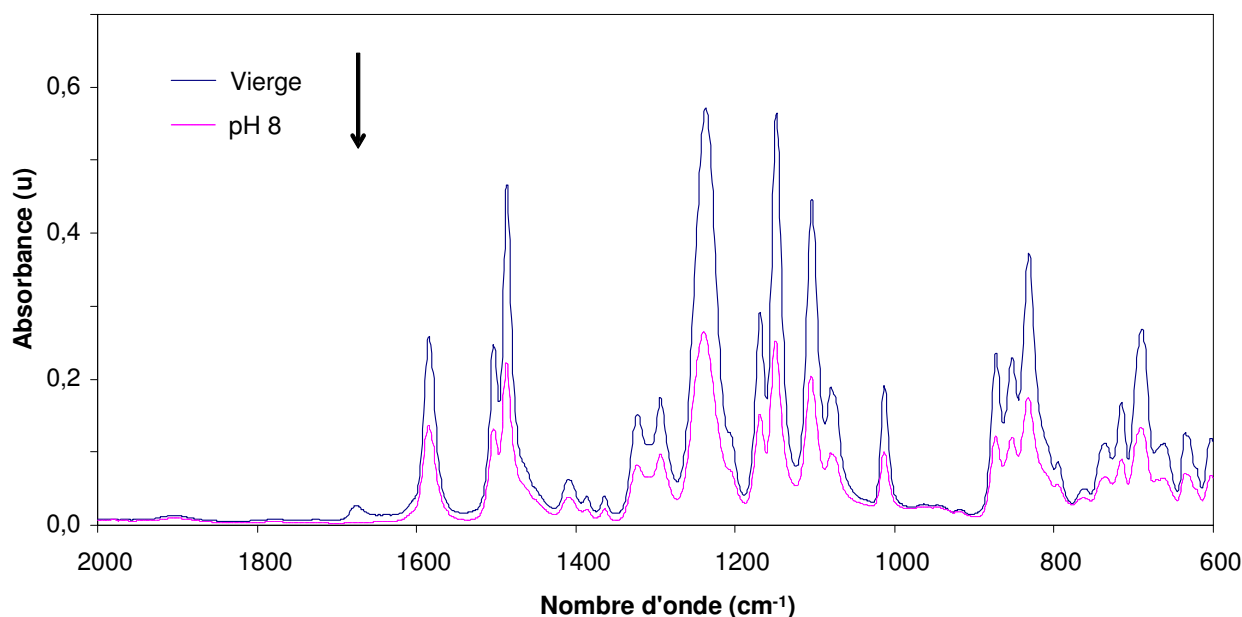


Figure IV.6 Spectre FTIR-ATR d'un film de polysulfone vierge et exposé à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 8,0. Analyse réalisée avec le spectrophotomètre IR Spectrum (Perkin Elmer) directement sur la couche de polysulfone extraite par pelage de la couche non tissée.

Des essais complémentaires réalisés par exposition directe de la couche de PSu à du chlore actif confirment l'absence de modification de la structure chimique de cette couche dans ces conditions d'exposition (cf. spectre RMN ^{13}C en annexe, figure A-IV-5).

La réactivité de la couche additive en surface de la membrane OI est discutée dans l'hypothèse de la présence d'un alcool polyvinylique (PVA) ou d'un dérivé éther probable (Colquhoun, 2010). Le PVA, alcool secondaire, peut former en présence de chlore actif une cétone (Deborde, 2008). Le dérivé éther est en revanche stable en présence de chlore actif (Colquhoun, 2010). La présence éventuelle d'un additif en surface (relativement stable vis-à-vis du chlore actif) ne devrait pas en conséquence engendrer de perturbation dans l'analyse des propriétés de la couche active (sélectivité et structurale) après exposition à du chlore actif.

IV.2.2 Transformations de la structure chimique de la couche active d'une membrane OI

De nombreuses études se sont intéressées à l'influence des conditions d'exposition au chlore actif (dose et pH) sur la transformation de la structure chimique du PA. Dernièrement Kwon et al., 2006 ont montré que la réaction est favorisée à pH acide, pH pour lequel les espèces HOCl ou Cl₂ sont prédominantes. Des doses d'exposition de 40 à 4000 ppm.h ont été appliquées dans le cadre de la présente thèse à pH 6,9 et 8,0, plage de variation du pH des eaux de mer prétraitées dans des applications de dessalement. Des expositions à pH 5,0 et 12, respectivement, pour lesquels les formes HOCl et ClO⁻ sont prédominantes, ont été réalisées en complément.

IV.2.2.1 Influence des conditions d'exposition. Rôle de l'espèce HOCl

Les spectres FTIR-ATR présentés (domaine de nombre d'onde de 1300-1800 cm⁻¹) ont été obtenus à pH 6,9. Les spectres sont présentés pour illustrer l'effet de la dose de chlore actif après exposition à 100, 400, 1000 et 4000 ppm.h. Les spectres sont volontairement séparés afin de différencier le déplacement et/ou la réduction en intensité des 3 bandes d'absorption caractéristiques du PA.

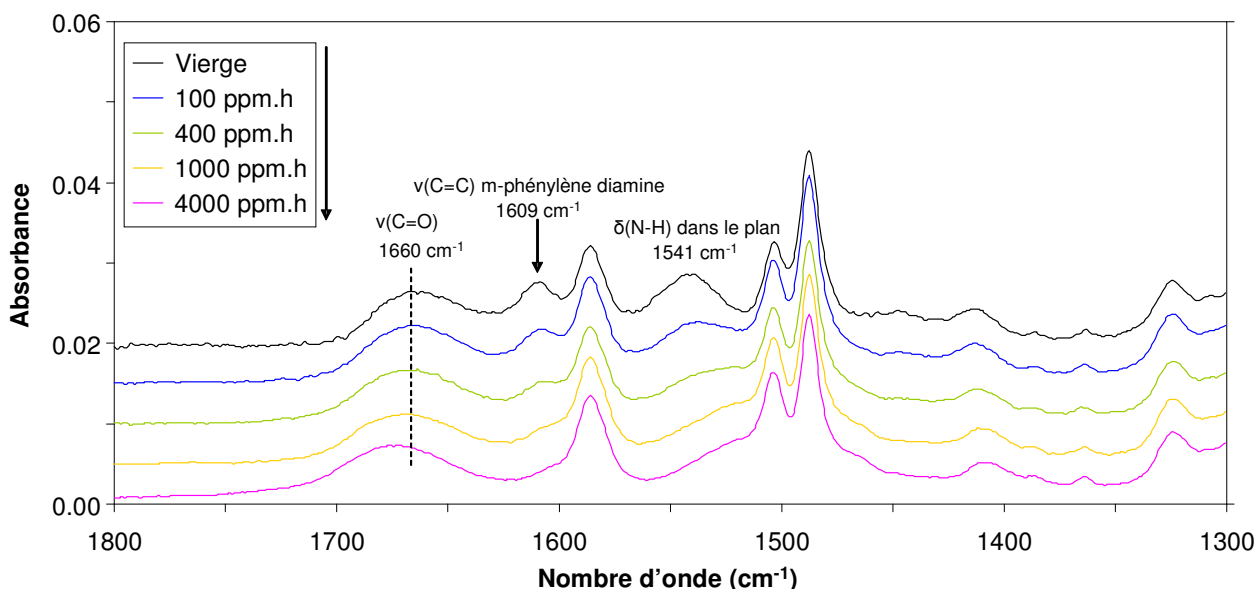


Figure IV.7 Spectre FTIR en ATR d'une membrane vierge et de membranes après exposition à du chlore actif à une dose de 100, 400, 1000 ou 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Les bandes d'absorption caractéristiques du PA (cf. attribution au § IV.1.1) évoluent avec l'augmentation de la dose d'exposition. En résumé, l'amide I à 1660 cm^{-1} , résultant principalement de la contribution de l'élongation de la liaison C=O, opère un déplacement vers des nombres d'onde plus importants (1680 cm^{-1}) avec l'augmentation de la dose d'exposition. La bande amide II à 1541 cm^{-1} , résultant principalement d'une contribution de la déformation dans le plan de la liaison N-H, opère un déplacement vers des nombres d'onde plus faible et son intensité diminue avec l'augmentation de la dose d'exposition. Enfin, la bande à 1609 cm^{-1} , attribuée à l'élongation de la liaison C=C du cycle aromatique amine, diminue en intensité d'absorption et disparaît pour des concentrations supérieures à 1000 ppm.h. Les évolutions des bandes du PA décrites ici sont cohérentes avec les observations réalisées sur d'autres membranes OI en PA commercialisées (Glater, 1983 ; Gabelich, 2005 ; Kwon, 2006 et 2008).

Indépendamment de la dose d'exposition, ces modifications sont plus marquées à pH acide (cf. annexe, figure A-IV-6). Pour les doses utilisées, aucune modification n'est observée à pH 12, pH pour lequel la forme HOCl est absente (cf. tableau II.3), ce qui est cohérent avec l'absence de détection de chlore incorporé au sein du PA (cf. résultats XPS sur la figure IV.8).

Les analyses FTIR en ATR sont cohérentes avec les transformations de la structure chimique supposées induites par le mécanisme de chloration (cf. Chapitre I). Une discussion sur ce point, alimentée des spectres FTIR, RMN et XPS d'un film de polyamide pur, est présentée au paragraphe IV.2.3.2.

Dans la plage de pH considérée, la présence de l'espèce HOCl semble conditionner la cinétique de réaction de chloration du PA, pressenti par les variations de perméabilité à l'eau ultrapure (cf. § III.2.3). Le pourcentage de chlore incorporé au sein de la couche en PA a été déterminé à des doses de chlore actif allant de 40 à 4000 ppm.h aux 4 pH considérés par spectroscopie XPS de haute résolution. La déconvolution du spectre de haute résolution du Cl (2p) révèle une contribution principale aux énergies de liaison de 200,3 eV attribuées à la présence de liaisons covalentes -Cl (Koo, 1987 ; Kang, 1998). Le spectre déconvolué pour un film de polyamide aromatique pur est fourni en annexe (cf. figure A-IV-7).

Le pourcentage atomique est déterminé par une méthode de semi-quantification (cf. § II.6.3). La résultante de la chloration est exprimée par le ratio entre le pourcentage de chlore incorporé et le pourcentage d'azote invariant et servant de référence pour l'exploitation des spectres XPS de membranes vierges et vieilles.

La figure IV.8 présente l'évolution de ce ratio pour différentes doses de HOCl, converties de la dose de chlore actif à partir de la fraction molaire de cette espèce aux 4 pH considérés.

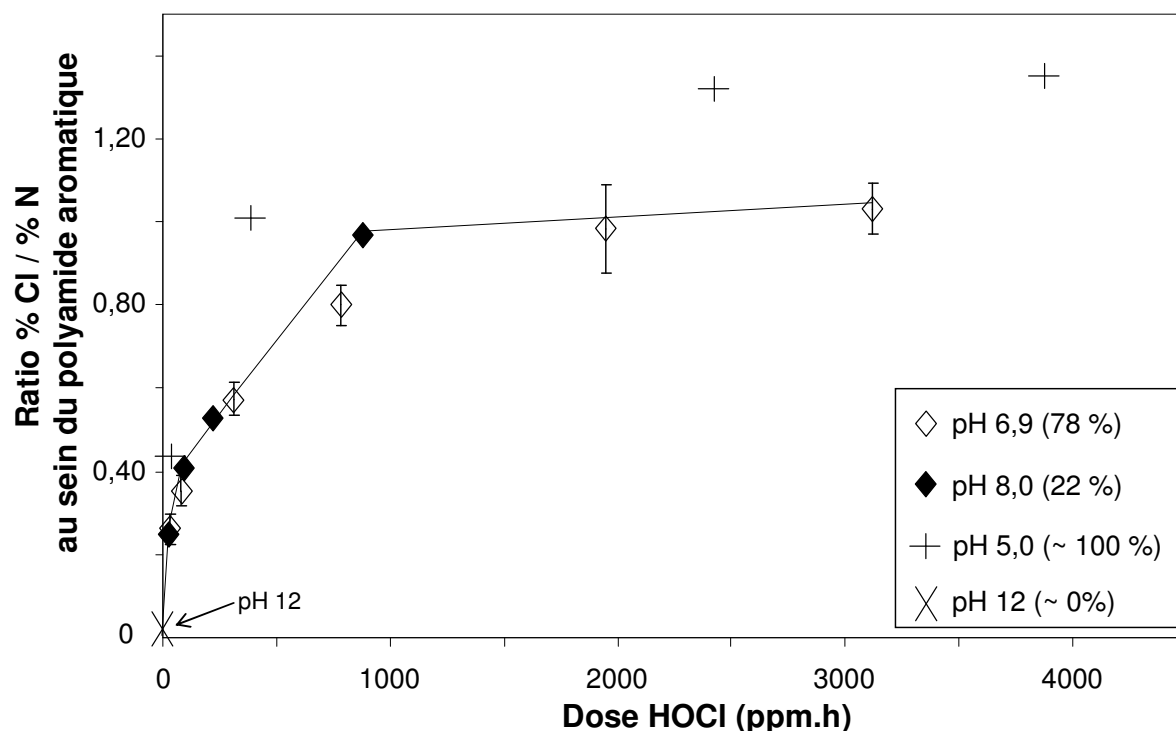


Figure IV.8 Ratio % Cl / % N au sein du polyamide aromatique en fonction de la dose de HOCl, convertie de la dose de chlore actif à partir des fractions molaires de HOCl aux 4 pH considérés. Pourcentages atomiques sont déterminés par des spectres XPS de haute résolution réalisés avec un pas de 0,2 eV. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types obtenus à pH 6,9.

Pour des pH supérieurs à 5,0, pH pour lesquels l'espèce Cl_2 n'est pas présente, le taux d'incorporation de chlore au sein du PA, normalisé par le ratio % Cl / % N, semble dépendre de la dose de HOCl. Cette espèce pourrait être, dans ces conditions d'exposition, la forme active dans la chloration de la couche active en polyamide aromatique, à l'origine des transformations de la structure chimique observées en IR.

A pH 5,0, la proportion de chlore incorporé pour une exposition à des doses de chlore actif similaires est systématiquement supérieure. La présence de dichlore dissous ($\text{Cl}_{2(s)}$), à un taux de 2,6 % d'après le diagramme de prédominance des espèces de chlore actif en fonction du pH (figure I.11), pourrait conduire à une chloration plus importante du PA.

Dans ces deux plages de pH, le taux d'incorporation du chlore atteint un palier pour des doses de HOCl supérieures à 2000 ppm.h, de 1 lorsque HOCl est la seule espèce active et de 1,35

avec la présence additionnelle de $\text{Cl}_{2(s)}$. Dans ces conditions, au moins deux atomes de chlore liés sont présents par unité du PA (cf. structure chimique figure IV.4).

Ce résultat semble apporter deux indications concernant le mécanisme de chloration du PA. D'une part, la substitution finale du chlore est réalisée sur le cycle aromatique, le ratio $\% \text{Cl} / \% \text{N}$ pouvant être supérieur à 1. D'autre part, à pH 5,0, et donc en présence de $\text{Cl}_{2(s)}$, une substitution directe du chlore sur le cycle aromatique pourrait être effectuée simultanément et indépendamment de la substitution du chlore en 2 étapes selon le mécanisme de réarrangement Orton, impliquant également une réaction intermédiaire sur la liaison N-H. Une chloration directe du cycle aromatique a été suggérée par les travaux de Glater et al., 1985. Cette réaction est favorisée par la présence d'un catalyseur, comme un acide de Lewis (Tarakeshwar, 1998).

L'incorporation du chlore sur la couche de PA dépend de deux phénomènes dynamiques durant la chloration : la diffusion du chlore au sein de la couche active et la cinétique de réaction avec les groupements fonctionnels. En surface, le taux d'incorporation du chlore est vraisemblablement contrôlé par la cinétique de réaction. Dans l'hypothèse d'une chloration finale localisée sur un cycle aromatique amine, la substitution du chlore limitée à un nombre de 2 en raison d'un encombrement stérique, comme suggérée par les travaux de Glater et al., 1983 et Soice et al., 2003 sur un PA linéaire et des molécules modèles, pourrait expliquer l'évolution du ratio $\% \text{Cl} / \% \text{N}$ (sur 10 nm) vers un palier (cf. figure IV.8). En complément, il apparaît que le ratio $\% \text{Cl} / \% \text{C}$ serait dans ce cas entre 0,13 et 0,17, respectivement pour un PA complètement linéaire ou réticulé. Ce ratio est compris entre 0,14 et 0,17 pour une dose de HOCl de 2000 ppm.h, dose seuil d'incorporation du chlore, respectivement pour une exposition à pH 6,9 et 5,0. Cependant, ce résultat est à moduler en raison de la présence d'un additif, un dérivé d'un alcool polyvinylique (cf. § IV.1.3), en surface de la membrane OI. L'évolution de ce ratio est commentée pour des films de PA pur (cf. § IV.2.3.2).

Une autre limitation pour l'incorporation du chlore au sein de la couche active concerne la diffusion du chlore en profondeur. Les analyses XPS présentées sur la figure IV.8 sont réalisées sur une épaisseur de 10 nm sans détérioration du matériau. La technique d'abrasion ionique a été appliquée pour obtenir un profil du ratio d'incorporation du chlore en profondeur de la couche active à l'aide d'un canon à ion Argon sur une surface de 2 x 2 mm et avec une puissance de 1kV et 1 μA . Après une durée d'abrasion donnée, une analyse XPS de haute résolution est réalisée pour C (1s), O (1s), N (s), Cl (2p) et S (2p).

L'abrasion ionique peut engendrer une détérioration de la surface de la couche active, observée notamment par une diminution du pourcentage d'oxygène avec la durée d'abrasion (Bartels, 1989). La figure IV.8 bis présente le profil du pourcentage atomique des espèces N (1s), Cl (2p) et O (1s) en fonction de la durée d'abrasion.

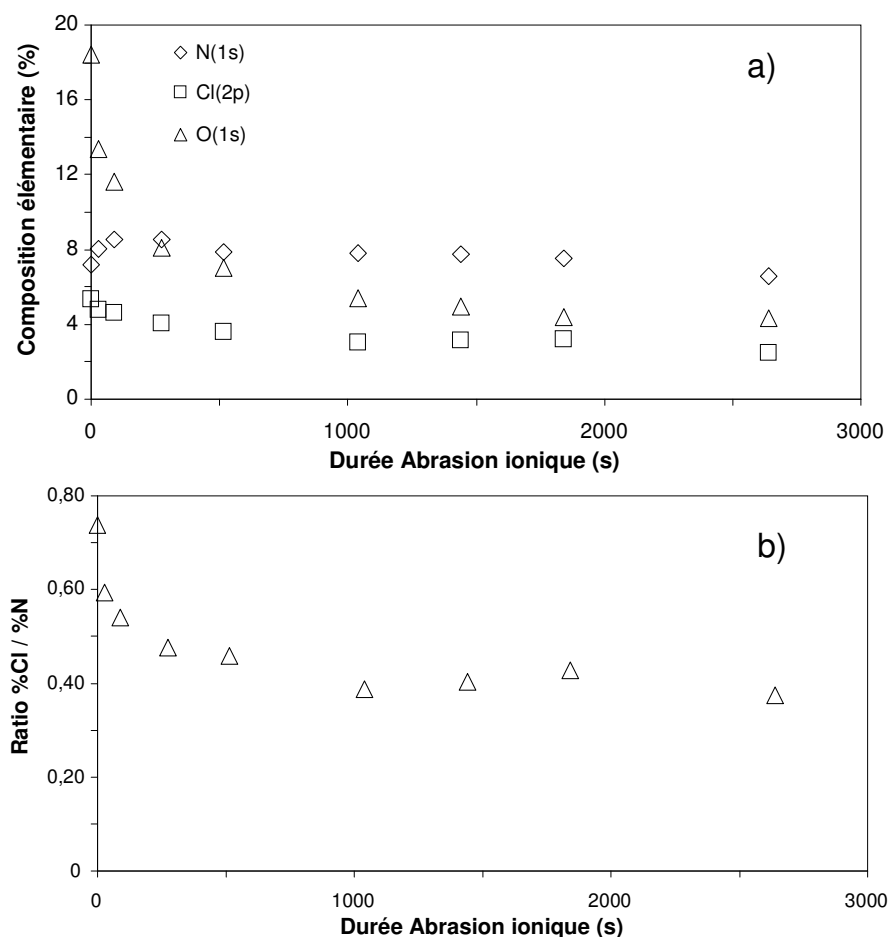


Figure IV.8 bis a) Profil de la composition élémentaire N (1s), Cl (2p) et O (1s) en fonction de la durée d'abrasion et b) ratio du pourcentage de chlore incorporé en fonction de la durée d'abrasion. Le coupon est exposé à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Les profils de pourcentage atomique de la figure IV.8 bis a) montrent que le contenu de la couche active en oxygène diminue sensiblement (de 18,4 à 4,3 %) tandis que le pourcentage d'azote, élément caractéristique du PA, est relativement inchangé sur la même durée d'abrasion. La diminution du ratio observé sur la figure IV.8 bis b) avec la durée d'abrasion pourrait être liée à une diminution du ratio d'incorporation de chlore en profondeur et/ou à une détérioration de l'élément chlore au sein de la couche de PA en raison de l'abrasion ionique. Ce profil met néanmoins en évidence, de manière qualitative, la présence de chlore en profondeur de la couche de PA après une durée d'abrasion de ~ 44 min (profondeur

d'analyse totale non déterminée). Il est important d'ajouter que les spectres XPS réalisés pour chaque durée d'abrasion ne comportent pas de signal du S (2p), signifiant que la couche support de PSu n'a pas été analysée au cours de cet essai.

L'incorporation du chlore au sein de la couche de PA engendre des modifications des bandes d'absorption IR pouvant être liées à une modification de la nature de liaisons chimiques (sites potentiels N-Cl, Ar-Cl, autre cf. § IV.2.3) et de l'environnement chimique au sein du réseau du PA. Le déplacement en nombre d'onde de la bande amide I (de contribution principale, la liaison C=O) sans modification de l'aire d'absorption est un bon indicateur pour l'étude des modifications des interactions intra et intermoléculaires au sein du PA induites par la chloration. Cette liaison n'est pas réactive en chloration. Skrovanek et al., ont montré dans une étude portant sur l'affaiblissement d'interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène (liaisons H) avec l'augmentation de la température que l'amide I est sensible à l'ordre conformationnel de chaînes de polyamide aliphatique (Skrovanek., 1985 et 1986). Ils montrent que l'absorption de l'amide I est déplacée vers un nombre d'onde supérieur, à 1670-1680 cm^{-1} , avec l'affaiblissement des liaisons H sous l'effet de l'augmentation de la température. En ce sens, des études réalisées sur des polyamides aliphatique, aromatique linéaire et aromatique réticulé convergent toutes sur un mécanisme d'affaiblissement d'interactions intermoléculaires par liaison H résultant de l'incorporation du chlore (McLachlan, 1964 ; Glater, 1985 ; Kwon, 2006 et 2008). Deux sites de substitution du chlore possibles sont proposés dans ces études. Ils sont discutés en détail dans le paragraphe IV.2.3.2.

Une déconvolution de la bande amide I, inspirée des travaux de Skrovanek et al., est présentée dans le prochain paragraphe. Elle vise à apporter des éléments de réponse expérimentaux sur l'affaiblissement des liaisons H intermoléculaires.

IV.2.2.2 Affaiblissement des interactions intermoléculaires par liaison hydrogène

La déconvolution de la bande amide I a été réalisée sur les spectres présentés sur la figure IV.9 dans un domaine de nombre d'onde de 1370-1750 cm^{-1} , domaine pour lequel une ligne de base linéaire est obtenue. Dans ce domaine, la déconvolution inclut la bande amide II, la bande à 1609 cm^{-1} et des bandes de la couche PSu présentes. L'amide I (bande d'intérêt) est déconvoluée en trois bandes d'absorption attribuées à des liaisons C=O liées par liaison H dans des phases cristallines (1640 cm^{-1}), dans des phases amorphes (1660 cm^{-1}), et à des

liaisons C=O non associées (1680 cm^{-1}). Chaque bande résulte de la convolution de fonctions Gaussiennes et Lorentziennes.

La figure IV.9 présente des résultats de la déconvolution obtenus sur une membrane vierge et une membrane exposée à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Les résultats du calcul de la déconvolution de chaque spectre (membranes neuve et vieillie) sont présentés ci-dessous :

- la largeur des bandes à mi-hauteur est maintenue constante ($W_{1/2}(1640\text{ cm}^{-1}) = 30 \pm 3\text{ cm}^{-1}$; $W_{1/2}(1660\text{ cm}^{-1}) = 38 \pm 2\text{ cm}^{-1}$; $W_{1/2}(1680\text{ cm}^{-1}) = 20 \pm 2\text{ cm}^{-1}$). La déconvolution en présence de ces trois bandes semble convenir pour l'ajustement du spectre d'origine d'une membrane vierge et vieillie.

- Les bandes d'absorption à 1660 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} sont modélisées sans contrainte ou ajustement par une fonction Gaussienne (contribution d'environ 80 %) et Lorentzienne (~ 20 %).

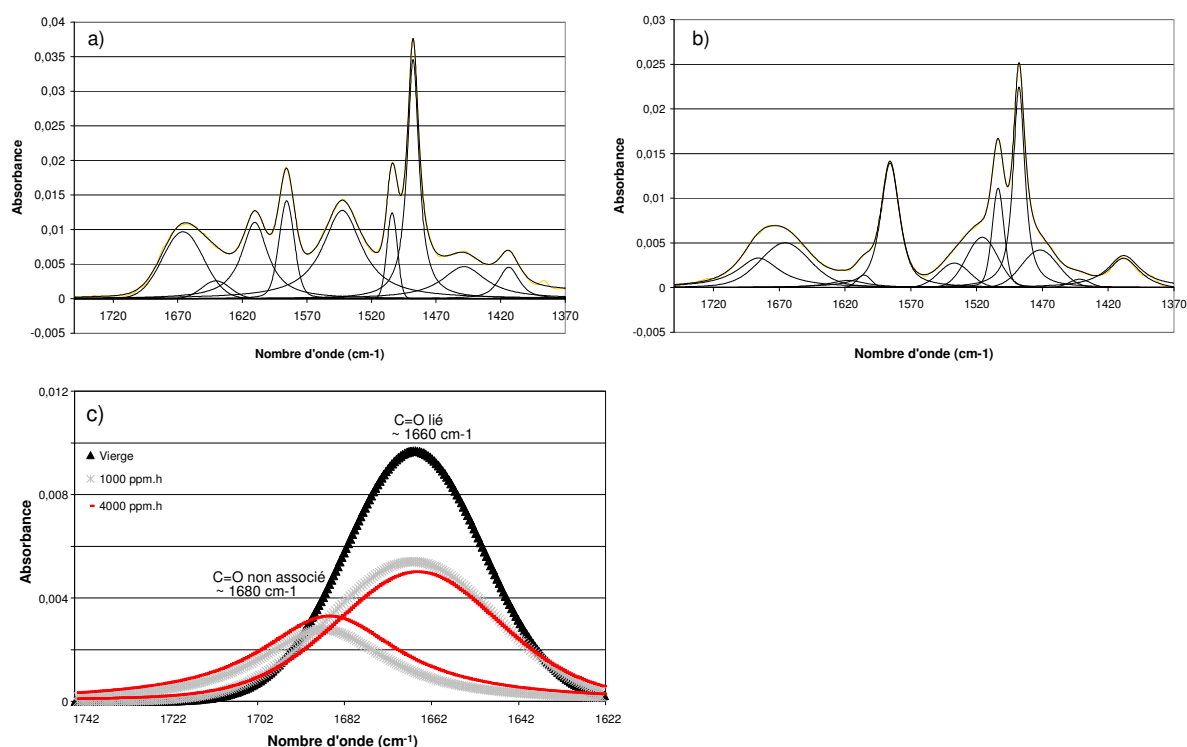


Figure IV.9 Spectres FTIR-ATR originaux, déconvolués et ajustés a) d'une membrane vierge, b) exposée à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, à pH 6,9 et c) superposition des résultats de la déconvolution de la bande amide I pour une membrane vierge et exposée à 1000 et 4000 ppm.h, pH 6,9.

La méthode de déconvolution utilisée suppose que le coefficient d'absorption molaire est similaire pour chacune de 3 bandes constituant l'enveloppe amide I. La modification des aires des bandes est donc attribuée à une variation de leur intensité d'absorption respective.

L'amide I d'une membrane vierge résulte principalement de la contribution de la bande à 1660 cm^{-1} attribuée aux liaisons C=O liées par liaison H dans les phases amorphes du PA.

La figure IV.9 montre que le déplacement progressif de la bande amide I vers un nombre d'onde plus élevé résulte de l'augmentation relative de la fraction de liaisons C=O non associées (bande à 1680 cm^{-1}) et de la diminution de la fraction de liaisons C=O liées par liaison H dans les phases amorphes (bande à 1660 cm^{-1}).

Les résultats de la déconvolution réalisée pour des membranes exposées à des doses de chlore actif de 40, 100, 400, 1000, 2500 et 4000 ppm.h, à pH 6,9 sont regroupés dans la figure IV.10 a). Ils correspondent à des résultats moyens issus de trois campagnes d'analyse.

L'aire totale de l'enveloppe amide I est inchangée (variation moyenne de 6%) entre membranes vierge et chlorées. L'hypothèse d'un coefficient d'absorption molaire similaire entre une membrane vierge et vieillie est validée par ce résultat.

Des variations irrégulières et non expliquées de l'aire totale de la bande amide I ont été observées pour les spectres des membranes exposées à 40 et 100 ppm.h de chlore actif (écart $\sim 21\%$). Les aires de chaque bande issue de la déconvolution sont exprimées en fonction de l'aire totale pour chaque condition de chloration afin de normaliser les évolutions de la bande amide I avec la dose d'exposition au chlore actif (figure IV.10 b)).

Des variations négligeables des aires de la bande à 1640 cm^{-1} sont observées. La diffusion des espèces de chlore actif à travers la couche de PA et la réaction avec ces groupements fonctionnels semblent donc être réalisées essentiellement dans les phases amorphes de ce polymère, en accord avec de précédents résultats (Avlonitis, 1992). Cependant, ces observations sont à moduler en raison de la faible contribution de la bande à 1640 cm^{-1} .

Globalement, l'aire de la bande à 1680 cm^{-1} augmente avec la dose de chlore actif tandis que l'aire de la bande à 1660 cm^{-1} diminue. La fraction de liaisons C=O non associées est de $30 \pm 8\%$ pour une exposition à 400 ppm.h de chlore actif (soit dans ce cas, 312 ppm.h HOCl) et atteint $50 \pm 8\%$ pour une dose de 4000 ppm.h (soit dans ce cas, 3120 ppm.h HOCl).

Ces résultats semblent confirmer expérimentalement un mécanisme de vieillissement du polyamide aromatique réticulé par affaiblissement d'interactions intermoléculaires de type liaison H par exposition à du chlore actif. L'implication de ce mécanisme de vieillissement macromoléculaire sur les propriétés de transfert de la couche active, décrites dans le chapitre III, est discutée en détail dans le chapitre V.

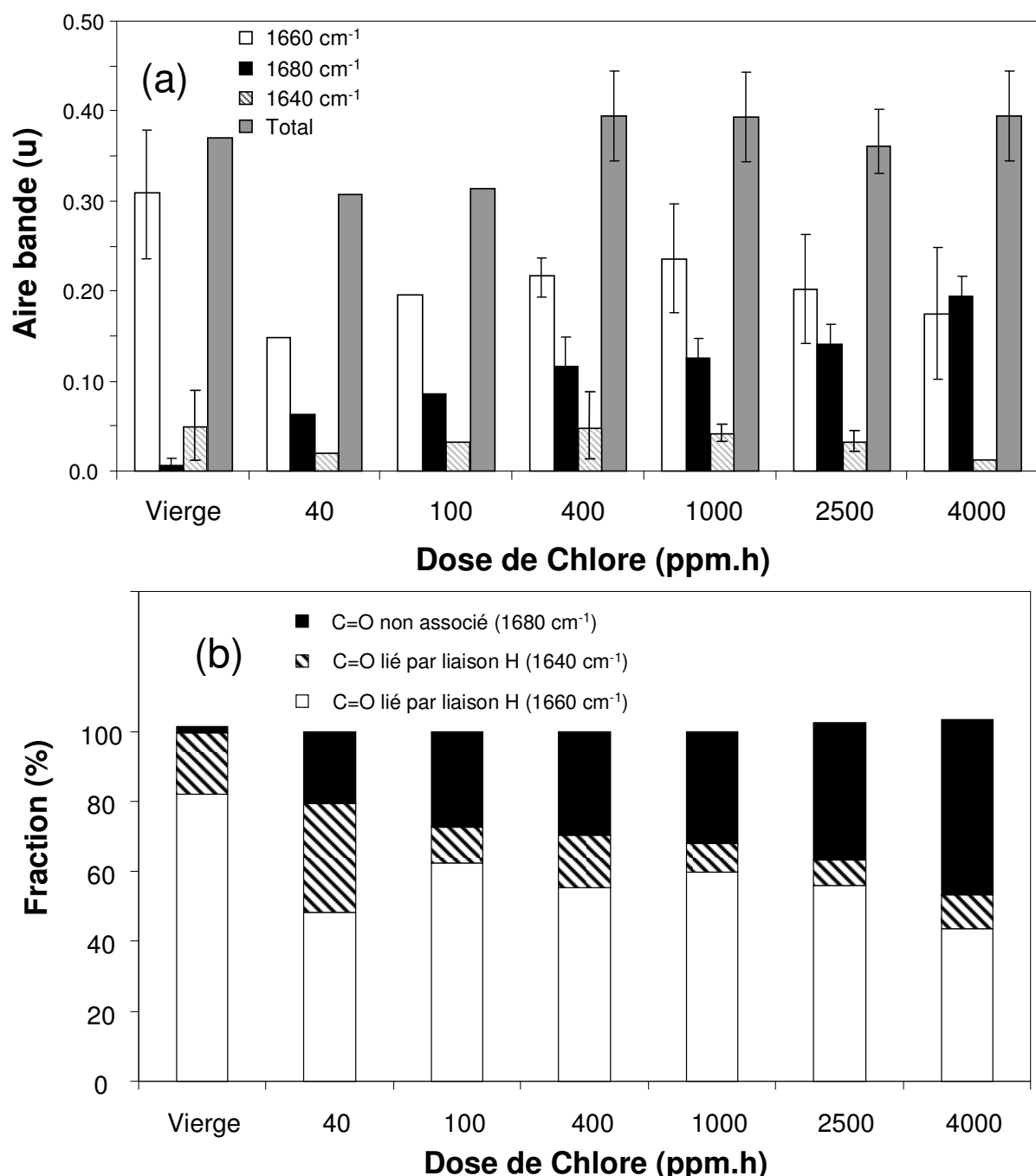


Figure IV.10 a) Aires des bandes attribuées aux fonctions carbonyles liées par liaison H dans les phases amorphes (blanc), dans les phases cristallines (rayée) et non associées (noir) issues de la déconvolution de l'amide I et b) fraction de chaque bande pour des membranes vierge et exposées à du chlore actif à des doses de 40, 100, 400, 1000, 2500 et 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Le taux de formation de liaisons C=O non associées (à 1680 cm^{-1} en IR) en fonction de la dose de HOCl semble évoluer en 2 phases : une augmentation importante de la fraction de liaisons C=O pour des doses de HOCl inférieures à 78 ppm.h, suggérant une substitution rapide des sites réactifs accessibles en surface du PA, suivi d'une augmentation linéaire avec la dose de HOCl, la réaction étant limitée par la diffusion de HOCl au sein du PA (figure IV.11). Cette variation semble être corrélée au ratio d'incorporation de chlore au sein de la couche active déterminé par XPS (figure IV.8 et IV.8 bis). Ce graphique illustre la transformation chimique et structurale rapide induite aux doses d'exposition les plus faibles. Le profil de variation de la fraction de liaisons C=O non associées est marqué par un changement de régime, vers 78 ppm.h HOCl. Ce point est discuté en détail dans le chapitre V au regard de la transformation des propriétés structurales du PA.

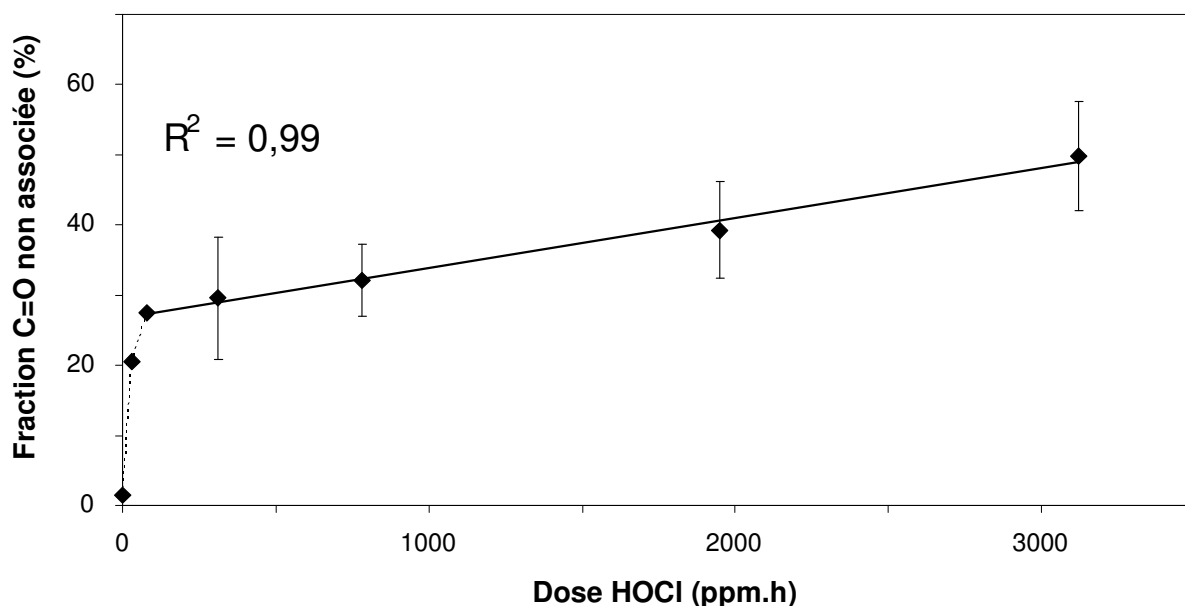


Figure IV.11 Fraction de liaisons C=O non associées (en interactions intermoléculaires amide-amide) en fonction de la dose de HOCl. L'exposition au chlore actif est réalisée à pH 6,9.

Ces résultats rejoignent des observations IR réalisées sur polyamide aliphatique (McLachlan, 1964) et aromatique linéaire (Glater, 1985). Ces travaux attribuent l'affaiblissement des interactions intermoléculaires de type liaison H à l'incorporation d'un halogène sur le cycle aromatique m-phénylènediamine. Les mécanismes de réaction proposés bien que résultant de la présence de dérivés halogénés différents (CCl_4 , Cl_2 , HOBr) conduisent à une forme de PA

halogéné proche de celle attendue avec le mécanisme de réarrangement Orton (Akdag, 2007), discuté dans le paragraphe IV.2.3.2.

IV.2.3 Mécanisme de chloration d'un polyamide aromatique réticulé

L'affaiblissement des interactions intermoléculaires par liaisons H résulte vraisemblablement de la formation de liaisons N-Cl ou C-Cl du cycle aromatique, produits potentiels du mécanisme de réarrangement Orton. L'identification des groupements modifiés et produits formés est réalisée par analyses FTIR et RMN CPMAS de films de polyamide aromatique réticulé non supportés.

IV.2.3.1 Composition élémentaire et morphologie d'un film de polyamide aromatique

La préparation de films de PA pur, synthétisé par polymérisation interfaciale (cf. chapitre I), a été adaptée pour obtenir des films de structure chimique comparable à celle de la couche active de membranes OI et d'épaisseur suffisante pour des analyses par spectroscopie.

La formation d'un film de PA réticulé dense est instantanée (Freger, 2003 ; Harder, 2009). Le PA comporte un film dense et un réseau de chaînes plus relâché en surface conférant à ce polymère une rugosité de plusieurs nm couramment commentée dans la bibliographie (Childress, 2000 ; Coronell, 2008 ; Pacheco, 2010) mais également une densité de charge liée à la présence de groupements terminaux n'ayant pas participé à la formation du réseau tridimensionnel (acide carboxylique et amine secondaire) (figure IV.12).

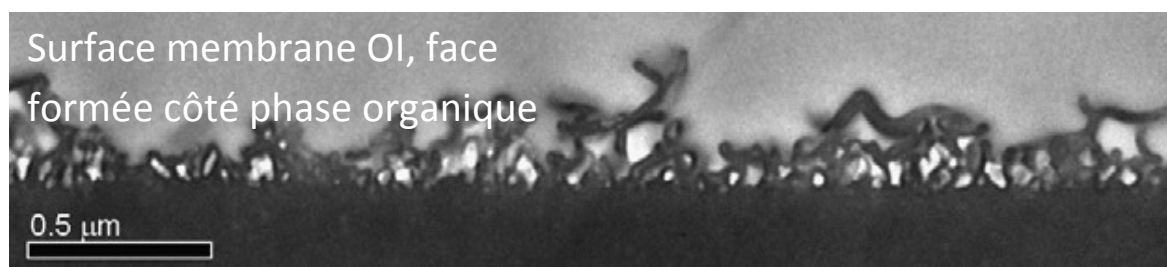


Figure IV.12 Coupe TEM d'une membrane OI composite de surface rugueuse (*Source : Pacheco, 2010*).

Différentes conditions de synthèse (concentration monomère TMC et durée de réaction) ont été étudiées afin d'obtenir un film de PA réticulé d'épaisseur suffisante pour des analyses par

spectroscopie. Les conditions standards de synthèse sont : 1 % m/v TMC, 3 % MPD, 1,1 % TEA et une durée de réaction de 10 minutes à température ambiante.

Dans ces conditions, le film de PA a une épaisseur de 140 nm et une rugosité de 45 nm, déterminées par profilométrie à contact.

La composition élémentaire moyenne déterminée par des spectres XPS de haute résolution du C(1s), O(1s) et de N(1s) sur 4 échantillons séparés est présentée dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 Composition élémentaire en surface d'un polyamide aromatique pur déterminée par des spectres XPS de haute de résolution (résultat donnés en % atomique). Le rapport entre le pourcentage oxygène et azote en surface de la membrane est présenté.

C (1s)	O (1s)	N (1s)	O / N
74,7 ± 0,9	14,0 ± 1,3	9,9 ± 0,6	1,4 ± 0,2

Dans les conditions de synthèse standards, le rapport O/N est inférieur à 1,5, ce qui signifie que le film de PA comporte une proportion (non déterminée) de liaisons amides réticulées et des groupements terminaux acide carboxylique, identifiés en FTIR (cf. figure IV.13 et tableau IV.3). La proportion d'azote est proche de celle déterminée en surface de la couche active d'une membrane OI.

Cette composition conforte l'hypothèse de la présence d'un additif hydrophile en surface de la membrane OI (cf. § IV.1.3). Une vérification supplémentaire est apportée par des mesures d'angle de contact. Il est de $70 \pm 8^\circ$ en surface du film de PA pur, cohérent avec des données de la bibliographie pour des membranes en PA (Tang, 2009), contre $30 \pm 3^\circ$ déterminé en surface de la membrane OI dans des conditions similaires (méthode de la bulle captive, échantillons immergés dans de l'eau UP).

Un spectre FTIR en transmission d'un PA pur non supporté est présenté sur la figure IV.13. Le PA pur est obtenu dans des conditions de synthèse standard (cf. § IV.2.3.1).

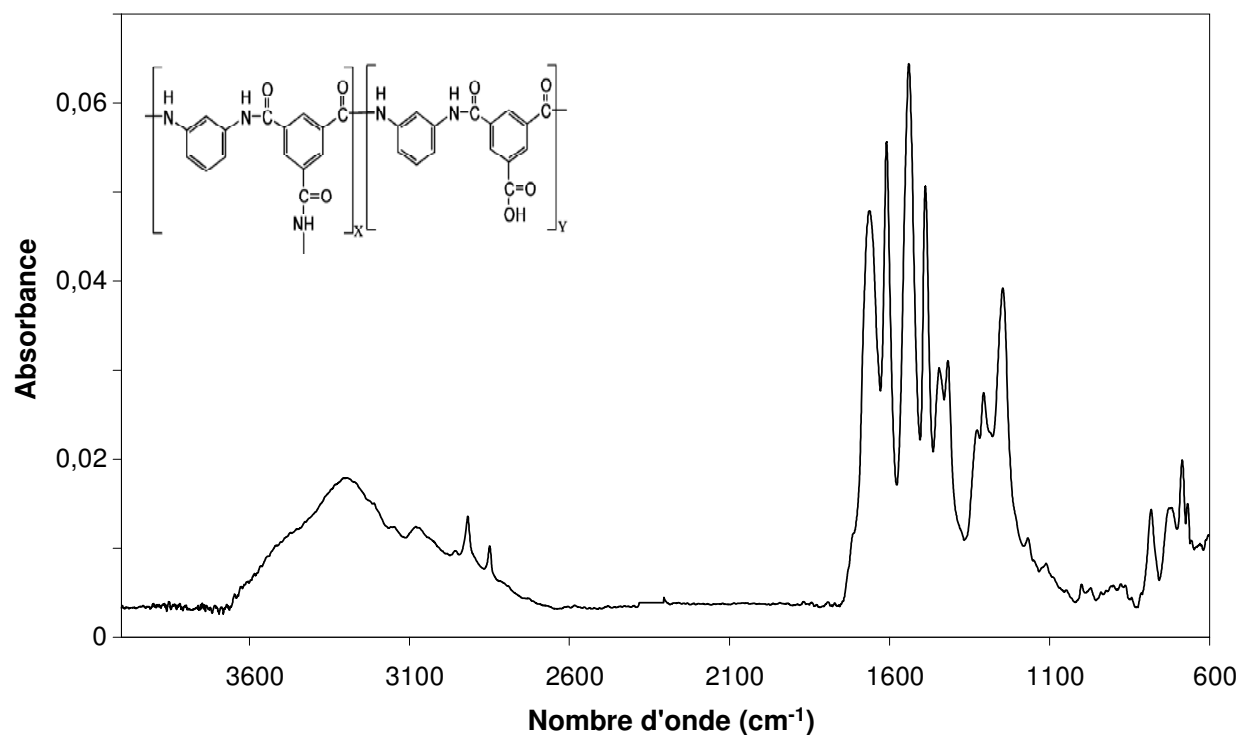


Figure IV.13 Spectre FTIR en Transmission d'un polyamide aromatique pur non supporté vierge.

Les principales attributions des bandes dans le domaine de nombre d'onde de 600 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} sont données dans le tableau IV.3.

Les attributions sont cohérentes avec la structure chimique d'un polyamide aromatique tridimensionnel constitué principalement de groupements amide. L'interprétation de l'ensemble du spectre de ce polymère est complexe en raison de contributions multiples, dont notamment l'isomérisie de configuration des chaînes du PA, inhérente aux cycles aromatiques asymétriquement substitués (méta-phénylènediamine, Garcia, 2003). La contribution d'autres groupements, dont l'amine aromatique primaire ($1250\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$) est difficile à évaluer en raison de la proximité de bandes IR de groupements amides ou aromatiques, majoritaires.

Les conditions de synthèse du PA (concentration du monomère en phase organique et durée de réaction) influent sur l'intensité des spectres FTIR et sur la présence du groupement acide carboxylique. Les spectres FTIR réalisés sur des films préparés à 1 % et 3 % TMC et pour des durées de réaction de 4 et 10 min sont fournis en annexe (cf. figure A-IV-8).

Tableau IV.3 Principales attributions des bandes d'absorption FTIR en Transmission d'un polyamide aromatique pur (Référence : Socrates, 2001).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignment
1720	$\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement $-\text{COOH}$
1661	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (amide I)
1609	$\nu(\text{C}=\text{C})$ du cycle benzénique m-phénylènediamine
1541	$\delta(\text{NH})$ déformation dans le plan et $\nu(\text{C}-\text{N})$ (amide II)
1489	$\nu(\text{C}=\text{C})$ du cycle benzénique m-phénylènediamine
1447	$\nu(\text{C}=\text{C})$ du cycle benzénique m-phénylènediamine
1417	$\nu(\text{C}-\text{N})$ du groupement amide secondaire
1324-1300	$\nu(\text{C}-\text{N})$ et $\delta(\text{NH})$ déformation dans le plan (amide III)
1245	$\delta(=\text{CH})$ aromatique tri-substitué et amide III
783	$\delta(=\text{CH})$ déformation hors du plan du m-phénylènediamine
731	$\delta(\text{C}=\text{O})$ déformation hors du plan (amide IV)
685	$\delta(=\text{CH})$ déformation hors du plan du m-phénylènediamine

Un film de polyamide aromatique non supporté de morphologie et composition chimique proche de celle de la couche de membrane OI est obtenu. La transformation de la structure chimique de ce film par exposition à du chlore actif dans des conditions de pH où les espèces HOCl et ClO⁻ sont présentes, est discutée dans le paragraphe IV.2.3.2.

IV.2.3.2 Groupements fonctionnels modifiés par la chloration

L'incorporation du chlore au sein du polyamide est confirmée par les spectres XPS de haute résolution. Le spectre Cl(2p) comporte une contribution principale à une énergie de liaison de 200,3 eV, identique à celle observée en surface d'une membrane OI chlorée (cf. annexe, figure A-IV-7). Le ratio %Cl / %N varie entre 0,6 et 1,0 pour des doses d'exposition au chlore actif de 31 à 3120 ppm.h HOCl, proportions proches de celles obtenues sur des membranes OI.

Le ratio %Cl / %C atteint 0,15 pour une exposition à 3120 ppm.h HOCl, proche de la valeur théorique de l'incorporation de deux atomes de chlore par cycle aromatique amine.

Les analyses des films de PA sont réalisées sur la face formée au sein de la phase organique durant la polymérisation interfaciale.

Les évolutions des bandes vibrationnelles IR après exposition à du chlore actif présentées sur la figure IV.15 sont commentées ci-dessous pour des films préparés dans les conditions standards de synthèse.

La bande d'absorption amide I, attribuée principalement à la liaison C=O du groupement amide non affectée par la substitution du chlore, subit un déplacement en nombre d'onde (commenté détail plus bas) mais ne varie pas en intensité. Les modifications en intensité d'absorption de bandes IR sont systématiquement rapportées à l'intensité de l'amide I.

La chloration d'un PA semble résulter en une substitution du chlore principalement localisée sur le cycle aromatique m-phénylènediamine, vraisemblablement en ortho-para activée par le substituant -NH (figure IV.14). Cette transformation est illustrée (symbole 2 sur la figure IV.15) par la baisse en intensité de la bande caractéristique de l'élongation du groupement C=C (symbole 1) et par la baisse et disparition avec l'augmentation de la dose de chlore actif des bandes à 685 et 783 cm^{-1} attribuées à la déformation dans le plan des liaisons C-H. Une indication supplémentaire sur le mécanisme de substitution aromatique du chlore est apportée par l'analyse de la bande à 1245 cm^{-1} . Elle résulte principalement de la déformation de la liaison =C-H du benzène triacidocarboxylique (symbole 5 sur la figure IV.15). L'intensité de cette bande est inchangée pour les conditions d'exposition considérées, cohérent avec la présence de substituants électroattracteurs C=O (possédant un effet mésomère -M), orientant en position méta et ayant un effet désactivant sur la réaction de substitution électrophile sur ce cycle aromatique. Des analyses similaires ont été observées sur un PA linéaire (Glater, 1994 ; Akdag, 2007).

Des bandes IR de faibles intensités apparaissent à 1030-1100 cm^{-1} avec la chloration (symbole 6 sur la figure IV.15). Elles indiquent une substitution du chlore sur le cycle aromatique m-phénylènediamine et la formation de liaisons =C-Cl (Glater, 1985 ; Socrates, 2001), confortée par les spectres RMN CPMAS présentés sur la figure IV.17.

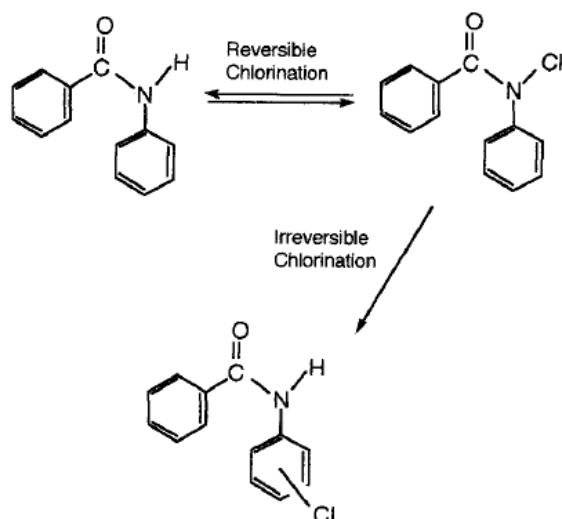


Figure IV.14 Représentation schématique de la chloration du motif principal d'un polyamide aromatique par réarrangement Orton. Sites de substitution sont la liaison RCON-H et le cycle m-phénylènediamine (Source : Soice, 2003).

La bande amide II (symbole 3 sur la figure IV.15) est marquée après chloration par une diminution de l'intensité d'absorption. Il apparaît que cette diminution est d'autant plus importante que la dose de chlore actif en solution est élevée (et donc que l'incorporation du chlore au sein de la membrane est importante). Cette diminution pourrait résulter de la substitution de la liaison $-NH$, première étape du mécanisme de réarrangement Orton (figure IV.14). La formation d'une liaison N-Cl (non démontrée par les spectres FTIR obtenus), n'explique pas en revanche à elle seule le déplacement de la bande amide II vers un nombre d'onde inférieur après chloration, couramment attribué à l'affaiblissement de liaisons H intermoléculaires amide-amide (Gabelich, 2005 ; Kwon, 2006 et 2008). En outre, dans le domaine de nombre d'onde de 1300 cm^{-1} à 1417 cm^{-1} (symbole 4), les bandes d'absorption (contributions principales de $\nu(C-N)$ et $\delta(NH)$) sont déplacées vers des nombres d'ondes inférieurs.

Skrovanek et al., observent une diminution en intensité et en nombre d'onde de la bande amide II avec l'affaiblissement des liaisons H au sein d'un polyamide aliphatique par chauffage (Skrovanek, 1985 et 1986). Ils proposent que la baisse en intensité de la bande amide II (non modifiée chimiquement) résulte d'une diminution du coefficient d'extinction de cette bande avec le déplacement vers un nombre d'onde d'absorption propre de cette liaison suite à l'affaiblissement de liaisons H.

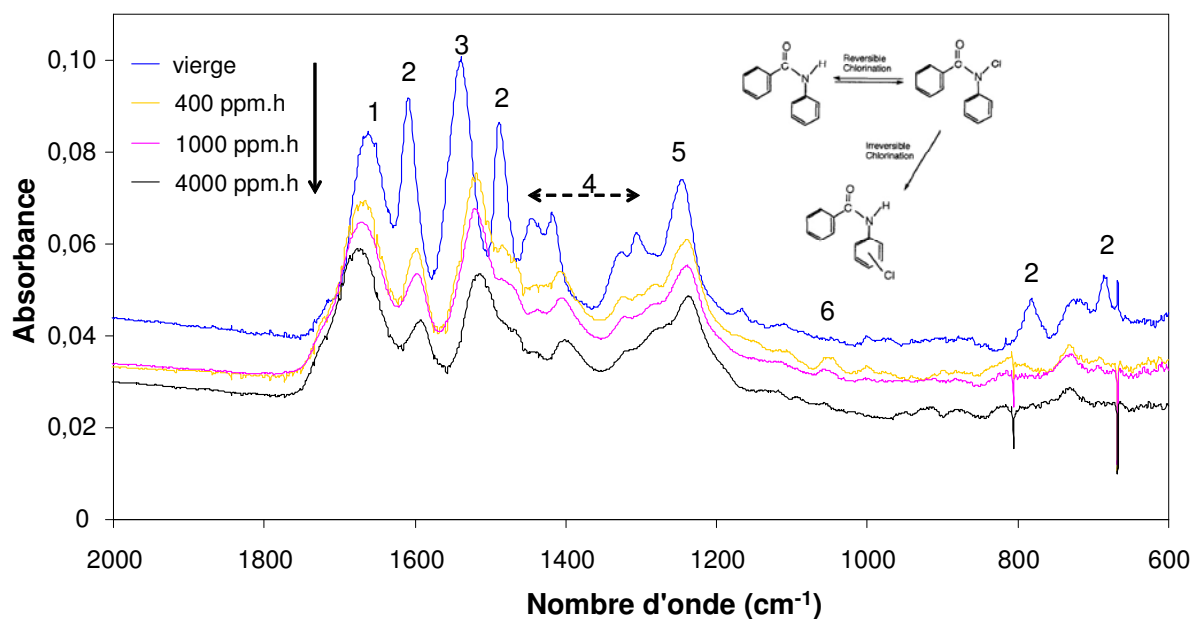


Figure IV.15 Spectre FTIR en Transmission d'un polyamide aromatique pur non supporté après exposition à des concentrations en chlore actif de 400, 1000 et 4000 ppm.h, pH 6,9. Le mécanisme de chloration par réarrangement Orton est présenté.

Dans le cadre des transformations de bandes FTIR de polyamide aromatique chloré, ce modèle soutient l'hypothèse de l'obtention d'une substitution du chlore sur le cycle aromatique m-phénylènediamine. Cette substitution conduirait à la formation d'interactions intramoléculaires par liaison H de type $=\text{CCl}\cdots\text{HN}-$ (Brammer, 2001) à l'origine d'un affaiblissement d'interactions intermoléculaires amide-amide par liaison H, comme suggérée par Glater et al., 1985 et également observée par Wu et al., 1996.

L'évolution des bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ est marquée par un déplacement vers un nombre d'onde inférieur (de 10 et 20 cm^{-1} , respectivement, pour les bandes à 1609 et 1489 cm^{-1} après chloration à 4000 ppm.h de chlore actif). Ce déplacement en nombre d'onde pourrait résulter de plusieurs contributions liées à l'incorporation du chlore (effet inductif - I et mésomère + M), dont une masse atomique plus importante et une délocalisation de la densité de charge au sein du cycle aromatique.

Le déplacement de la bande amide I (symbole 1 sur la figure IV.13) vers un nombre d'onde plus élevé après chloration, commenté dans le paragraphe IV.2.2.2 pour des membranes OI, semble résulter de l'affaiblissement de liaisons H intermoléculaires par incorporation du chlore sur le cycle aromatique m-phénylènediamine et de ce fait au renforcement de la cohésion de la liaison C=O, comme illustré sur la figure IV.16 (Loi de Hooke).

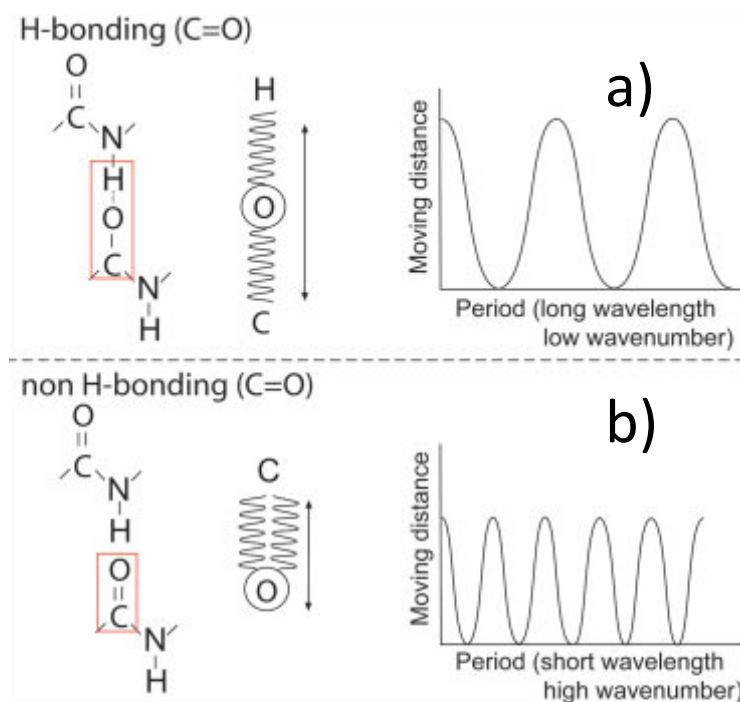


Figure IV.16 Représentation schématique du mode de vibration par élongation de la liaison C=O et de son influence sur la fréquence ou nombre d'onde d'absorption en IR lorsque a) associée par liaison H et b) non associée (*Source : Kwon, 2008*).

Des spectres complémentaires obtenus par RMN CPMAS du carbone 13 sont présentés sur la figure IV.17.

Le spectre RMN CPMAS ^{13}C du PA vierge montre des résonances pour des groupements amides aromatique à 166 ppm et pour les carbones aromatique à 141, 133, 130 et 116 ppm. Le spectre RMN CPMAS du proton-homodécouplé (cf. annexe, figure A-IV-9) montre une enveloppe entre 5 et 10 ppm et une large bande à 12 ppm.

Les attributions des déplacements chimiques du PA vierge ont été déterminées à partir de résultats de simulation (cf. annexe, figure A-IV-10), réalisée avec MestRenova (MestreLab) pour le spectre ^{13}C , et par déconvolution des spectres ^1H (cf. annexe, figure A-IV-11), réalisée avec le logiciel Topspin (Bruker). Elles sont cohérentes avec des données de la bibliographie (Xu, 2006).

Tableau IV.4 Attributions des déplacements chimiques du ^1H et du ^{13}C du polyamide aromatique pur. Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence pour les déplacements chimique.

δ (ppm) ^1H	Attribution	δ (ppm) ^{13}C	Attribution
4,75	Eau physiosorbée	116	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ en ortho de $-\text{CNH}$
6,4	H lié à un $\text{C}_{\text{aromatique}}$	130	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ de $=\text{CNH}$
8	H lié à un $\text{C}_{\text{aromatique}}$	134	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ de $=\text{CC}=\text{O}$ ou $=\text{CCOOH}$
9,7	H du groupement amide	166	C du groupement $-\text{C}=\text{O}$ ou $-\text{COOH}$
12,5	H du groupement $-\text{COOH}$		

Le spectre RMN ^{13}C d'un PA chloré montre une disparition des déplacements chimiques à 116 et 130 ppm et un élargissement de la bande à 166 ppm. Ces transformations confortent qualitativement la formation d'un PA halogéno-substitué sur le cycle aromatique m-phénylènediamine (disparition du pic à 116 ppm) et l'affaiblissement d'interactions amides-amides par liaison H résultant (disparition du pic à 130 ppm et élargissement de l'enveloppe à 166 ppm).

Des variations des déplacements chimiques ^1H et ^{15}N caractéristiques des groupements du cycle aromatique et de la liaison $-\text{NH}$ sont difficiles à analyser en raison de la faible intensité du spectre RMN ^{15}N (cf. spectres en annexe, figure A-IV-12) et d'un découplage dipolaire $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ insuffisant sur le spectre RMN ^1H . Aucune information additionnelle ne peut être apportée par ces spectres.

L'enveloppe à 134 ppm est inchangée après exposition au chlore actif dans les conditions les plus sévères considérées, 4000 ppm.h à pH 6,9. Ceci est cohérent avec la stabilité des bandes IR caractéristiques des groupements du cycle aromatique lié aux fonctions carbonyles (à 1245 cm^{-1} en IR) et des groupements acide carboxylique (à 1720 cm^{-1} en IR).

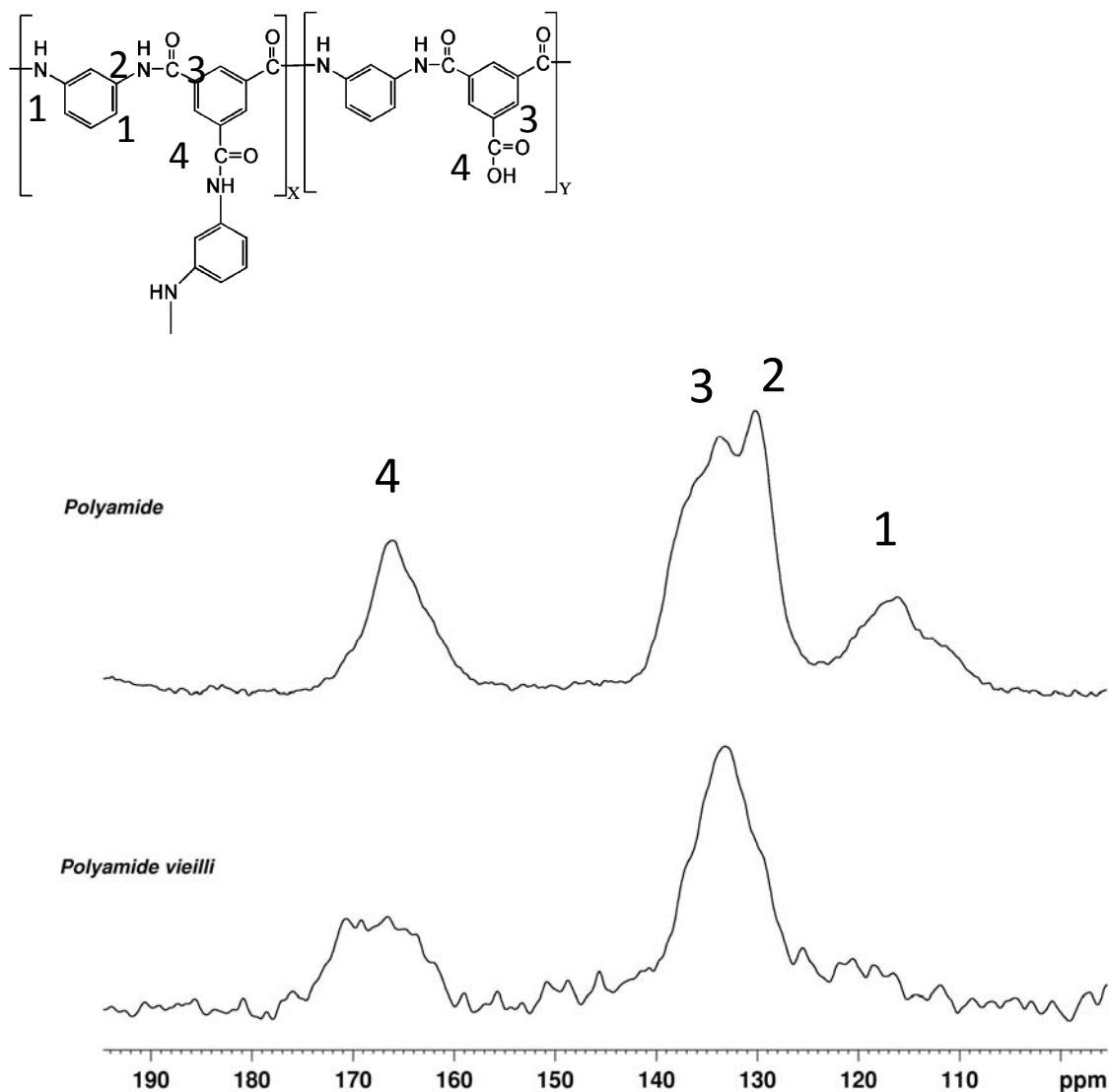


Figure IV.17 Spectres RMN CPMAS ^{13}C d'un polyamide aromatique vierge et exposé à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, pH 6,9. Echantillons sont formés dans les conditions de synthèse standards.

IV.2.4 Implications de la modification des groupements fonctionnels sur les propriétés du polyamide aromatique

Par analogie avec les transitions structurales au sein d'un polyamide aliphatique, il est supposé que le mécanisme de vieillissement du PA (affaiblissement des liaisons H intermoléculaires) soit associé à une mobilité segmentale accrue des chaînes du PA réticulé. Cette mobilité accrue précède les déformations (compression et gonflement) induites par les

contraintes mécaniques et contraintes liées au transfert d'un soluté hydraté durant la filtration, décrites dans le chapitre III. Ce point est discuté en détail dans le chapitre V.

En ce sens, des analyses de propriétés thermiques, structurales et interfaciales de la surface de membranes OI chlorées ont été réalisées. Peu de résultats concluants ont pu être obtenus en raison de la nature composite de cette structure, de la solubilité quasi nulle du PA réticulé mais également en raison de la présence d'un additif chimiquement stable en surface de la membrane. Des caractéristiques générales d'un polyamide aromatique chloré déterminées dans le cadre de cette thèse montrent :

- une absence de modification significative de l'hydrophilie de films de PA pur déduite des mesures de l'angle de contact par la méthode de la bulle captive (passant de $70 \pm 8^\circ$ à $74 \pm 10^\circ$ après exposition à une dose de 3120 ppm.h HOCl).

- aucune variation de l'épaisseur du film de PA pur par des mesures en profilométrie à contact avec le dépôt en surface de gouttes d'eau UP ou d'une solution aqueuse de 0,55 M NaCl.

Ces résultats peuvent signifier que ces techniques sont inadaptées à l'analyse de films de PA. Dans le cas du suivi de l'hydrophilie des films, Serna, 2007 ont observé une diminution de la teneur en eau au sein de films de PA chlorés par mesures d'isothermes de sorption. Ces techniques n'apportent en tout cas pas d'éléments de réponses aux variations des propriétés de transfert observées en filtration (cf. Chapitre III).

Conclusion

La structure chimique de la couche active en PA de membranes OI est modifiée par exposition à du chlore actif. Des analyses par spectroscopie FTIR et RMN solide réalisées sur un polyamide aromatique modèle mettent en évidence une substitution finale du chlore localisée en ortho-para du cycle aromatique m-phénylènediamine, seconde étape du mécanisme de réarrangement Orton. La réaction de substitution du chlore est contrôlée par la concentration de l'acide hypochloreux pour des pH strictement supérieurs à 5. Elle semble être limitée par encombrement stérique sur le cycle aromatique, dans les conditions

d'exposition utilisées (dose de HOCl de 0 à 4000 ppm.h) et en considérant une réaction localisée essentiellement sur les groupements aromatique-amide du PA.

La modification de la structure chimique du PA a pour principale conséquence un affaiblissement des interactions amide-amide par liaison H au sein de phases amorphes du polymère, mise en évidence par l'augmentation de la fraction de liaisons C=O non associées, ayant une bande d'absorption IR à 1680 cm^{-1} . Elle est induite par la formation de liaisons H intramoléculaires de type $=\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}-$, en considérant notamment que les liaisons $-\text{NH}$ sont elles-mêmes dans la majorité non substituées.

CHAPITRE V

CORRELATIONS ENTRE LES PROPRIETES STRUCTURELLES ET LES PROPRIETES DE TRANSFERT DE MEMBRANES OI CHLOREES

Dans les précédents chapitres, il a été montré que les propriétés de transfert de membranes OI (cf. chapitre III) et les propriétés chimiques et structurales de la couche active de ces membranes (cf. chapitre IV) sont influencées par la dose d'exposition à l'acide hypochloreux (HOCl). Un mécanisme de vieillissement du PA par affaiblissement des interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène au sein des phases amorphes de ce polymère a été identifié.

En filtration, ce mécanisme impacte la sélectivité de la membrane et la perméabilité à l'eau pour des doses d'exposition de HOCl identifiées supérieures à 400-700 ppm.h. Au-delà de ce seuil, il est notamment observé que la sélectivité de la membrane est compromise et que la perméabilité à l'eau a une sensibilité accrue aux conditions opératoires en filtration (pression motrice, transfert électrolyte).

Dans le présent chapitre, les propriétés de transfert sont corrélées aux propriétés chimiques et structurales du PA. Il est montré notamment que la sensibilité d'une membrane à la pression appliquée, la perméabilité à l'eau et au soluté sont affectées par le pourcentage d'incorporation de chlore et la fraction de liaisons C=O, du groupement amide, non associées. Ces résultats mettent en évidence 3 zones d'influence du mécanisme de vieillissement.

Les implications sur les performances process sont également présentées.

Par ailleurs, une discussion sur le vieillissement accéléré, protocole d'exposition utilisé visant à amplifier les transformations d'une membrane afin d'affiner la caractérisation d'une membrane chlorée, est proposée à travers une étude de la cinétique de chloration. Elle considère la possibilité de généraliser la corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés de transfert de membranes OI chlorées à toute variation de concentration et temps d'exposition, pour les doses (ppm.h) considérées.

V.1 Cinétique de chloration et implications sur les transformations des propriétés de membranes OI

Les concentrations considérées, variant de 40 à 4000 ppm de chlore actif, sont en moyenne 10 à 100 fois supérieures à celles utilisées sur site d'exploitation (cf. I.1.5). La pertinence de protocoles de vieillissement accéléré, couramment utilisés pour les études de vieillissement

(Tanki, 1998 ; Rosa, 2005 ; Kwon., 2006), en vue de simuler des conditions d'expositions sur site est discutée dans ce paragraphe.

A cet effet, pour une dose de chlore actif donnée, l'équivalence entre plusieurs combinaisons de la concentration en chlore actif et le temps d'exposition (noté Ct par la suite) est évaluée dans une première approche pour l'étude de la cinétique de la chloration. Le pourcentage de chlore incorporé au sein du PA est déterminé par des spectres XPS de haute résolution.

Le tableau V.1 présente le ratio % Cl / % N déterminé pour des différentes combinaisons Ct pour trois doses d'exposition cibles. Pour chaque essai, la concentration en chlore actif est maintenue constante sur le temps d'exposition (un écart de 5 % en moyenne est déterminé à l'issue de la chloration).

Ces essais sont systématiquement réalisés à pH 6,9 et à une température de 20 ± 3 °C. Il est supposé que les résultats de l'équivalence Ct sont applicables à des conditions d'exposition réalisées dans les plages de pH pour lesquelles les espèces HOCl et ClO⁻ sont présentes (cf. chapitre IV).

Tableau V.1 Influence du C x t sur la chloration de membranes OI en PA. Comparaison du ratio %Cl(2p) / %N(1s) pour trois doses cibles, 100, 1000 et 4000 ppm.h de chlore actif. Les expositions sont réalisées à pH 6,9 et 20 ± 3 °C.

Dose atteinte	100 ppm.h		1000 ppm.h			4000 ppm.h		
Dose appliquée	40 ppm x 2,5 h	100 ppm x 1 h	40 ppm x 25 h	400 ppm x 2,5 h	1000 ppm x 1 h	40 ppm x 100 h	1000 ppm x 4 h	4000 ppm x 1 h
	1	3	1	2	3	1	2	3
%Cl / %N	0,35	0,34 ± 0,04	0,66	0,68	0,80 ± 0,05	1,08	0,96	1,03 ± 0,06
Ecart 1,2/3	0,05	--	0,18	0,15	--	0,05	0,07	--

Pour chaque dose atteinte (couvrant les conditions d'exposition considérées), plusieurs combinaisons du Ct, comprenant notamment de longues périodes d'exposition à des

concentrations plus faibles, sont comparées. Indépendamment de la dose atteinte, le pourcentage d'incorporation du chlore, normalisé par le ratio %Cl / %N, est similaire pour les différentes combinaisons du Ct évaluées. Un écart de 18 % pour l'essai 1 de la série 1000 ppm.h (40 ppm x 25 h) est néanmoins observé.

En première approximation, ces résultats semblent être cohérents avec une chloration d'un PA suivant une cinétique d'ordre partiel de 1 par rapport à la concentration de chlore actif (HOCl principalement à pH 6,9) et aux sites réactifs du PA, comme étudié sur des groupements amine (Abia, 1998), amide (Jensen, 1999) et sur un polyamide aromatique linéaire (Glater, 1983). Les lois de cinétique proposées dans ces travaux, supposent que la chloration est une réaction élémentaire ne comprenant pas de formation de produits intermédiaires, ce qui est discutable pour la chloration du PA. Ces études ont été réalisées à des concentrations en chlore actif d'ordres de grandeur proches (variant de 120 à 1000 ppm NaOCl).

La modification des propriétés de transfert et de la structure chimique a été évaluée pour plusieurs combinaisons du Ct lors d'essais en filtration et par spectroscopie FTIR en ATR.

La figure V.1 présente les variations de perméabilité à l'eau et au soluté relatives déterminées pour 2 combinaisons du Ct pour une dose atteinte de 4000 ppm.h. Les expositions sont réalisées à pH 8,0.

Des écarts de 55 %, 27 % et 46 % sur les modifications, respectivement, de A, B_{app} et de la vitesse d'augmentation de A_s, entre les 2 conditions d'exposition Ct sont observés. Ces résultats montrent néanmoins une correspondance qualitative dans les évolutions des perméabilités (et de leur sensibilité aux conditions de filtration). Les variations obtenues pour des doses d'exposition de 2500 et 400 ppm.h confortent cette comparaison qualitative (figure V.1).

Ces résultats semblent indiquer en première approximation, qu'un même Ct obtenu dans conditions d'exposition différentes induit des transformations similaires de propriétés de la couche active. Ces résultats sont confortés par les évolutions de la structure chimique déterminées par des analyses FTIR en ATR (cf. spectres en annexe, figure A-V-1).

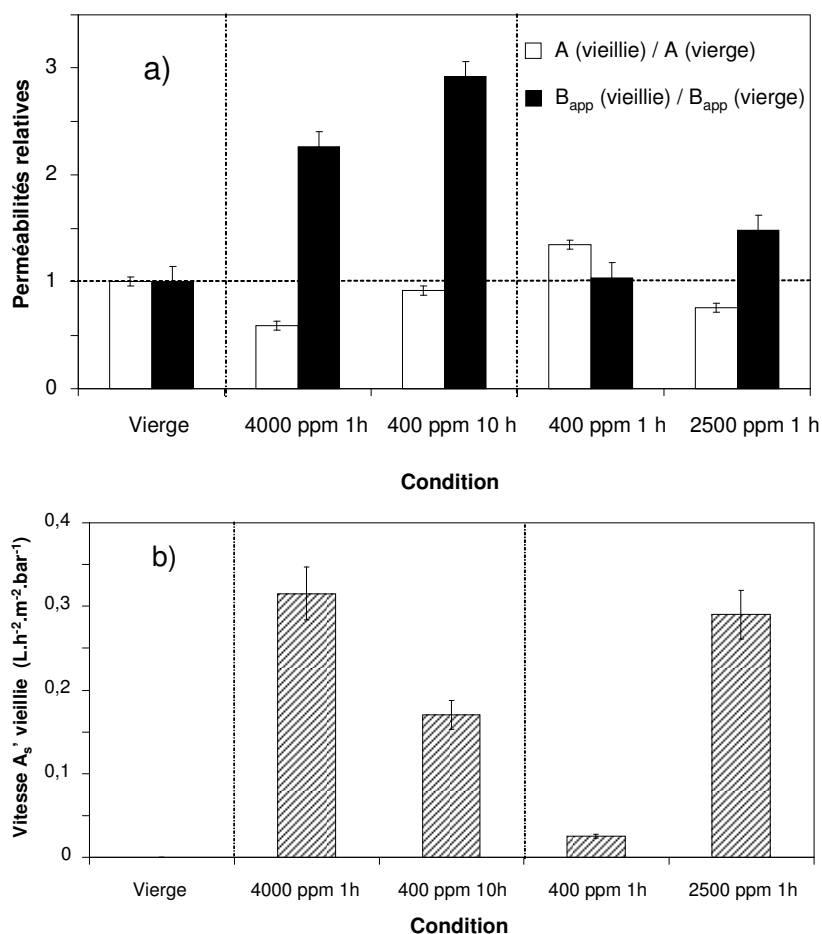


Figure V.1 Comparaison des modifications a) de A durant le compactage à l'eau UP et de B_{app} durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl et b) de la vitesse d'augmentation de A_s pour une exposition à 4000 ppm x 1h et 400 ppm x 10h, à pH 8,0. Les transformations obtenues pour une exposition à 2500 ppm x 1h et 400 ppm x 1h sont présentées en complément.

Des corrélations entre les propriétés de transfert et structurales de la couche active, valables pour une plage de doses d'exposition de 30 à 4000 ppm.h HOCl, sont présentées dans les paragraphes V.2 et V.3.

V.2 Transformations des propriétés de transfert et structurales de membranes OI propres à l'incorporation du chlore

La variation de la fraction de fonctions carbonyle non associées (illustrant l'affaiblissement des interactions intermoléculaires par liaison H) en fonction du ratio du pourcentage de chlore incorporé au sein de la couche active est présentée sur la figure V.2. L'augmentation de la

fraction de liaisons C=O non associées avec le ratio de % Cl incorporé suit une fonction monotone croissante.

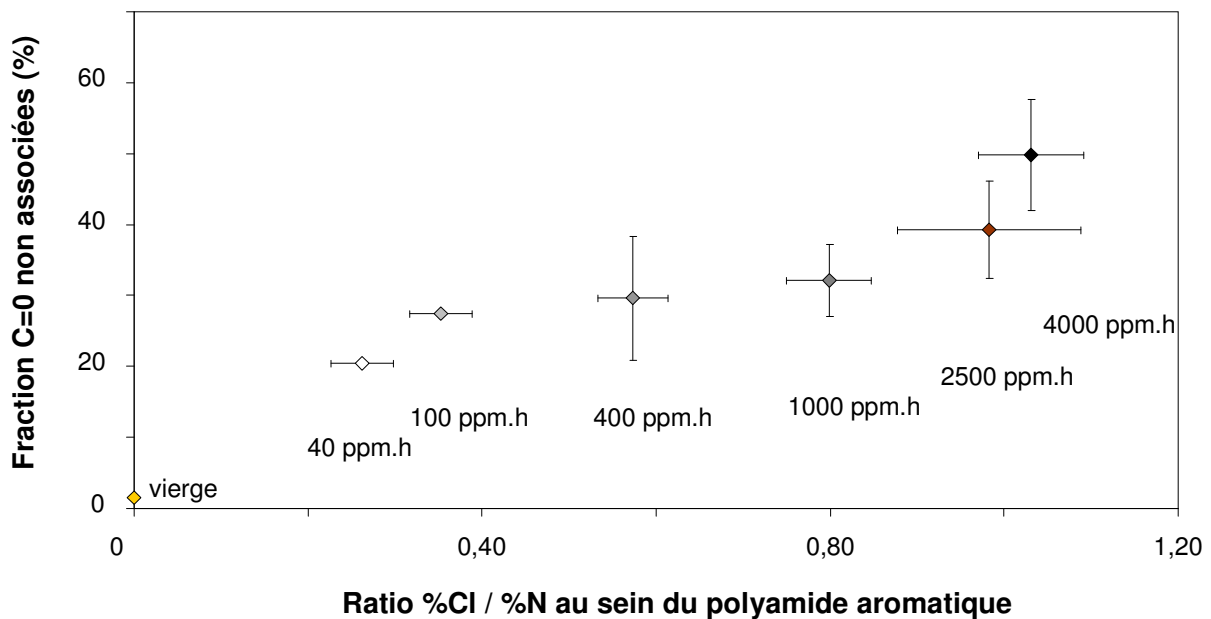


Figure V.2 Fraction de fonctions carbonyles non associées en fonction du ratio de chlore incorporé au sein de la couche active. Les conditions d'exposition sont réalisées à une dose de 40 à 4000 ppm.h de chlore actif, à pH 6,9. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type.

Les transformations de propriétés en osmose inverse de la couche active sont exprimées en fonction du ratio %Cl / %N, nommé par la suite ratio d'incorporation du chlore.

A cet effet, les modifications de la perméabilité à l'eau durant le compactage en présence d'eau UP (A), la perméabilité au soluté durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (B_{app}) et la vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau avec le transfert de l'électrolyte (A_s) sont suivies en fonction du pourcentage de chlore incorporé (figures V.3, V.4 et V.5).

Un alignement des données de la perméabilité à l'eau relative avec le pourcentage de chlore incorporé, indépendamment du pH pour lequel les espèces HOCl et ClO^- sont présentes, conforte l'hypothèse d'une réaction de substitution du chlore contrôlée par la concentration de HOCl.

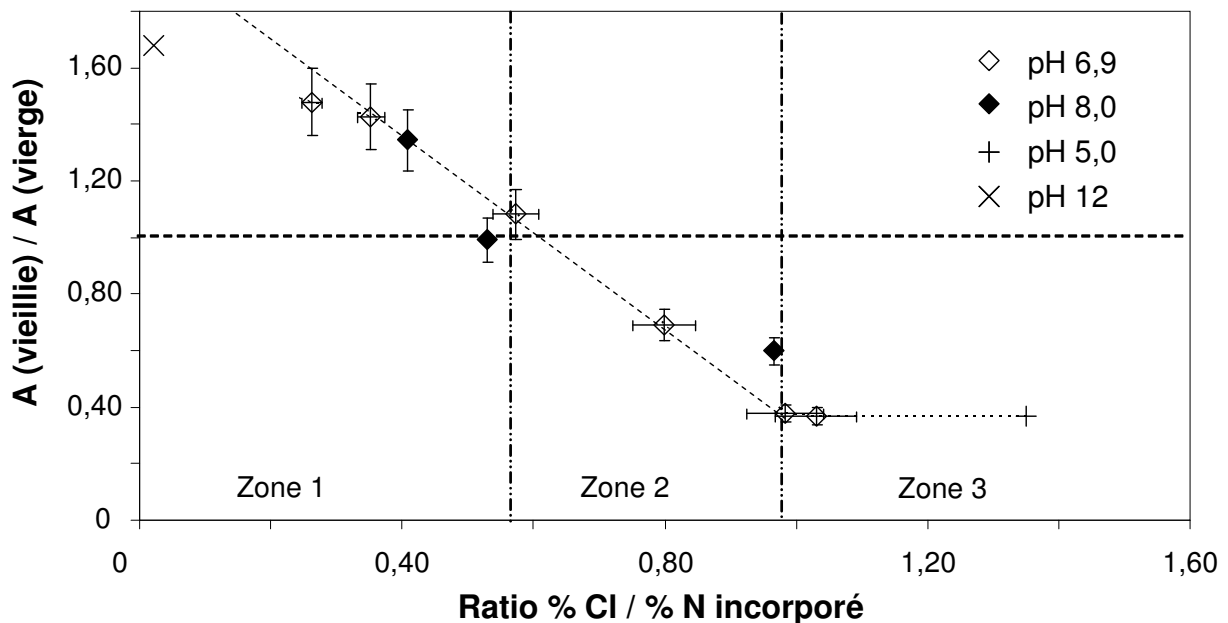


Figure V.3 Perméabilité à l'eau UP (A) durant le compactage en fonction du ratio de chlore incorporé.

L'incorporation du chlore semble induire trois transformations principales de A. Pour un ratio entre 0,2 et 0,6, le rapport $A(\text{vieille}) / A(\text{vierge})$ est supérieur à 1 (zone 1). Ce dernier diminue avec le taux d'incorporation du chlore et est égal à 1 pour un ratio de 0,6. Au-delà de ce ratio, la perméabilité à l'eau relative est inférieure à 1 et diminue avec le taux d'incorporation de chlore jusqu'à ce que celui-ci vaille 1 (zone 2). Dans le cadre de ces essais, la sensibilité à la pression appliquée (diminution de A et de la durée de filtration nécessaire pour atteindre une stabilisation, cf. § III.2.2) est prédominante à partir d'un ratio %Cl / %N de 0,6. La sensibilité à la pression appliquée semble être maximale pour un ratio de 1, toute augmentation du ratio n'entraînant pas de variation supplémentaire de A (zone 3).

La délimitation en 3 zones est considérée pour étudier la variation de la vitesse d'augmentation de A_s et de B_{app} relative, les deux autres grandeurs en filtration utilisées comme indicateurs du vieillissement de membranes OI chlorées (figures V.4 et V.5).

La perméabilité au soluté relative est invariante avec l'augmentation du ratio d'incorporation du chlore entre 0,2 et 0,6 (figure V.4). Néanmoins, dans cette zone, B_{app} augmente en moyenne de 25 % après chloration. Dans ces conditions, l'augmentation de B_{app} semble être cohérente avec celle du transfert couplé de l'eau (figure V.3).

Au-delà de 0,6, B_{app} augmente linéairement avec le ratio d'incorporation du chlore (coefficient de corrélation de 0,97).

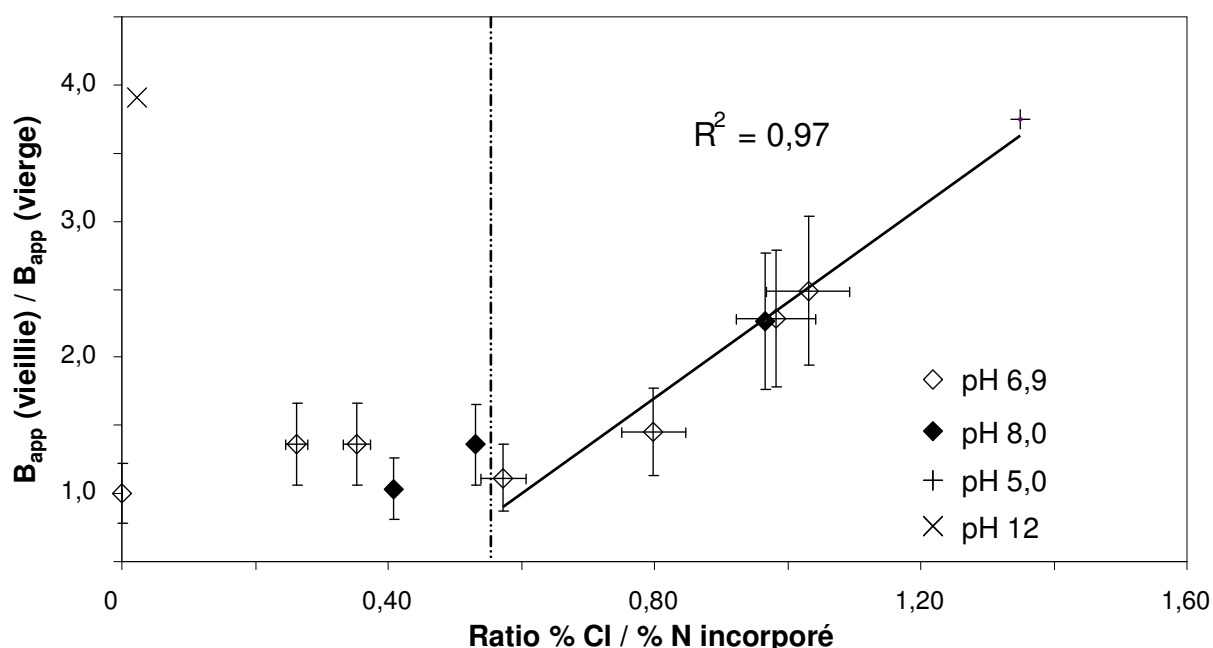


Figure V.4 Perméabilité au soluté relative en fonction du ratio de chlore incorporé. Les résultats sont obtenus durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl dans les conditions standards de filtration.

Par ailleurs, l'augmentation de B_{app} d'un facteur ~ 4 après exposition à pH 12, malgré un ratio de chlore incorporé de 0,02, semble indiquer qu'un mécanisme de vieillissement différent par exposition au chlore actif prédomine à ce pH (cf. § III.2.4).

Pour un ratio d'incorporation du chlore inférieur à 0,6, la vitesse d'augmentation de A_s est quasi nulle (de 0,03 u) et invariante avec l'augmentation du ratio. Comme décrit dans le chapitre III (cf. § III.1.3 et III.2.4), l'augmentation de A_s résulte d'une diminution de la pression motrice, dans ces conditions d'exposition. Pour ce ratio, il apparaît ainsi que la perméabilité à l'eau est peu affectée par le transfert d'un électrolyte. Ce point est discuté en détail dans le paragraphe V.3.

Au-delà de ce ratio, la vitesse d'augmentation de A_s croît avec le pourcentage de chlore incorporé. Une corrélation est difficile à établir, notamment dans la zone 3, pour un ratio supérieur à 1 (figure V.5). La dispersion des valeurs provient de l'incertitude expérimentale liée à la détermination de la vitesse d'augmentation de A_s .

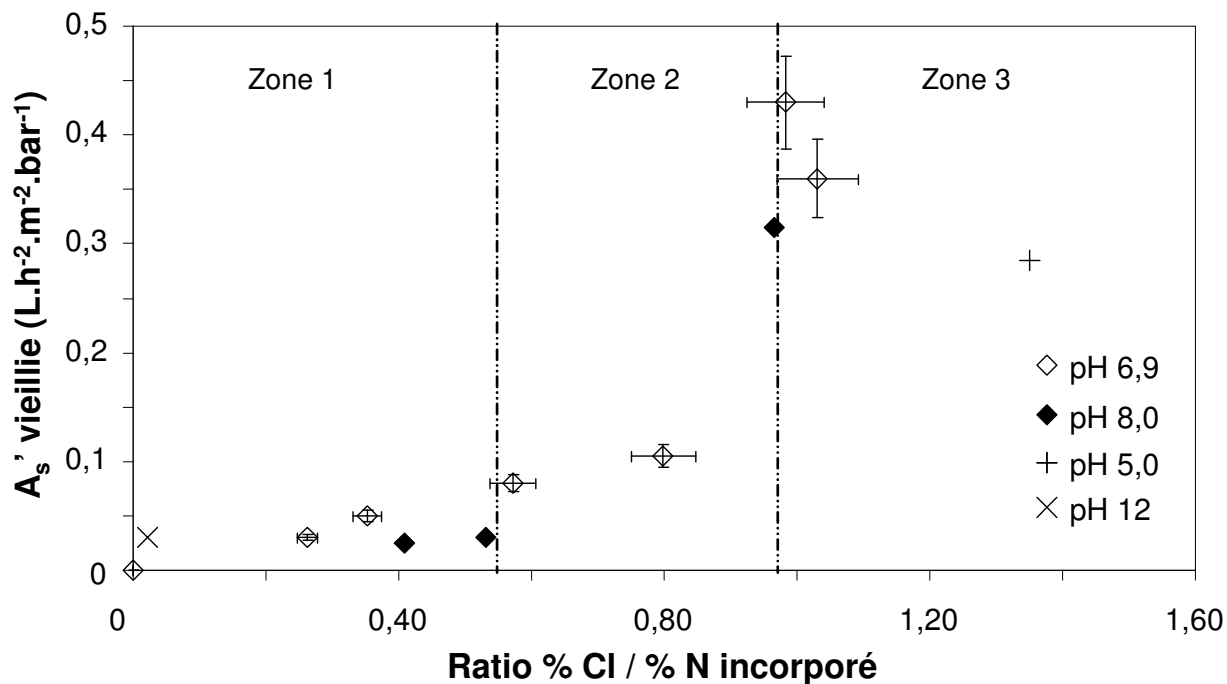


Figure V.5 Vitesse d'augmentation de A_s (A_s') durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl en fonction du ratio de chlore incorporé.

Comme décrit dans le paragraphe III.2.5 du chapitre III, les conditions initiales de transfert du soluté (flux de transfert J_s essentiellement), difficiles à reproduire expérimentalement à l'identique, conditionnent la vitesse d'augmentation de A_s (A_s').

En revanche, il apparaît clairement que la vitesse d'augmentation de A_s durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl est plafonnée à environ 0,35 u à partir d'un ratio d'incorporation du chlore de 1 (zone 3), indépendamment du pH de la solution de chlore.

Exprimées en fonction du ratio de chlore incorporé, la perméabilité à l'eau, illustrée par A et la vitesse d'augmentation de A_s , et la perméabilité au soluté semblent évoluer de manière concordante. Notamment, il est apparent des transformations de A, de B_{app} et de la vitesse d'augmentation de A_s (cf. figures V.3 à V.5) qu'un ratio d'incorporation du chlore de 0,6 constitue un seuil au-delà duquel ces propriétés de transfert sont affectées par les conditions opératoires en filtration (pression et transfert de soluté).

Ces transformations résultent d'un même mécanisme de vieillissement discuté en détail dans le paragraphe V.3.

V.3 Transformations des propriétés de transfert de membranes OI en relation avec le mécanisme de vieillissement par chloration

Une argumentation sur la transformation principale induite par le vieillissement du PA par chloration est proposée dans ce paragraphe. A cet effet, une corrélation entre la perméabilité à l'eau A , propriété de transfert de référence, et la fraction de liaisons C=O non associées (illustrant le mécanisme de vieillissement) est considérée.

L'argumentation s'appuie sur l'hypothèse d'une propension au sein des phases amorphes de la couche active à une augmentation de la fraction de volumes libres, en raison d'une mobilité accrue des chaînes avec l'affaiblissement des interactions amide-amide par liaison H (cf. Chapitre IV).

La figure V.6 présente la variation de A en fonction de la fraction de liaisons C=O non associées par liaison H. La variation de la vitesse d'augmentation de A_s durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl est également présentée en complément.

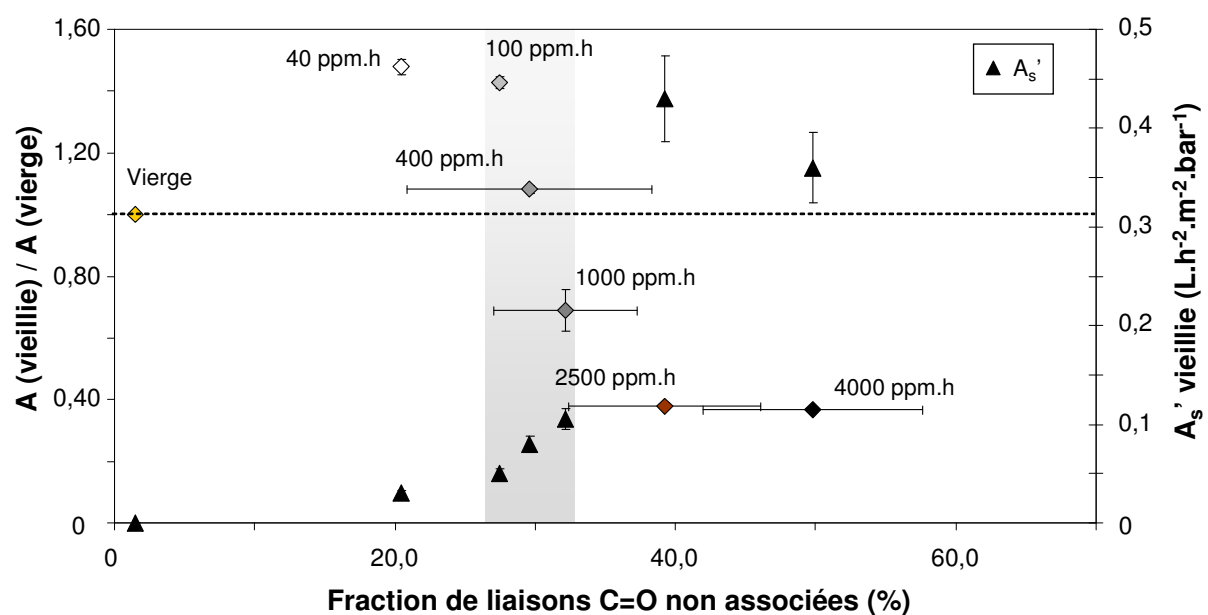


Figure V.6 Corrélation entre la perméabilité à l'eau UP relative et la fraction de liaisons C=O non associées par liaison H. Les résultats sont obtenus pour une exposition à une dose de chlore actif variant entre 40 et 4000 ppm.h, à pH 6,9. Les variations de la vitesse d'augmentation de A_s sont présentées en complément. Ces résultats sont obtenus par osmose inverse de 0,55 M NaCl en conditions standards.

Le mécanisme de vieillissement par exposition à du chlore actif semble engendrer 3 variations principales de A , en fonction de la fraction de liaisons $C=O$ non associées (référée par fraction $C=O$ pour la suite). Dans l'hypothèse d'une plus grande mobilité des chaînes du PA après chloration, un rapport $A(\text{vieillie}) / A(\text{vierge})$ supérieur à 1 pour une fraction $C=O$ entre 20 et 30 % pourrait résulter d'un accroissement de la fraction de volume libre due à une restructuration des chaînes du PA propre à l'incorporation du chlore (cf. figure V.2). Comme décrit dans les chapitres III et IV, des transformations de propriétés interfaciales, notamment de l'énergie libre interfaciale, pourraient également contribuer, dans ces conditions d'exposition, à la modification des propriétés de transfert. Aucune conclusion sur la transformation de ces propriétés après exposition à du chlore actif n'a pu être établie, notamment en raison de l'absence de variation des mesures d'angle de contact (cf. § IV.2.4). Aussi, par la suite la mobilité des chaînes du PA est considérée comme étant la conséquence principale du vieillissement du PA dans le cadre de cette étude.

Pour une fraction $C=O$ entre 20 et 30 %, la vitesse d'augmentation de A_s varie de 0,03 à 0,08 u. Dans ces conditions, la perméabilité à l'eau est donc peu affectée par les conditions opératoires en filtration (pression motrice et transfert de soluté).

En résumé, pour ces fractions $C=O$, la couche active est plus perméable et ses propriétés structurelles peu affectées par des contraintes mécaniques exercées en filtration.

Il est intéressant de constater qu'une augmentation de 2 unités de la fraction $C=O$ conduit à une diminution significative du rapport $A(\text{vieillie}) / A(\text{vierge})$ et en moindre proportion, un accroissement de la vitesse d'augmentation de A_s . Cette plage de valeur critique est matérialisée sur la figure V.6 par la bande grise couvrant une fraction $C=O$ de 27 à 32 %, présentée à titre indicatif (l'incertitude pour la détermination de la fraction $C=O$ seuil est de 9 % à ces valeurs).

Une augmentation de la fraction $C=O$ au-delà de ce seuil accroît la sensibilité de la structure aux contraintes mécaniques exercées en filtration. Les chaînes du PA subissent une déformation plastique, à l'origine de la nature irréversible des évolutions observées de A ou de A_s . Les chaînes sont vraisemblablement plus facilement comprimées sous l'effet de la pression motrice et regonflées avec le transfert d'un soluté, comme observé, respectivement, par la diminution de A de 0,31 unités et l'augmentation de A_s de 0,29 unités.

La plage de fraction C=O entre 40 et 50 % définit une dernière zone d'influence du mécanisme de vieillissement. Il apparaît que la variation de la perméabilité à l'eau (A et la vitesse d'augmentation de A_s) est inchangée avec l'augmentation de la fraction C=O. Dans ces conditions, une déformation maximale des chaînes sous la pression motrice appliquée et générée par la diffusion de NaCl à 0,55 M semblent être atteinte.

L'analyse de la variation de B_{app} en fonction de la fraction C=O apporte des éléments complémentaires à ces observations (figure V.7).

Pour des fractions C=O entre 20 et 30 %, une augmentation constante de B_{app} , cohérente avec l'augmentation de A commentée précédemment, semble conforter l'hypothèse d'un accroissement de la fraction de volume libre induit par une mobilité des chaînes propre à l'incorporation du chlore.

De façon analogue aux variations de A et de A_s , une augmentation continue de B_{app} avec la fraction C=O (entre 27 et 50 %) met en évidence l'existence d'une fraction C=O critique, entre 27 et 32 %. La fraction C=O critique correspond à un seuil de perte de rigidité des chaînes du PA, induisant le passage d'une structure de chaînes du PA possédant une mobilité moléculaire locale à une structure de chaîne déformable plastiquement en osmose inverse.

Les conséquences sur les performances en filtration sont illustrées par la variation de la sélectivité eau / soluté (figure V.7). Des expositions à des doses de chlore actif de 40 et 100 ppm.h, pH 6,9 améliorent la sélectivité des membranes, comme commenté dans le chapitre III, aux dépens de la tolérance de la membrane au chlore actif. En l'absence de stabilisation de A_s durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl pour des doses d'expositions au chlore supérieures à 1000 ppm.h, la perte de sélectivité de membranes OI est prédite à partir des courbes de variation de A et B_{app} avec la fraction C=O. Une perte significative et brusque de la sélectivité eau / soluté à la fraction C=O critique est attendue.

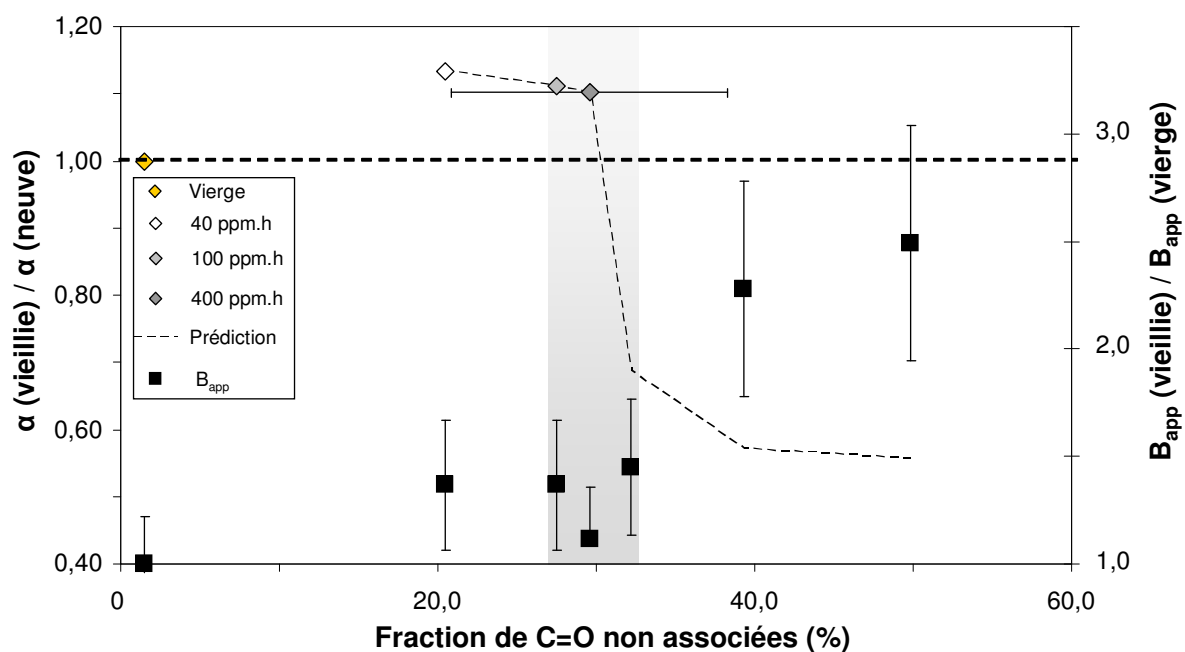


Figure V.7 Perméabilité au soluté et sélectivité eau / soluté relative d'une membrane OI durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl en fonction de la fraction de fonctions carbonyles non associées. Les résultats sont obtenus pour une exposition à une dose de chlore actif variant entre 40 à 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre confortent un mécanisme de vieillissement principal du PA par affaiblissement des interactions amide-amide par liaison H induit par la chloration, illustré par une augmentation continue de la fraction de liaisons C=O non associées avec le ratio d'incorporation du chlore. Trois grandeurs de transfert, A, B_{app} et la vitesse d'augmentation de A_s , utilisées comme indicateurs pour évaluer en osmose inverse l'état de vieillissement d'une membrane OI par chloration sont corrélées au ratio d'incorporation du chlore au sein de la couche active dans les conditions d'exposition (dose et pH) considérées.

Des évolutions concordantes des grandeurs de transfert sur l'ensemble de la plage du ratio d'incorporation de chlore suggèrent qu'une transformation principale, une mobilité de chaînes accrue, est induite par le mécanisme de vieillissement de la couche active.

Une fraction de liaisons C=O non associées critique, entre 27 et 32 % (ration d'incorporation du chlore de 0,6), définit la transition entre une structure ayant une mobilité propre accrue et

une structure mécaniquement fragilisée, sensible aux contraintes exercées par la pression ou le transfert d'un soluté en filtration.

De telles corrélations entre les propriétés structurelles et les propriétés de transfert en filtration sont dans une première approximation considérées applicables à toute combinaison du $C \times t$ pour les doses considérées. En ce sens, des courbes maitresses reliant les variations de la perméabilité à l'eau et au soluté aux doses de HOCl pourraient servir à définir les conditions d'exposition limites pour des utilisateurs de membranes OI en polyamide aromatique.

Un pré-conditionnement de membranes OI en PA au chlore actif dans des conditions maîtrisées (dose et pH) peut être considéré pour des applications process en vue d'améliorer les performances en termes de gain de production ou de rendement énergétique sans perte en sélectivité eau / soluté. Cependant, le bénéfice potentiel résultant d'une exposition ponctuelle au chlore actif, commenté dans le chapitre III, est à moduler puisqu'il est réalisé aux dépens de la tolérance de ces membranes au chlore actif.

CHAPITRE VI
ESSAIS PILOTE EN EAU DE MER

Des membranes denses en polyamide aromatique équipent la majorité des installations de dessalement opérant par filtration en osmose inverse (Maurel, 2006 ; Geise, 2010). Comme décrit dans les précédents chapitres, ces membranes sont peu sensibles à des variations de pression ou de changements de pH dans des plages de température entre 15 et 30 °C. En revanche, la sélectivité d'une membrane OI est compromise par exposition à des doses de HOCl supérieures à 400 ppm.h dans les conditions étudiées (cf. chapitre V). Les transformations de la perméabilité à l'eau et au soluté sont corrélées à une mobilité accrue des chaînes de la couche active, induisant vraisemblablement une fragilisation mécanique de la structure de cette couche pour une dose d'exposition critique. Des essais en osmose inverse réalisés à l'échelle du laboratoire, ont ainsi montré que les transformations des propriétés de transfert peuvent apporter des indications sur l'état de vieillissement de membranes OI en PA.

En ce sens, la transposition des variations des propriétés de transfert (A_s et R_{obs}) observées sur des coupons de membranes OI chlorés (surface active de 140 cm²) à une configuration géométrique en module spiralé 4" a été analysée lors d'essais pilote. Ces essais ont été réalisés dans un double objectif d'évaluer la sensibilité des variations de A_s et R_{obs} avec la chloration et de définir un seuil de tolérance au-delà duquel les capacités de réjection, satisfaisant les normes de traitement en eau potable, sont compromises.

Les performances de modules OI en PA, intégrés dans une installation pilote de dessalement, ont été évaluées durant l'osmose inverse d'une eau de mer prétraitée. L'exposition des modules au chlore actif a été réalisée dans des conditions (en statique, dose et espèces présentes) proches de celles réalisées à l'échelle du laboratoire.

La démarche expérimentale utilisée et les résultats obtenus lors de 2 séries d'essais indépendantes, réalisées sur 2 modules distincts, sont présentés dans ce chapitre.

VI.1 Matériel et méthode

VI.1.1 Modules OI spiralés

Deux modules OI spiralés (modules 4" SW30HRLE-4040, Dow FilmtecTM) ont été utilisés. Ils comportent des membranes composites en polyamide aromatique similaires à celles

utilisées durant les essais réalisés à l'échelle du laboratoire (cf. Chapitres II et III). Ces membranes ont une surface active de 7,9 m².

VI.1.2 Composition de l'eau de mer

Les performances des modules OI ont été évaluées durant l'osmose inverse d'une eau prélevée en continu dans la mer Méditerranée (Toulon, 83) et prétraitée en amont.

Ses caractéristiques physico-chimiques principales sont présentées dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 Propriétés physico-chimiques principales de l'eau de mer durant la période de Décembre 2010 à Février 2011 (valeurs moyennes en amont du prétraitement).

Paramètre	Valeur
pH	8,3
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	56
Concentration oxygène dissous (mg.L ⁻¹)	7,4
Température (°C)	14,5

La composition ionique de cette eau est fournie dans le tableau VI.2. Les concentrations moyennes des espèces ciblées durant cette étude y sont présentées. Le bilan ionique partiel déduit de cette composition montre que l'eau de mer contient à plus de 80 % les ions chlorure et sodium. Elle contient également des ions bromures à une concentration de 69 mg.L⁻¹. Cette espèce a été suivie en raison du risque associé à la formation d'ions bromates (BrO₃⁻), espèces cancérigènes, et de sa réaction avec le chlore actif, conduisant à la formation d'un agent d'halogénéation, le couple HOBr / BrO⁻ (Glater, 1985 ; Pope, 2008 ; Shemer, 2011 ; Alsulaili, 2011).

La composition molaire utilisée lors d'essais en osmose inverse à un constituant réalisés à l'échelle du laboratoire (cf. Chapitres II et III) est proche de la composition molaire de l'eau de mer pour les espèces considérées, notamment : Cl⁻ (552 mM), SO₄²⁻ (32 mM), Na⁺ (473 mM) et Mg²⁺ (53 mM). La rétention de ces 4 espèces par un module membranaire OI durant l'osmose inverse d'une solution plus complexe a été suivie et analysée en détail dans ce chapitre.

Tableau VI.2 Composition ionique principale de l'eau de mer durant la période de Décembre 2010 à Février 2011 (valeurs moyennes en amont du prétraitement).

Espèce	Concentration (mM)
Chlorure	552
Sulfate	32
Bromure	0,9
Hydrogénocarbonate	2,8
Potassium	10
Sodium	473
Calcium	10
Magnésium	53

VI.1.3 Pilote de dessalement

VI.1.3.1 Installation complète

L'osmose inverse est intégrée dans une installation pilote de dessalement d'une capacité de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ comprenant un prétraitement par coagulation et décantation en filtre à matière (figure VI.1). Les débits et des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer sont suivis aux différentes étapes de traitement et enregistrés en continu par un système d'acquisition centralisant des données recueillies par des sondes de mesure.

Le prétraitement comporte une étape de coagulation réalisée avec du chlorure ferrique (FeCl_3) à 1 ppm Fe sans ajustement du pH, complétée par une filtration gravitaire réalisée sur filtre à matière bi-couche.

Une cuve tampon recueille l'eau prétraitée et alimente le pilote d'osmose inverse au moyen d'une pompe de gavage.

Un préfiltre en acétate de cellulose (seuil de coupure de $5 \mu\text{m}$) est placé en amont de la pompe HP.

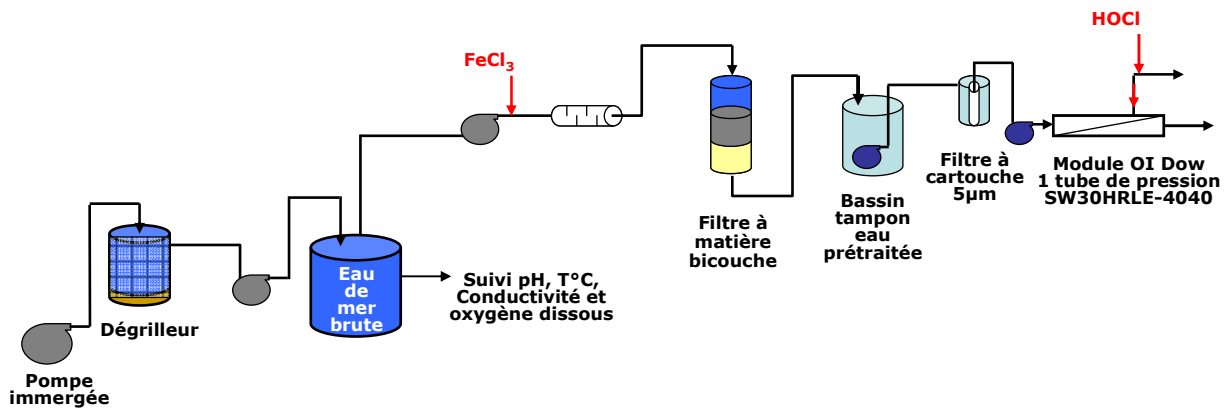


Figure VI.1 Schéma fonctionnel de l'installation pilote de dessalement d'une capacité de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Localisation des points d'injection de FeCl_3 et de HOCl .

VI.1.3.2 Unité d'osmose inverse

Le pilote d'osmose inverse est équipé d'un tube de pression pouvant contenir un module spiralé 4" positionné verticalement (figure V1.2). Les grandeurs suivantes sont contrôlées en continu : le débit d'alimentation, de circulation tangentielle et de perméation, la conductivité et la température dans le perméat et la pression en entrée et sortie du tube de pression.



Figure VI.2 Photo de l'unité pilote d'osmose inverse comprenant un tube de pression positionné verticalement.

La pression appliquée et le débit de circulation sont ajustés par une vanne de contre-pression et la pompe HP.

L'osmose inverse est réalisée à un flux de perméation constant de $21 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Cette unité, non automatisée, fonctionne en continu. Une sécurité pour la pompe HP, détectant un niveau bas d'eau dans le bassin de stockage d'eau prétraitée, entraîne un arrêt de l'unité OI.

VI.1.4 Protocole d'osmose inverse

Des campagnes d'osmose inverse d'une durée totale de 3 à 4 semaines ont été réalisées de sorte à suivre la variation de A_s et R_{obs} sur des durées plus étendues que lors des essais en laboratoire et de tenter d'obtenir, pour des conditions d'exposition au chlore actif les plus sévères, une stabilisation de ces grandeurs de transfert.

Le flux de perméation et la conductivité dans le perméat ont été suivis par des mesures en ligne réalisées en continu pour une membrane initialement vierge puis exposée à des doses croissantes de chlore actif (cf. § VI.1.5).

Un volume de 6 m^3 a préalablement été filtré sur la membrane initialement vierge. Les grandeurs de transfert, définissant les valeurs de référence, sont déterminées à l'issue de cette étape, avant la première injection de chlore actif. Une osmose inverse de 48 heures au minimum a été réalisée pour suivre la perméabilité à l'eau (A_s) et le taux de rétention observé (R_{obs}) à la suite de l'injection de chaque dose de chlore actif. En complément, $J_{perm,s}$ et R_{obs} sont mesurés à différentes pressions appliquées pour caractériser les performances du module OI.

La rétention observée globale est déterminée à partir du rapport entre la conductivité du perméat et de l'eau de mer brute, selon l'équation VI.1.

$$R_{obs} = 1 - \frac{\sigma_p}{\sigma_o} \quad (\text{VI.1})$$

Dans cette équation, σ_o et σ_p sont respectivement la conductivité de l'eau de mer brute et la conductivité du perméat, à 25 °C. Comme décrit au chapitre II, la conductivité est proportionnelle à la concentration des électrolytes en solution sur la plage de concentration considérée (cf. tableau VI.2). La perméabilité à l'eau est déterminée à partir de l'équation II.2 (cf. chapitre II). Ces grandeurs sont uniquement corrigées des variations de la température.

Enfin, des prélèvements en vue d'une analyse des espèces ioniques en entrée de l'unité OI et dans le perméat ont été réalisés pour chaque dose de chlore actif appliquée. Le bilan ionique a été effectué au centre d'analyse de l'Institut Départemental d'analyse, de conseil et d'expertise en Hygiène alimentaire, Eau, environnement et Santé Animale (IDHESA, Plouzané, 29).

La rétention observée des espèces ioniques est déterminée à partir de l'équation II.3 (cf. chapitre II). Elle est notée dans ce cas $R_{obs,i}$ où l'indice i signale la rétention observée spécifique d'un ion.

La chloration de la surface de membranes OI est réalisée en statique sans perméation. A cet effet, l'osmose inverse est interrompue par diminution de la pression appliquée et par l'arrêt de la pompe HP. Le protocole utilisé pour la chloration est détaillé dans le paragraphe VI.1.5.

VI.1.5 Protocole de chloration

Des solutions de chlore actif ont été préparées à partir de solutions d'hypochlorite de sodium commerciales (NaOCl) identiques à celles utilisées pour les essais d'osmose inverse à l'échelle du laboratoire et pour la caractérisation du matériau (cf. Chapitre II).

Les solutions de NaOCl sont diluées dans le perméat (conductivité de 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) produit par des unités OI fonctionnant en parallèle à celle utilisée dans le cadre de cette étude.

Plusieurs facteurs peuvent modifier les conditions de chloration, notamment la présence de métaux de transition, catalyseurs de la réaction de chloration (Gabelich, 2005), et la formation d'un dépôt en surface de la membrane OI.

Des analyses de l'eau de mer alimentant l'unité OI révèlent que du fer, de l'aluminium et du cuivre sont présents à des concentrations inférieures à 0,01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe, 0,08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Al et 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de cuivre. Ces métaux de transition sont ainsi considérés comme n'ayant pas d'impact

sur la cinétique de chloration (faible concentration dans le perméat ou au sein d'un dépôt en surface de la membrane).

La présence d'un dépôt, formé au cours d'une campagne de mesure complète, a été révélée visuellement après extraction de feuillets de membranes d'un module OI. Ce dépôt est réparti de manière non homogène sur la longueur d'un module. Son impact (nature, réactivité avec le chlore actif) sur les conditions de chloration de la surface d'une membrane OI n'a pas été évalué plus en détail.

La chloration d'un module OI a été réalisée par des injections séquentielles de chlore actif pendant une durée de 1 heure. Des doses cumulées de 40, 400, 1000, 2500 puis 4000 ppm.h ont été atteintes (tableau VI.3). Le pH de la solution de chlore actif a systématiquement été ajusté à pH 6,9 par ajout d'acide chlorhydrique à 2 M. La température de la solution de chlore actif a été maintenue à 20 ± 3 °C.

Tableau VI.3 Protocole d'exposition séquentielle de modules OI au chlore actif : doses de chlore actif cumulées et doses injectées. Expositions réalisées à pH 6,9 et 20 ± 3 °C.

Dose injectée (ppm.h)	40	360	600	1500	1500
Dose cumulée (ppm.h)	40	400	1000	2500	4000

Avant chaque nouvelle injection de chlore actif, la pompe HP est mise à l'arrêt. Un montage parallèle composé d'une pompe péristaltique, de tuyaux souples en PE (type NalgeneTM) et de raccords connectant le module OI aux tuyaux utilisés pour l'injection de chlore actif est installé. Le module OI est d'abord rincé de bas en haut avec du perméat circulant par l'ouverture côté rétentat jusqu'à ce que la conductivité de l'eau soit $\sim 100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

La surface, couche de PA, de membranes OI est alors exposée à du chlore actif en statique (sans perméation). La solution est injectée au bas du module OI et recirculée pendant 1 heure. Le module est enfin rincé avec du perméat provenant des unités OI jusqu'à élimination complète du chlore actif.

Dans ces conditions d'exposition, les formes actives de la chloration attendues sont les espèces HOCl et ClO⁻. Les résultats de 2 séries d'essais sont présentés dans le paragraphe VI.2.

VI.2 Performances de modules OI chlorés en dessalement

VI.2.1 Caractéristiques des modules OI vierges

La figure VI.3 présente la courbe de performance (R_{obs} en fonction de $J_{perm,s}$) d'un module OI vierge déterminée pour deux séries d'essais.

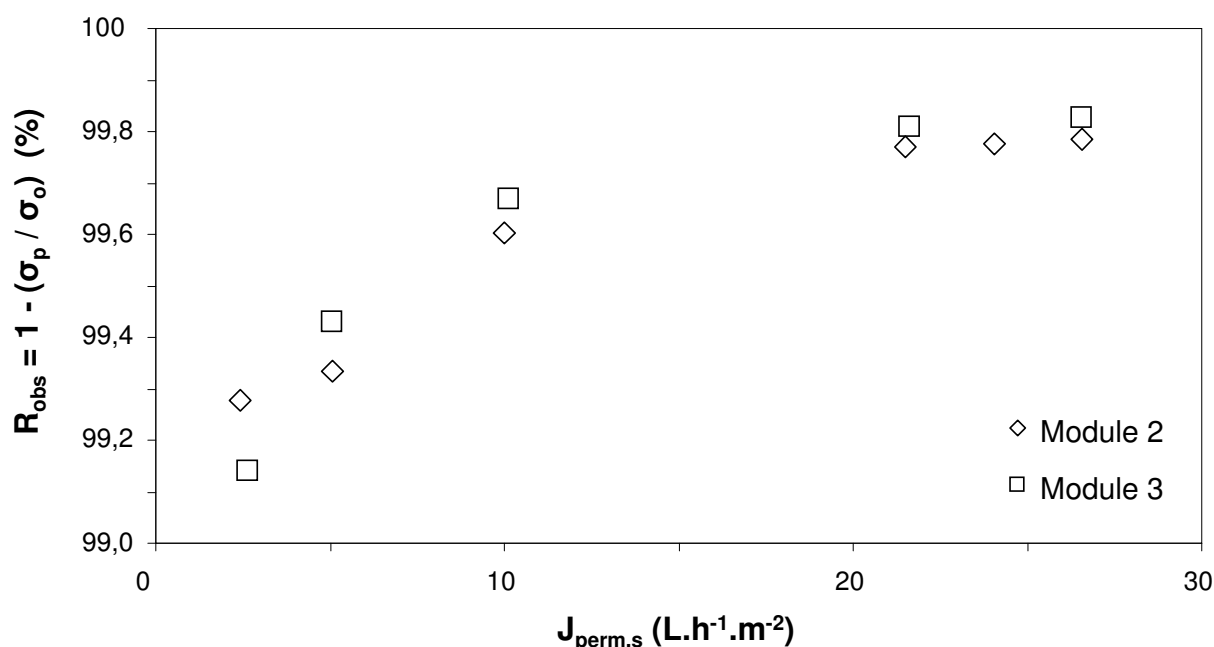


Figure VI.3 Rétention observée globale d'un module vierge en fonction du flux de perméation durant l'osmose inverse d'une eau de mer prétraitée. R_{obs} est déterminée à partir des conductivités du perméat et de l'eau de mer brute (équation VI.1).

Les performances moyennes en dessalement de modules OI vierges, évaluées lors de 2 séries d'essais, sont comparables aux données du fabricant (cf. tableau II.1). Elles sont supérieures à la valeur moyenne de R_{obs} (97,0 %) déterminée lors d'essais à l'échelle du laboratoire réalisés sur cellule Osmonics avec des coupons de surface active de 140 cm² (cf. § III.1). Cet écart a été rapporté par Van Wagner et al., 2009 (cf. § III.1). Une possible hétérogénéité des propriétés de la couche active, impactant vraisemblablement moins les propriétés de transfert de la membrane à l'échelle d'un module, pourrait expliquer cet écart. Différentes conditions

hydrodynamiques entre ces deux échelles, notamment engendrées par la présence d'un espaceur (maillage, épaisseur) différent, pourraient également contribuer à cet écart, non évalué plus en détail dans cette étude.

Pour un flux de perméation de $21 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (à 15 °C), la rétention des espèces ioniques cibles est en moyenne supérieure à 99,8 % (tableau VI.4).

Tableau VI.4 Rétention observée (déterminée à partir de l'équation II.3) des espèces ioniques cibles à un flux de perméation de $21 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Les concentrations dans l'alimentation et le perméat sont obtenues à partir d'analyses élémentaires.

Espèce	$R_{\text{obs},i}$ (%)
Chlorure	99,8
Sulfate	100
Bromure	99,9
Potassium	99,7
Sodium	99,8
Calcium	99,9
Magnésium	100

La rétention moyenne des ions bromures est de 99,9 %. Ce résultat semble indiquer que les espèces actives durant la chloration sont HOCl et ClO^- , le perméat OI utilisé pour la préparation des solutions de vieillissement ayant une concentration de $0,1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Br}^-$ et inférieur à $0,01 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NH}_4^+$, espèce pouvant réagir avec le chlore actif pour former des chloramines (analysée à cette occasion).

La perméabilité à l'eau (A_s) après perméation d'un volume de 6 m^3 , condition de stabilisation choisie, est en moyenne pour ces 2 séries d'essais de $0,905 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, 25 °C . Elle est inférieure à la valeur moyenne de $1,35 \pm 0,06 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ déterminée pour les coupons membranaires (cf. § III.1).

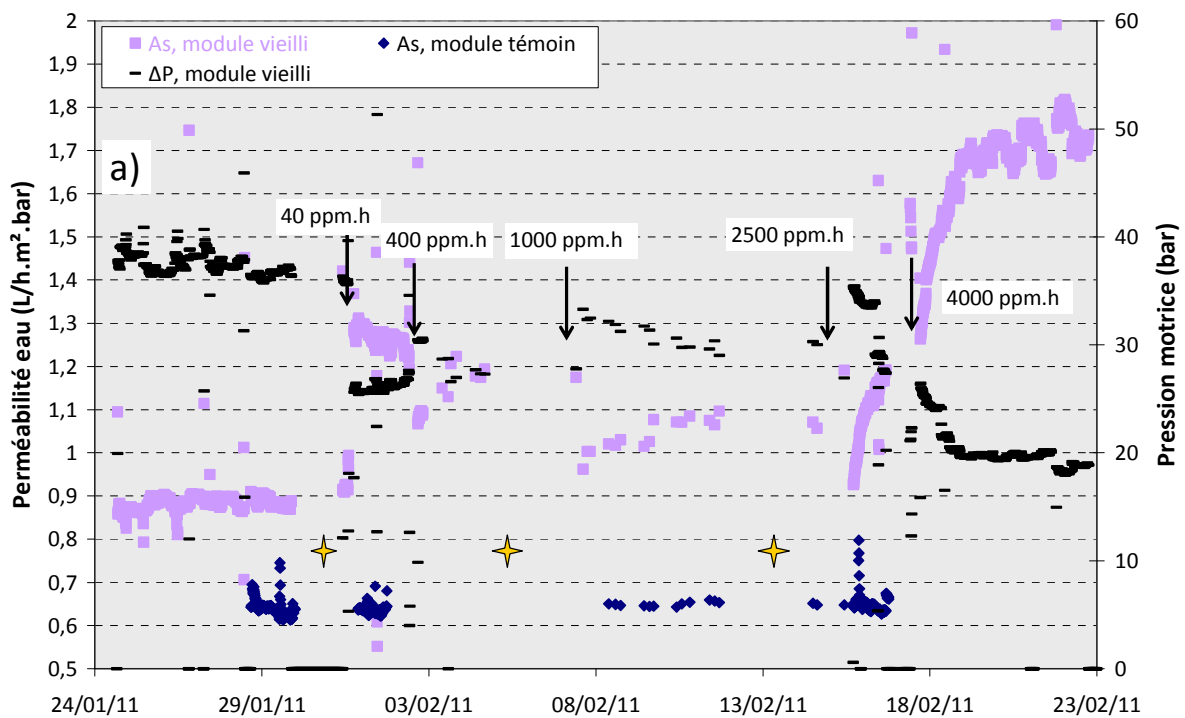
La perméabilité à l'eau et la rétention observée relatives sont suivies pour des modules exposés à une dose de chlore actif croissante, allant de 40 à 4000 ppm.h, à pH 6,9. Une

attention particulière est portée à la comparaison entre les grandeurs relatives déterminées à l'échelle pilote et à celles obtenues à l'échelle du laboratoire (cf. § VI.2.2).

VI.2.2 Variations des grandeurs de transfert d'un module OI : sensibilité à une chloration séquentielle

La chloration est réalisée par injection séquentielle au sein d'un module OI, ayant filtré un volume de perméat de 6 m³. Les performances d'un module OI chloré sont suivies pendant 48 heures au minimum afin d'obtenir une stabilisation de A_s et de R_{obs} pour chaque dose de chlore actif.

La figure VI.4 présente le profil de la perméabilité à l'eau et de la rétention observée du perméat d'un module chloré et d'un module non chloré opérant en parallèle et alimenté avec la même eau de mer prétraitée.



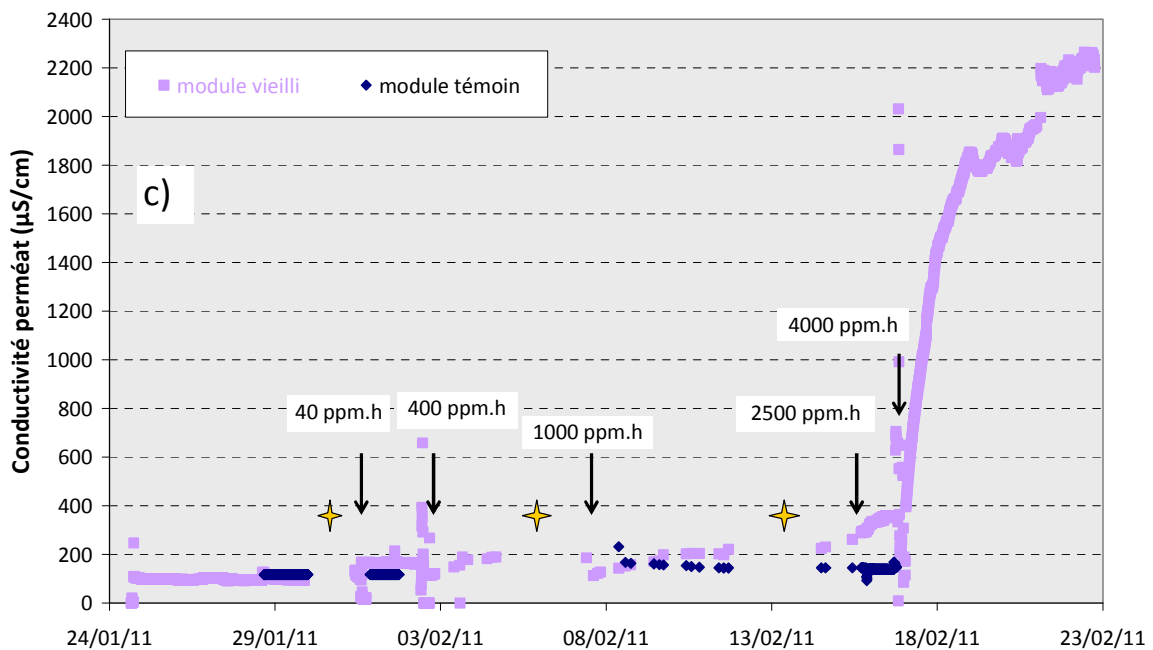
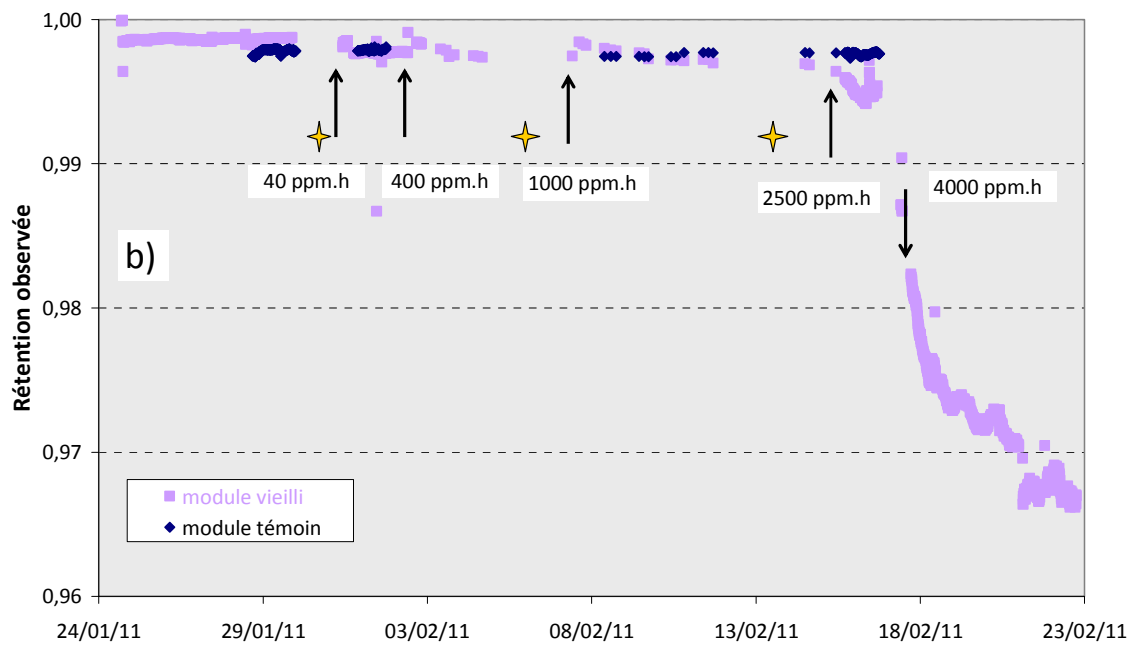


Figure VI.4 a) Perméabilité à l'eau A_s et pression motrice ΔP , b) rétention observée R_{obs} et c) conductivité du perméat durant l'osmose inverse d'une eau de mer prétraitée. Influence de la chloration séquentielle à 40, 400, 1000, 2500 et 4000 ppm.h chlore actif, à pH 6,9. (\downarrow) indique la reprise de l'osmose inverse après une chloration. Un prélèvement de l'eau alimentant le module OI et du perméat pour analyse ionique est réalisé avant chaque nouvelle chloration. (\star) signale un évènement ayant conduit à l'interruption de l'enregistrement des données.

Trois évènements, signalés sur la figure VI.4 a), correspondant généralement à un arrêt de l'unité pilote ont entraîné une interruption de l'enregistrement des données, notamment le flux de perméation et la conductivité du perméat.

A_s et R_{obs} ont été suivis durant 48 heures après exposition à des doses de chlore actif cumulées de 40 et 2500 ppm.h et durant plus de 120 heures pour le module initialement vierge et après exposition à des doses de chlore actif cumulées de 400, 1000 et 4000 ppm.h.

Indépendamment de la dose d'exposition atteinte, A_s et R_{obs} sont modifiées instantanément, comme observé lors de la reprise de l'osmose inverse, signalée sur les figures VI.4 a) et b). Ces résultats semblent indiquer que la chloration est effectuée sur l'ensemble de la surface active d'un module OI, comme confirmé par des analyses par spectroscopie FTIR en ATR réalisées sur des échantillons de membranes prélevés sur les 2 modules à l'issue des séries d'essai (chloration cumulée de 4000 ppm.h de chlore actif, à pH 6,9). Des échantillons ont été extraits de différents feuillets de membranes, en trois positions le long d'un feuillet correspondant au côté alimentation (entrée), concentrat (sortie) et au milieu d'un feuillet.

Les spectres FTIR en ATR sont fournis en annexe (cf. figure A-VI-1).

Sur la même période, A_s et R_{obs} d'un module non chloré alimenté par l'eau de mer prétraitée et opérant sur une unité pilote OI en parallèle sont inchangées.

A_s et R_{obs} évoluent sensiblement avec la chloration, dans les conditions d'exposition réalisées dans le cadre de cette étude, c'est-à-dire par exposition de la totalité de la surface de la membrane OI sans perméation à une solution de chlore actif contenant essentiellement les espèces HOCl et ClO⁻.

Il est intéressant de constater que les performances de modules OI (A_s et R_{obs}) sont modifiées de façon comparable sur un module spiralé et sur des coupons membranaires, dans ces conditions de chloration. Ceci est remarquable pour A_s pour des doses d'exposition au chlore actif de 40 et 400 ppm.h, pour lesquelles une stabilisation de A_s est observée à ces deux échelles (tableau VI.5).

Pour une dose d'exposition au chlore actif de 1000 ppm.h, A_s et R_{obs} varient sur la durée de d'osmose inverse et sont stabilisées après 100 heures d'osmose inverse. Il est également intéressant de constater que le rapport A_s (vieillie) / A_s (vierge) diminue de 1,28 à 1,16 avec l'augmentation de la dose de chlore actif cumulée de 400 à 1000 ppm.h.

Tableau VI.5 Variations de A_s et de R_{obs} après exposition à du chlore actif à 40 et 400 ppm.h, pH 6,9, durant l’osmose inverse de 0,55 M NaCl à l’échelle du laboratoire et d’eau de mer à l’échelle pilote.

Dose chlore actif cumulée (ppm.h)	40		400	
	A_s	R_{obs}	A_s	R_{obs}
Variation échelle laboratoire (%)	+ 50	- 0,8	+ 20	- 0,3
Variation échelle pilote (%)	+ 33	- 0,1	+ 31	- 0,1

Une dose d’exposition de 1000 ppm.h correspond à une dose critique au-delà de laquelle A_s et R_{obs} deviennent sensibles aux conditions d’exploitation. Ces résultats sont cohérents avec les évolutions déterminées et commentées pour les essais à l’échelle du laboratoire (cf. chapitres III et V).

La vitesse d’augmentation de A_s est de 0,03 u sur 3 heures d’osmose inverse pour une dose cumulée de 4000 ppm.h de chlore actif, valeur d’un ordre de grandeur inférieure aux vitesses d’augmentation observées à l’échelle du laboratoire durant l’osmose inverse de NaCl (cf. figure III.21). La diminution de R_{obs} est de moins de 0,5 % sur cette période, cohérent avec une faible vitesse d’augmentation de A_s . Ces résultats confirment les conclusions des essais réalisés au laboratoire, présentés dans le chapitre III, qui montrent clairement que la reprise de la perméabilité A_s d’une membrane vieillie ne survient que si un sel peut pénétrer dans la structure (cf. figure III.26).

De manière générale, les variations de R_{obs} , à l’équilibre, après chloration sont plus faibles, en moyenne de 0,1 % pour des doses de chlore actif inférieures à 1000 ppm.h, que celles observées à l’échelle du laboratoire.

Le profil de la conductivité du perméat sur la durée d’osmose inverse (figure VI.4 c)) pour des doses d’exposition au chlore actif supérieures à 1000 ppm.h, non formellement expliqué, semble indiquer une limite pour la correspondance entre l’échelle laboratoire et l’échelle

pilote. Dans ce cas, la conductivité du perméat augmente sur la durée d'osmose inverse avant de se stabiliser, alors qu'elle diminue pour des essais réalisés à l'échelle du laboratoire.

Des périodes de fonctionnement continues et prolongées ont contribué à l'obtention d'une stabilisation de A_s et R_{obs} pour chaque dose de chlore actif. Pour une dose de chlore actif cumulée de 4000 ppm.h, à pH 6,9, A_s et R_{obs} , stabilisées à l'issue de 170 heures d'osmose inverse, ont respectivement augmenté d'un facteur ~ 2 et diminué de 3,2 %.

Les conséquences des transformations de A_s et de R_{obs} avec la chloration sur les performances de modules OI sont présentées dans le paragraphe VI.2.3.

VI.2.3 Modifications des performances de modules OI par chloration

Des analyses élémentaires du perméat pour chaque dose de chlore actif cumulée ont déterminé la nature et la concentration des ions perméants. Les prélèvements dans le perméat et dans l'eau alimentant le module OI ont été réalisés en fin de séquence d'osmose inverse et avant une nouvelle injection de chlore actif. La figure VI.5 présente les rétentions observées de différents ions mono et divalents considérés d'un module OI chloré à un flux de perméation constant de $21 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Une décroissance monotone de la rétention observée des ions monovalents est observée avec l'augmentation de la dose de chlore actif. Le taux de variation de R_{obs} déterminé à partir des analyses élémentaires est similaire à celui calculé à partir des mesures de conductivité réalisées en ligne (cf. figure VI.4 b)). Le bilan ionique obtenu par l'analyse élémentaire semble donc être pertinent.

La rétention observée des ions divalents est inchangée dans les conditions de chloration considérées (écart maximal de moins de 0,1 % pour Mg^{2+}).

Une rétention minimale des ions Na^+ et Br^- (et des autres ions considérés) de 99,6 %, seuil de référence à $J_{perm,s}$ de $21 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, est assurée pour des doses de chlore actif inférieures à 1000 ppm.h. Cette dose définit la tolérance des membranes OI en PA évaluées durant ces essais, réalisés à l'échelle d'un module avec une eau de mer.

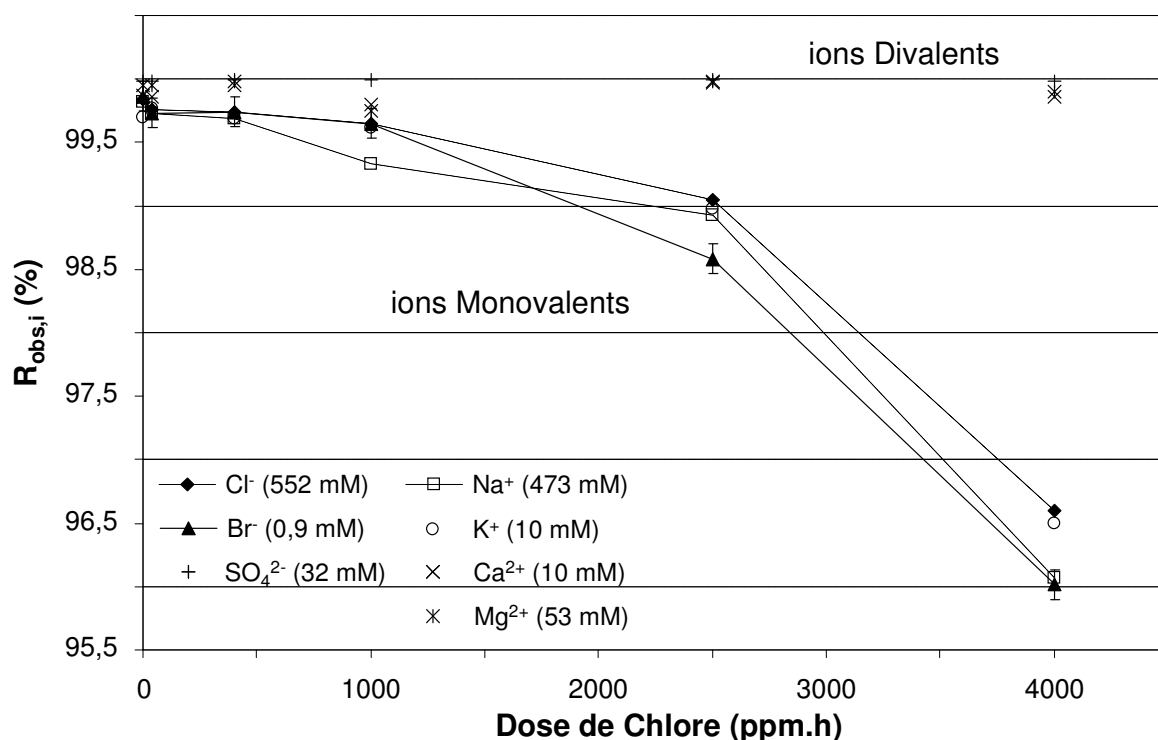


Figure VI.5 Rétention observée des ions Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ en fonction de la dose de chlore actif cumulée. R_{obs} est déduite des analyses élémentaires du perméat et de l'eau de mer alimentant un module OI. La concentration dans l'alimentation est fournie entre parenthèses. Le flux de perméation est maintenu constant à $21 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. L'exposition au chlore actif est réalisée à pH 6,9.

Conclusion

Au cours de 2 séries d'essais indépendants, il a été mis en évidence que les transformations de A_s et de R_{obs} de membranes OI en PA à l'échelle d'un module spiralé sont sensibles aux conditions de chloration utilisées. Un accroissement instantané de A_s , observé pour des doses de chlore actif cumulées entre 40 et 400 ppm.h, et une augmentation continue de A_s et de R_{obs} sur la durée d'osmose inverse, pour des doses de chlore actif supérieures à 1000 ppm.h, illustrent la sensibilité de ces grandeurs aux conditions de chloration considérée, c'est-à-dire pour une chloration de la surface entière d'une membrane et en présence des espèces HOCl et ClO^- .

La chloration séquentielle, l'incrémentation de la dose de chlore actif par des injections ponctuelles, montre par ailleurs que les effets de la chloration sur les grandeurs de transfert d'un même module sont additifs, induisant globalement une augmentation de la perméabilité

de membranes OI. Un seuil de tolérance de la chloration vis-à-vis de la capacité de rétention de membranes OI semble être défini pour une dose d'exposition au chlore actif de 1000 ppm.h, à pH 6,9.

CONCLUSION GENERALE

Une exposition prolongée d'une membrane d'osmose inverse en polyamide aromatique (membrane OI en PA) à du chlore conduit à des modifications chimiques et structurales de sa surface et à une dégradation de ses propriétés de transfert. Dans les conditions d'exposition considérées (dose et pH), il est montré que la chloration, réalisée selon le mécanisme de réarrangement Orton, engendre principalement une modification de la composition chimique de la couche active, un polyamide aromatique, seule couche réactive de la membrane OI composite utilisée, sans coupures de liaisons covalentes, comme couramment documenté dans la bibliographie pour des dérivés du PA (Glater, 1994 ; Soice, 2003 ; Akdag, 2007).

Le travail de la thèse a porté sur l'étude des propriétés structurales et des propriétés de transfert en osmose inverse de membranes OI en PA chimiquement modifiées par la chloration. Un protocole de vieillissement accéléré a été appliqué, sur une plage de dose d'exposition au chlore actif allant de 40 à 4000 ppm.h. Sur cette plage de variation, d'un facteur 100, il a été possible d'affiner l'analyse de la transformation des propriétés de la membrane, notamment en les amplifiant à des doses élevées, et d'identifier un ou plusieurs mécanismes de vieillissement. En complément, les essais de caractérisation ont été réalisés à quatre pH afin d'étudier la contribution des différentes espèces de chlore actif ($\text{Cl}_{2,s}$, HOCl et ClO^-) à la chloration. La synthèse de films de polyamide aromatique réticulé non supportés s'est révélée être d'une aide précieuse en autorisant des manipulations et des mesures affranchies des interférences chimiques engendrées par les sous-couches qui supportent le PA d'une membrane composite classique (polysulfone poreux et polyester non tissé) et de la présence de couches d'additifs, non formellement identifiés.

Cette étude s'est attachée à caractériser la tenue des membranes OI vierges à la pression et à la présence de sels à des concentrations proches de celles qu'elles sont amenées à rencontrer en exploitation. Les variations de perméabilité à l'eau lorsque la membrane est soumise à des variations fortes de pression mettent en évidence la bonne tenue de la structure de la couche active. L'osmose inverse de solutions salines, NaCl en particulier, sur membranes vierges a en outre montré, après correction des effets de la polarisation de concentration, que la perméabilité à l'eau des membranes reste la même en présence de sels monovalents et du xylose.

Dans les conditions expérimentales considérées, un mécanisme de vieillissement principal par affaiblissement des interactions amide-amide par liaisons hydrogène au sein du PA est proposé. Ces interactions non covalentes fortes, contribuant à la cohésion et à la rigidité des chaînes de la couche active, contribuent à la stabilité des membranes OI vierges aux variations de pression motrice et de transfert de soluté, comme expérimentalement mis en évidence.

Des analyses croisées et complémentaires des différentes couches de polymère composant la membrane OI, en surface de la membrane et macroscopiquement par mesure du flux de transfert d'eau et de solutés montrent que la baisse de la rigidité des chaînes du PA, se traduit par des variations, pour certaines inattendues, des propriétés de transfert.

Par ailleurs, la caractérisation multi-échelle des propriétés de la couche active de la membrane OI a conduit à définir différentes zones d'influence de la chloration sur les performances en exploitation, également soulignées lors d'essais réalisés à l'échelle pilote par osmose inverse d'une eau de la Méditerranée sur un module spiralé 4".

Les principaux résultats de ces analyses ont contribué à lever plusieurs verrous, concernant l'identification des conditions d'exposition favorables à la chloration du PA, et à corrélérer les propriétés structurelles et les variations de grandeurs de transfert en osmose inverse d'une membrane dense en PA réticulé et chloré. Si l'apport en chlore est réalisé au cours de ces études sous forme d'hypochlorite de sodium, les résultats de cette étude montrent que la plupart des phénomènes observés, que ce soit à l'échelle moléculaire ou macroscopique, se corrélerent avec l'exposition à l'acide hypochloreux (HOCl), plutôt qu'à la dose de chlore présent en solution.

Le mécanisme d'action du chlore a été expérimentalement mis en évidence sur une membrane OI par déconvolution de la bande amide I en spectroscopie IR. Cette bande a pour contribution principale l'élongation de la fonction carbonyle du groupement amide (C=O), liaison sensible à la conformation des chaînes du PA et non substituée par la chloration.

Cette analyse révèle que le mécanisme de vieillissement du PA d'une membrane OI est associé à une augmentation de la fraction de fonctions carbonyle non associées, d'absorption à 1680 cm^{-1} , avec la chloration.

Dans les conditions d'exposition considérées, l'augmentation de la fraction de liaisons C=O non associées est corrélée à l'incorporation du chlore ($\text{Cl}(2p_{3/2})$ à 200 eV), déterminée par des analyses XPS de la surface de membranes OI. Ces analyses montrent que la réaction de

substitution du chlore est contrôlée par la concentration de l'acide hypochloreux pour des pH strictement supérieurs à 5. Des analyses de la composition chimique et élémentaire complémentaires réalisées par spectroscopie IR, RMN et XPS au sein d'un film de polyamide aromatique réticulé modèle (PA pur) ont mis en évidence que :

- la substitution finale du chlore est localisée en ortho-para du cycle m-phénylènediamine, seconde étape du mécanisme de réarrangement Orton.

- que l'incorporation du chlore, élément fortement électronégatif, modifie les interactions non covalentes vraisemblablement par formation d'interactions intramoléculaires par liaisons H, de type $=\text{CCl}\cdots\text{HN}-$, à l'origine de l'affaiblissement des interactions amide-amide plus fortes ($-\text{CO}\cdots\text{HN}-$) participant à la cohésion des chaînes du PA vierge.

Il est également montré que des transformations de la perméabilité à l'eau et au soluté de membranes OI sont liées à la diminution de la rigidité des chaînes de la couche active par chloration. A cet effet, des cycles séquentiels de compactage à haute-pression puis d'osmose inverse d'une solution aqueuse à un constituant, constituée d'un électrolyte ou d'un soluté neutre à différentes concentrations, sur une membrane initialement vierge puis exposée à du chlore actif, à une dose et pH données, se sont avérés être des indicateurs sensibles à l'échelle du laboratoire du vieillissement chimique. En définissant la pression de compactage et le flux de perméation de travail, ces cycles constituent une approche sensible et complémentaire aux analyses chimiques pour la caractérisation de membranes OI chlorées. Ils mettent notamment en évidence une sensibilité des transformations après chloration de la perméabilité à l'eau au compactage et au flux de transfert initial d'un électrolyte.

Trois variations principales des propriétés de transfert, corrélées au taux d'incorporation du chlore ($\% \text{Cl} / \% \text{N}$) et à la fraction de liaisons $\text{C}=\text{O}$ non associées, ont été identifiées. Elles sont associées à des transformations structurelles des chaînes du PA, ce qui constitue la contribution principale de cette étude.

Il apparaît une fraction critique de liaisons $\text{C}=\text{O}$ non associées (entre 27 et 32 %) qui définit une transition entre une structure ayant une mobilité propre accrue mais une tenue mécanique suffisante pour supporter des pressions moyennes rencontrées en osmose inverse, et une structure mécaniquement fragilisée, qui s'effondre sous l'effet de la pression opératoire.

Ces transformations se traduisent plus spécifiquement par :

- une augmentation de la perméabilité (à l'eau et au soluté) et de la sélectivité de membranes exposées à une dose de HOCl inférieure à 100 ppm.h, soit pour un taux d'incorporation du chlore inférieur à ~ 0,6.

- une sensibilité accrue de la perméabilité à l'eau à la pression motrice appliquée et au transfert d'un électrolyte, traduisant notamment une déformation plastique par transfert d'un électrolyte conduisant à un réarrangement des chaînes, pour une dose de HOCl supérieure à 400 ppm.h, soit pour un taux d'incorporation du chlore entre 0,6 et 1,0.

- une variation maximale dans les conditions opératoires considérées (en osmose inverse et par chloration) de la perméabilité à l'eau et au soluté, traduit notamment par une compressibilité maximale à la pression de compactage et par une vitesse maximale de propagation du réarrangement de chaînes par transfert d'un électrolyte, pour une dose de HOCl supérieure à 2000 ppm.h, soit pour un taux d'incorporation supérieur à 1,0.

Les analyses réalisées à ces différentes échelles se complètent et sont corrélées. Elles montrent que la chloration du PA d'une membrane OI composite induit principalement un affaiblissement de liaisons H intermoléculaire à l'origine d'une perte progressive de la sélectivité de modules OI, comme mis en évidence lors d'essais réalisés par chloration séquentielle à des doses de chlore actif allant de 40 à 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Les essais d'osmose inverse à l'échelle à l'échelle pilote ont confirmé les tendances et observations réalisées au laboratoire. Des durées d'osmose inverse prolongées ont pu conduire à une stabilisation de la perméabilité d'une membrane sévèrement chlorée et ainsi permis d'évaluer l'ampleur des transformations qui restaient inaccessibles au laboratoire.

Les essais réalisés sur une membrane vierge et chlorée soulignent la pertinence de la caractérisation, par des essais en osmose inverse, des propriétés structurelles de membranes denses et composites courantes. Il apparait des résultats de la bibliographie et des essais de cette étude que la rigidité des chaînes conditionne principalement le transport d'eau et de solutés, notamment en impactant la propension au sein de la couche active à la formation de volumes libres. En ce sens, une analyse de la fraction et des dimensions de volumes libres par spectroscopie d'annihilation des positrons pourrait contribuer de façon majeure à la caractérisation des transformations de propriétés structurelles et à décrire la variation des grandeurs de transfert phénoménologiques étudiées.

Le rôle des liaisons hydrogène sur la cohésion des chaînes du PA et leur affaiblissement par chloration pourraient être explicitement mis en évidence. A cet effet, l'analyse de la modification de la mobilité de chaîne d'un PA linéaire, comme le Nomex ne comportant donc pas de chaînes réticulées, pourrait être effectuée par suivi des transitions thermiques principales par analyse enthalpique différentielle et par des mesures de gonflement de la structure.

REFERENCES BIOBLOGRAPHIQUE

A

Abia L., Armesto X.L., Canle M., García M.V., Santaballa J.A., Oxidation of aliphatic amines by aqueous chlorine, *Tetrahedron*, 54, **1998** 521-530

Akdag A., Okur S., McKee M.L., Worley S.D., The stabilities of N-Cl bonds in biocidal materials, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2, **2006** 879-884

Akdag A., Kocer H.B., Worley S.D., Broughton R.M., Webb T.R., Bray T.H., Why does Kevlar decompose, while Nomex does not, when treated with aqueous chlorine solutions ?, *Journal of Physical Chemistry B*, 111, **2007** 5581-5586

Alsulaili A., Speitel Jr. G.E., Katz L.E., Monochloramine and total haloamine decay after a short prechlorination time in the presence of bromide, *Water Science and Technology : Water Supply*, 10, **2010** 512-516

Armesto X.L., Canle M., García M.V., Losada M., Santaballa J.A., N reactivity vs. O reactivity in aqueous chlorination, *International Journal of Chemical Kinetics*, 26, **1994** 1135-1141

Arthur S.D., Structure-property relationship in a thin film composite reverse osmosis membrane, *Journal of Membrane Science*, 46, **1989** 243-260

Aullón G., Bellamy D., Brammer L., Bruton E.A., Guy Orpen A., Metal-bound chlorine effect often accepts hydrogen bonds, *Chemical Communications*, 6, **1998** 653-654

Avlonitis S., Hanbury W.T., Hodgkiess T., Chlorine degradation of aromatic polyamides. *Desalination*, 85, **1992** 321-334

Ayala D., Lozano A.E., De Abajo J., Garcia-Perez C., De La Campa J.G., Peinemann K.-V., Freeman, B.D., Prabhakar R., Gas separation properties of aromatic polyimides, *Journal of Membrane Science*, 215, **2003** 61-73

B

Bason S., Kaufman Y., Freger V., Analysis of ion transport in nanofiltration using phenomenological coefficients and structural characteristics, *Journal of Physical Chemistry B*, 114, **2010** 3510-3517

Bason S., Freger V., Phenomenological analysis of transport of mono- and divalent ions in nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 360, **2010** 389-396

Bason S., Oren Y., Freger V., Ion transport in the polyamide layer of RO membranes: Composite membranes and free-standing films, *Journal of Membrane Science*, 367, **2011** 119-126

Benavente J., Vázquez M.I., Effect of age and chemical treatments on characteristic parameters for active and porous sublayers of polymeric composite membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273 **2004** 547-555

Bossu K., Influence of membrane characteristics on flux decline and retention in nanofiltration, *Thèse de l'Université Catholique de Louvain, Belgique*, **2007**

Bouchoux A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, *Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, France*, **2004**

Bozkaya-Schrotter B., Daines C., Lescourret A.S., Bignon A., Bréant P., Schrotter J.C., Treatment of trace organics in membrane concentrates I: pesticide elimination, *Water Science and Technology : Water Supply*, 8, **2008** 223-230

Braeken L., Ramaekers R., Zhang Y., Maes G., Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, *Journal of Membrane Science*, 252, **2005** 195-203

Braeken L., Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Flux decline in nanofiltration due to adsorption of dissolved organic compounds: model prediction of time dependency, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, **2006** 2957-2962

Brammer L., Bruton E.A., Sherwood P., Understanding the behaviour of halogens as hydrogen bond acceptors, *Crystal Growth and Design*, 1, **2001** 277-290

Brammer L., Mínguez Espallargas G., Libri S., Combining metals with halogen bonds, *CrystEngComm*, 10, **2008** 1712-1727

Brant J.A., Childress A.E., Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetics, 203, **2002** 257-273

Bruchet A., Robert S., Esperanza M., Janex-Habibi M.L., Miège C., Coquery M., Budzinski H., leMenach K., Natural attenuation of priority and emerging contaminants during river bank filtration and artificial recharge, *IWA World Water congress proceeding*, **2010**, Montréal, Canada

C

Cadotte J.E., Petersen R.J., Larson R.E., Erickson E.E., A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane, *Desalination*, 32, **1980** 25-31

Cadotte J.E., King R.S., Majerle R.J., Petersen R.J., Interfacial synthesis in the preparation of reverse osmosis membranes, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, A15, **1981** 727-755

Causserand C., Rouaix S., Lafaille J.P., Aimar P., Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: role of radical oxidation and of some dissolved metal ions, *Chemical Engineering and Processing*, 47, **2008** 48-56

Chai G.Y., Krantz W.B., Formation and characterization of polyamide membranes via interfacial polymerization, *Journal of Membrane Science*, 93, **1994** 175-192

Chang Y., Ko C-Y., Shih Y-J., Quémener D., Deratani A., Wei T-C., Wang D-M., Lai J-Y., Surface grafting control of PEGylated poly(vinylidene fluoride) antifouling membrane via surface-initiated radical graft copolymerization, *Journal of Membrane Science*, 345, **2009** 160-169

Chen C., Han B., Li J., Shang T., Zou J., Jiang W., A new model on the diffusion of small molecule penetrants in dense polymer membranes, *Journal of Membrane Science*, 187, **2001** 109-118

Childress A.E., Elimelech M., Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 119, **1996** 253-268

Childress A.E., Elimelech M., Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environmental Science and Technology*, 34, **2000** 3710-3716

Colquhoun H.M, Chappell D., Lewis A.L., Lewis D.F., Finlan G.T., Williams P.J., Chlorine tolerant, multilayer reverse-osmosis membranes with high permeate flux and high salt rejection, *Journal of Materials Chemistry*, 20, **2010** 4629-4634

Coronell O., Mariñas B.J., Zhang X., Cahill D.G., Quantification of functional groups and modeling of their ionization behavior in the active layer of FT30 reverse osmosis membrane, *Environmental Science and Technology*, 42, **2008** 5260-5266

Coronell O., Mariñas B.J., Cahill D.G., Accessibility and ion exchange stoichiometry of ionized carboxylic groups in the active layer of FT30 reverse osmosis membrane, *Environmental Science and Technology*, 43, **2009** 5042-5048

Coronell O., González M.I., Mariñas B.J., Cahill D.G., Ionization behavior, stoichiometry of association, and accessibility of functional groups in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Environmental Science and Technology*, 44, **2010** 6808-6814

Coronell O., Mariñas B.J., Cahill D.G., Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Environmental Science and Technology*, 45, **2011** 4513-4520

D

Dam N., Ogilby P.R., On the mechanism of polyamide degradation in chlorinated water, *Helvetica Chimica Acta*, 84, **2001** 2540-2549

De Abajo J., De La Campa J.G, Lozano A.E., Alvarez J.C., Thermally stable polymers: Novel aromatic polyamides, *Advance Materials*, 7, **1995** 148-151

Deborde M., Von Gunten U., Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – Kinetics and mechanisms : A critical review, *Water Research*, 42, **2008** 13-51

De Luca G., Gugliuzza A., Drioli E., Competitive hydrogen-bonding interactions in modified polymer membranes : A density functional theory investigation, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, **2009** 5473-5477

Dow FilmTec : www.dowwaterandprocess.com/products/ronf.htm

Dow Filmtec Technical Manual, **July 2005**

E

Escoda A., Fievet P., Lakard S., Szymczyk A., Déon S., Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane: Pore swelling and salting-out effects, *Journal of Membrane Science*, 347, **2010** 174-182

Espeso J., Lozano A.E., De La Campa J.G., De Abajo J., Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes, *Journal of Membrane Science*, 280, **2006** 659-665

F

Freger V., Arnot T.C., Howell J.A., Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 178, **2000** 185-193

Freger V., Srebnik S., Mathematical model of charge and density distributions in interfacial polymerization of thin films, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, **2003** 1162-1169

Freger V., Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization, *Langmuir*, 19, **2003** 4791-4797

Freger V., Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes : An Atomic Force Microscopy study, *Environmental Science and Technology*, 38, **2004** 3168-3175

Freger V., Bottino A., Capannelli G., Perry M., Gitis V., Belfer S., Characterization of novel acid-stable NF membranes before and after exposure to acid using ATR-FTIR, TEM and AFM, *Journal of Membrane Science*, 256, **2005** 134-142

G

Gabelich C.J., Frankin J.C., Gerringer F.W., Ishida K.P., Suffet I.H., Enhanced oxidation of polyamide membranes using monochloramine and ferrous ion, *Journal of Membrane Science*, 258, **2005** 64-70

García J.M., Álvarez J.C., De La Campa J.G., De Abajo J., Thermal behavior of aliphatic-aromatic poly(ether-amide)s, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, **1997** 975-981

García J.M., García F.C., Serna F., Constitutional isomerism in polyamides derived from isophthaloyl chloride and 1,3-diamine-4-chlorobenzene, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41, **2003** 1202-1215

Gardner S.D., Singamsetty C.S.K., Booth G.L., He G-R., Pittman Jr. C.U., Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS, *Carbon*, 33, **1995** 587-595

Gaudichet-Maurin E., Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau, *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris, France*, **2006**

Gassman P.G., Campbell G.A., Frederick R.C., Nucleophilic aromatic substitution of anilines via aryl nitrenium ions (anilenium ions), *Journal of the American Chemical Society*, 94, **1972** 3884-3891

Gassman P.G., Campbell G.A., Thermal rearrangement of N-Chloroanilines. Evidence for the intermediacy of nitrenium ions, *Journal of the American Chemical Society*, 94, **1972** 3891-3896

Geise G.M., Lee H-S., Miller D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R., Water purification by membranes: The role of polymer science, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48, **2010** 1685-1718

Geise G.M., Park H.B., Sagle A.C., Freeman B.D., McGrath J.E., Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination, *Journal of Membrane Science*, 369, **2010** 130-138

Gijsbersten-Abrahamse A.J., Cornelissen E.R., Hofman J.A.M.H., Fiber failure frequency and causes of hollow fiber integrity loss, *Desalination*, 194, **2006** 251-258

Gitis V., Haught R.C., Clark R.M., Gun J., Lev O., Application of nanoscale probes for the evaluation of the integrity of ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 276, **2006** 185-192

Glater J., Zachariah M.R., McCray S.B., McCuthan J.W., Reverse osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants, *Desalination*, 48, **1983** 1-16

Glater J., Zachariah M.R., A mechanistic study of halogen interaction with polyamide reverse-osmosis membranes, *ACS Symposium Series*, 281, **1985** 345-358

Glater J.E., Hong S-K., Elimelech M., The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, 95, **1994** 325-345

Ghosh A.K., Jeong B-H., Huang X., Hoek E.M.V., Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties, *Journal of Membrane Science*, 311, **2008** 34-45

Ghosh A.K., Hoek E.M.V., Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 336, **2009** 140-148

H

Haberfield P., Paul D., The chlorination of anilines. Proof of the existence of an N-Chloro intermediate, *Journal of the American Chemical Society*, 87, **1965** 5502

Halary J.L., Lauprêtre F., Propriétés statiques et dynamiques d'une macromolécule isolée dans : De la macromolécule au matériau polymère : Synthèse et propriétés des chaînes, *Edition Belin*, ISBN-10: 2701134226, **2006**

Harder E., Walters D.E., Bodnar Y.D., Faibish R.S., Roux B., Molecular dynamics study of a polymeric reverse osmosis membrane, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, **2009** 10177-10182

Her N., Amy G., Jarusutthirak C., Seasonal variations of nanofiltration (NF) foulants: identification and control, *Desalination*, 132, **2000** 143-160

Herzberg M., Elimelech M., Biofouling of reverse osmosis membranes : role of biofilm-enhanced osmotic pressure, *Journal of Membrane Science*, 295, **2007** 11-20

Hoek E.M.V., Elimelech M., Cake-enhanced concentration polarization : A new fouling mechanism for salt-rejecting membranes, *Environmental Science and Technology*, 37, **2003** 5581-5588.

Hoek EMV., Allred J., Knoell T., Jeong B-H., Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes, *Journal of Membrane Science*, 314, **2008** 33-49

Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., Dill K.A., How ions affect the structure of water, *Journal of the American Chemical Society*, 124, **2002** 12302-12311

Huang Y., Paul D.R., Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability, *Polymer*, 45, **2004** 8377-8393

Hughes Z.E., Gale J.D., A computational investigation of the properties of a reverse osmosis membrane, *Journal of Materials Chemistry*, 20, **2010** 7788-7799

Humbert H., Gallard H., Jacquemet V., Croué J-P., Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water, *Water Research*, 41, **2007** 3803-3811

Hurwitz G., Guillen G.R., Hoek EMV., Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements, *Journal of Membrane Science*, 349, **2010** 349-357

Hydranautics : <http://www.membranes.com/>

I

Inagaki N., Tasaka S., Kawai H., Yamada Y., Surface modification of aromatic polyamide film by remote oxygen plasma, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, **1997** 831-840

Iwamoto R., Murase H., Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, **2003** 1722-1729

J

Jensen J.S., Lam Y-F., Helz G.R., Role amide nitrogen in water chlorination : Proton NMR evidence, *Environmental Science and Technology*, 33, **1999** 3568-3573

Jeong B-H., Hoek EMV., Yan Y., Subramani A., Huang X., Hurwitz G., Ghosh A.K., Jawor A., Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 294, **2007** 1-7

Jin X., Huang X., Hoek EMV., Role of specific ion interactions in seawater RO membrane fouling by alginic acid, *Environmental Science and Technology*, 43, **2009** 3580-3587

Jin Y., Su Z., Effect of polymerization conditions on hydrophilic groups in aromatic polyamide thin films, *Journal of Membrane Science*, 330, **2009** 175-179

Lee S.J., Terrazas M.S., Pippel D.J., Beak P., Mechanism of electrophilic chlorination: experimental determination of a geometrical requirement for chlorine transfer by the endocyclic restriction test, *Journal of the American Chemical Society*, 125, **2003** 7307-7312

K

Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L., Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, 23, **1998** 277-324

Kang G.D., Gao C-J., Chen W-D., Jie X-M., Cao Y-M., Yuan Q., Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane, *Journal of Membrane Science*, 300, **2007** 165-171

Kawaguchi T., Tamura H., Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides, *Journal of Applied Polymer Science*, 29, **1984** 3359-3367

Kesting R.E., Synthetic polymeric membranes, *Mcgraw-Hill Book Company*, **1971**

Kim S.H., Kwak S.Y., Suzuki T., Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology-controlled thin-film-composite (TFC) membrane, *Environmental Science and Technology*, 39, **2005** 1764-1770

Kimura K., Amy G., Drewes J., Watanabe W., Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection, *Journal of Membrane Science*, 221, **2003** 89-101

Knoell T., Martin E., Ishida K., Phipps D., The effect of chlorine exposure on the performance and properties of polyamide reverse osmosis membranes, *Awwa Membrane Technical Conference proceedings*, **2005**

Koo J-Y., Petersen R.J., Cadotte J.E., ESCA characterization of chlorine-damaged polyamide reverse osmosis membrane, *ACS Polymer Preprints*, 27, **1986** 391-392

Koo J-Y., Lee J.H., Jung Y.D., Hong S.P., Yoon S.R., Chlorine resistant membrane and the mechanism of membrane degradation by chlorine, *Awwa Membrane Technology Conference proceedings*, **2009**

Koros W.J., Fleming G.K., Membrane-based gas separation, *Journal of Membrane Science*, 83, **1993** 1-80

Kotelyanskii M.J., Wagner N.J., Paulaitis M.E., Atomistic simulation of water and salt transport in the reverse osmosis membrane FT-30, *Journal of Membrane Science*, 139, **1998** 1-16

Kwak S-Y., Relationship of relaxation property to reverse osmosis permeability in aromatic polyamide thin-film-composite membranes, *Polymer*, 40, **1999** 6361-6368

Kwak S-Y., Jung S.G., Kim S.H., Structure-Motion-Performance relationship of flux-enhanced reverse osmosis (RO) membranes composed of aromatic polyamide thin films, *Environmental Science and Technology*, 35, **2001** 4334-4340

Kwon Y-N., Leckie J.O., Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes I. Changes in chemical/morphological properties, *Journal of Membrane Science*, 283, **2006** 21-26

Kwon Y-N., Leckie J.O., Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes II. Changes in hydrogen bonding behavior and membrane performance. *Journal of Membrane Science*, 282, **2006** 456-464

Kwon Y-N., Tang C.Y., Leckie J.O., Change of membrane performance due to chlorination of crosslinked polyamide membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, **2006** 5895-5902

Kwon Y-N., Tang C.Y., Leckie J.O., Change of chemical composition and hydrogen bonding behavior due to chlorination of crosslinked polyamide membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, **2008** 2061-2066

L

La Y-H., Sooriyakumaran R., Miller D.C., Fujiwara M., Terui Y., Yamanaka K., McCloskey B.D., Freeman B.D., Allen R.D., Novel thin film composite membrane containing ionizable hydrophobes: pH—dependent reverse osmosis membrane behavior and improved chlorine resistance, *Journal of Materials Chemistry*, 20, **2010** 4615-4620

Lanteri Y., Fievet P., Szymczyk A., Evaluation of the steric and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, **2009** 148-155

Lee S., Park H., Lee C-H., Lee M., Pak H., Chung K., Clean Technology in the crystal glass industry, *Journal of Cleaner Production*, 5, **1997** 207-210

Lesjean B., Rosenberger S., Schrotter J-C., Membrane-aided biological wastewater treatment - an overview of applied systems, *Membrane Technology*, 8, **2004** 5-10

Li C-L., Wang D-M., Deratani A., Quémener D., Bouyer D., Lai J-Y., Insight into the preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes by vapor-induced phase separation, *Journal of Membrane Science*, 361, **2010** 154-166

Li X-M., Shen Z., He T., Wessling M., Modeling on swelling behavior of a confined polymer network, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, **2008** 1589-1593

Lowell J.R., Friesen D.T., McCray S.B., McDermott SD., Brose D.J., Ray R.J., Model compounds as predictors of chlorine sensitivity of interfacial polymer reverse osmosis membranes, *Proceedings of the 1987 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Tokyo*, **1987**

Lozier J.C., Evaluating chloramines for control of RO membrane biofouling with ground and surface water supplies, *Awwa Membrane Technology Conference proceedings*, **2005**

M

Macanás J., Ouyang L., Bruening M.L., Muñoz M., Remigy J-C., Lahitte J-F., Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles, *Catalysis Today*, 156, **2010** 181-186

Mänttari M., Pihlajamäki A., Nyström M., Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration of efficiency of NF membranes at different pH, *Journal of Membrane Science*, 280, **2006** 311-320

Maruf S.H., Ahn D.U., Greenberg A.R., Ding Y., Glass transition behaviors of interfacially polymerized polyamide barrier layers on thin film composite membranes via nano-thermal analysis, *Polymer*, **2011** 1-7

Maurel A., Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres : Et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, *2^{ème} édition Tec et Doc Lavoisier*, ISBN-10: 2743008903, **2006**

McLachlan R.D., Nyquist R.A., An infrared study of some α -substituted secondary amides in solution, *Spectrochimica Acta*, 20, **1964** 1397-1406

Metrangolo P., Pilati T., Resnati G., Halogen bonding and other noncovalent interactions involving halogens: a terminology issue, *CrystEngComm*, 8, **2006** 946-947

Metrangolo P., Resnati G., Pilati T., Biella S., Halogen bonding in crystal engineering, *Struct Bond*, 126, **2008** 105-136

Mi B., Coronell O., Mariñas B.J., Watanabe F., Cahill D.G., Petrov I., Physico-Chemical characterization of NF/RO membrane active layer by Rutherford backscattering spectrometry, *Journal of Membrane Science*, 282, **2006** 71-81

Mi B., Cahill D.G., Mariñas B.J., Physico-Chemical integrity of nanofiltration/reverse osmosis membranes during characterization by Rutherford backscattering spectrometry, *Journal of Membrane Science*, 291, **2007** 77-85

Miri V., Persyn O., Lefebvre J-M., Seguela R., Effect of water absorption on the plastic deformation behaviour of nylon 6, *European Polymer Journal*, 45, **2009** 757-762

Mitrouli S.T., Karabelas A.J., Isaias N.P., Polyamide active layers of low pressure RO membranes : Data on spatial performance non-uniformity and degradation by hypochlorite solutions, *Desalination*, 260, **2010** 91-100

Mulder M., Basic principles of Membrane Technology, 2nd edition, *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*, **1996**

Murthy N.S., Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 44, **2006** 1763-1782

N

Nayak S.K., Reddy M.K., Guru Row T.N., Chopra D., Role of hetero-halogen (F \cdots X, X=Cl, Br and I) or homo-halogen (X \cdots X, X=F, Cl, Br and I) interactions in substituted benzanilides, *Crystal Growth and Design*, 11, **2011** 1578-1596

Nghiem L.D., Schäfer A.I., Waite T.D., Adsorptive interactions between membranes and trace contaminants, *Desalination*, 147, **2002** 269-274

Nghiem L.D., Hawkes S., Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology*, 57, **2007** 176-184

Nilsson M., Trägårdh G., Östergren K., Influence of temperature and cleaning on aromatic and semi-aromatic polyamide thin-film composite NF and RO membranes, *Separation and Purification Technology*, 62, **2008** 717-726

O

Orendorff C.J., Huber D.L., Bunker B.C., Effects of water and temperature on conformational order in model nylon thin films, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, **2009** 13723-13731

P

Pacheco F.A., Pinnau I., Reinhard M., Leckie J.O., Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques, *Journal of Membrane Science*, 358, **2010** 51-59

Paul D.F., Haberfield P., Chlorination of anilines. Bimolecular acid-catalyzed rearrangement of N-Chloroanilines, *Journal of Organic Chemistry*, 41, **1976** 3170-3175

Paul D.R., Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 241, **2004** 371-386

Peng F., Jiang Z., Hoek EMV., Tuning the molecular structure, separation performance and interfacial properties of poly(vinyl-alcohol)-polysulfone interfacial composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 368, **2011** 26-33

Petersen R.J., Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 83, **1993** 81-150

Pope P.G., Speitel Jr. G.E., Reactivity of bromine-substituted haloamines in forming haloacetic acids, *ACS Symposium Series*, 995, **2008** 182-197

R

Rapenne S., Dessalement d'eaux de mer par osmose inverse : Impact des procédés conventionnels sur les caractéristiques physicochimiques et microbiologiques de la ressource et étude du colmatage, *Thèse de l'Université de Poitiers, France*, **2007**

Raval H.D., Trivedi J.J., Joshi S.V., Devmurari C.V., Flux enhancement of thin film composite RO membrane by controlled chlorine treatment, *Desalination*, 250, **2010** 945-949

Reusch W., Virtual textbook of organic chemistry, <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/introl.htm>, **1999** (site internet dernièrement visité le 2 Juin 2011)

Robinson R.A., Stokes R.H., Electrolyte solutions: The measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes, *Butterworths Scientific Publications*, 2nd edition, **1959**

Roh I.J., Kim J.-J., Park S.Y., Mechanical properties and reverse osmosis performance of interfacially polymerized polyamide thin films, *Journal of Membrane Science*, 197, **2002** 199-210

Rosa D.S., Angelini J.M.G., Agnelli J.A.M., Mei L.H.I., The use of optical microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (PP) subjected to natural and accelerated ageing, *Polymer Testing*, 24, **2005** 1022-1026

Rouaix S., Causserand C., Aimar P., Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties, *Journal of Membrane Science*, 277, **2006** 137-147

Rowe B.W., Pas S.J., Hill A.J., Suzuki R., Freeman B.D., Paul D.R., A variable energy positron annihilation spectroscopy study of physical aging in thin glassy polymer films, *Polymer*, 50, **2009** 6149-6156

S

Sanderson, R.D. and Hurndall, M.J., Development of tolerant membranes. Report to the water research commission by the Institute for polymer science, University of Stellenbosch. *WRC report No. 361/1/94 ISBN 1 86845 092 9*, 5-32, **1994**

Sbaï M., Szymczyk A., Fievet P., Sorin A., Vidonne A., Pellet-Rostaing S., Favre-Reguillon A., Lemaire M., Influence of the membranepore conductance on tangential streaming potential, *Langmuir*, 19, **2003** 8867-8871

Schaep J., Vandecasteele C., Mohammad A.W., Bowen W.R., Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 22-23, **2001** 169-179

Scofield J.H., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, **1976**

Senapati S., Chandra A., Dielectric constant of water confined in a nanocavity, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, **2001** 5106-5109

Serna F., García F., De La Peña J.L., Calderón V., García J.M., Properties, characterization and preparation of halogenated aromatic polyamides, *Journal of Polymer Research*, 14, **2007** 341-350

Sharma V.K., Singh P.S., Gautam S., Maheshwari P., Dutta D., Mukhopadhyay R., Dynamics of water sorbed in reverse osmosis polyamide membrane, *Journal of Membrane Science*, 326, **2009** 667-671

Shirley D.A., High Resolution X-Ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Physical Review B*, 5, **1972** 4709-4714

Shemer H., Semiat R., Impact of halogen based disinfectants in seawater on polyamide RO membranes, *Desalination*, 273, **2011** 179-183

Schock G., Miquel A., Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination*, 64, **1987** 339-352

Simon A., Nghiem L.D., Le-Clech P., Khan S.J., Drewes J.E., Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes, *Journal of Membrane Science*, 340, **2009** 16-25

Skrovanek D.J., Howe S.E., Painter P.C, Coleman M.M., Hydrogen bonding in polymers : Infrared temperature studies of an amorphous polyamide, *Macromolecules*, 18, **1985** 1676-1683

Skrovanek D.J., Painter P.C., Coleman , Hydrogen bonding in polymers. 2. : Infrared temperature studies of an Nylon 11, *Macromolecules*, 19, **1986** 699-705

Socrates G., Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3rd edition, Wiley, **2001**

Soice N.P., Maladono A.C., Takigawa D.Y., Norman A.D., Krantz W.B., Greenberg A.R., Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes : studies of molecular model compounds and selected membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, **2003** 1173-1184

Sourirajan S. Reverse osmosis, *Logos Press limited*, **ISBN-10: 0236308386, 1970**

Sournia-Saquet A., Apport des microélectrodes pour le dosage du chlore par méthode ampérométrique : Etude de la réduction de l'acide hypochloreux en milieu aqueux peu conducteur, *Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, France*, **1999**

Subramani A., Hoek EMV., Biofilm formation, cleaning, re-formation on polyamide composite membranes, *Desalination*, 257, **2010** 73-79

Sutzkover I., Hasson D., Semiat R., Simple technique for measuring the concentration polarization level in a reverse osmosis system, *Desalination*, 131, **2000** 117-127

Szymczyk A., Fievet P., Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *Journal of Membrane Science*, 252, **2005** 77-88

T

Tang C.Y., Kwon Y-N., Leckie J.O., Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes – A comprehensive characterization of physicochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements, *Journal of Membrane Science*, 287, **2007** 146-156

Tang C.Y., Kwon Y-N., Leckie J.O., Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination*, 242, **2009** 149-167

Tang C.Y., Kwon Y-N., Leckie J.O., Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. II. Membrane physicochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers, *Desalination*, 242, **2009** 168-182

Tang, C.Y., Chong T.H., Fane A.G., Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 164, **2011** 126-143

Tanki P.N., Singh R.P., Photo-oxidative degradation of nylon 66 under accelerated weathering, *Polymer*, 39, **1998** 6363-6367

Tarakeshwar P., Lee J.Y., Kim K.S., Role of Lewis Acid (AlCl₃)-Aromatic ring interactions in Friedel-Craft's reaction : an ab initio study, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, **1998** 2253-2255

Toray : www.toraywater.com

Tung K.L., Jean Y-C., Nanda D., Lee K-R., Hung W-S., Lo C-H., Lai J-Y., Characterization of multilayer nanofiltration membranes using positron annihilation spectroscopy, *Journal of Membrane Science*, 343, **2009** 147-156

U

Uedaira H., Uedaira H., Diffusion coefficient of xylose and maltose in aqueous solution, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 42, **1969** 2140-2142

V

Van der Bruggen B., Braeken L., Vandecasteele C., Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds, *Separation and Purification Technology*, 29, **2002** 23-31

Van der Bruggen B., Jansen C.J., Figoli A., Geens J., Van Baelen D., Drioli E., Vandecasteele C., Determination of parameters affecting transport in polymeric membranes: Parallels between pervaporation and nanofiltration, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, **2004** 13273-13279

Van Wagner E.M., Sagle A.C., Sharma M.M., Freeman B.D., Effect of crossflow testing conditions, including feed pH and continuous feed filtration, on commercial reverse osmosis membrane performance, *Journal of Membrane Science*, 345, **2009** 97-109

Verdu J., Vieillissement des plastiques, *AFNOR*, ISBN-10: 2124251112, **1984**

W

Wang L., Albasi C., Faucet-Marquis V., Pfohl-Leszkowicz A., Dorandeu C., Marion B., Causserand C., Cyclophosphamide removal from water by nanofiltration and reverse osmosis membrane, *Water Research*, 43, **2009** 4115-4122

Wei X., Wang Z., Zhang Z., Wang J., Wang S., Surface modification of commercial aromatic polyamide reverse osmosis membranes by graft polymerization of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, *Journal of Membrane Science*, 351, **2010** 222-233

Whang W.T., Kapuscinska M., Pearce E.M., Aromatic polyamides. XIII. Effect of the halogen position on the thermal and flammability behavior of halogenated poly(1,3-phenylene-isophthalamide), *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 74, **1986** 109-123

Wu S., Xing J., Zheng G., Lian H., Shen L., Chlorination and oxidation of aromatic polyamides. II. Chlorination of some aromatic polyamides, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, **1996** 1305-1314

X

Xu X., Kirkpatrick R.J., NaCl interaction with interfacially polymerized polyamide films of reverse osmosis membranes: A solid-state ^{23}Na NMR study, *Journal of Membrane Science*, 280, **2006** 226-233

Y

Yadav K., Morison K., Staiger M.P., Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Polymer Degradation and Stability*, 94, **2009** 1955-1961

Yadav K., Morison K., Effects of hypochlorite exposure on flux through polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Food and Bioproducts Processing*, 88, **2010** 419-424

Z

Zhang X., Cahill D.G., Coronell O., Mariñas B.J., Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 331, **2009** 143-151

Zondervan E., Zwijnenburg A., Roffel B., Statistical analysis of data from accelerated ageing tests of PES UF membranes, *Journal of Membrane Science*, 300, **2007** 111-116

NOMENCLATURE

A	Perméabilité à l'eau ultrapure	$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$, 20 °C
A_{app}	Perméabilité à l'eau apparente durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse	$m.s^{-1}$, 20 °C
A_s	Perméabilité à l'eau durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse	$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$, 20 °C
A_s'	Vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau A_s	$L.h^{-2}.m^{-2}.bar^{-1}$
A_s^0	Vitesse d'augmentation de A_s en présence d'eau UP	$L.h^{-2}.m^{-2}.bar^{-1}$
B_{app}	Perméabilité au soluté	$m.s^{-1}$, 20 °C
C_m	Concentration d'un soluté à la membrane (valeur déterminée expérimentalement)	$mol.L^{-1}$
C_O	Concentration d'un soluté au cœur de la solution d'alimentation	$mol.L^{-1}$
C_p	Concentration d'un soluté dans le perméat	$mol.L^{-1}$
ΔC_s	Gradient de concentration apparent d'un soluté ($=C_m-C_p$)	$mol.L^{-1}$
D	Coefficient de diffusion d'un soluté en solution aqueuse	$m^2.s^{-1}$, 25 °C
FC	Module de polarisation de concentration	--
$J_{perm,eau}$	Flux de perméation en présence d'eau UP uniquement	$L.h^{-1}.m^{-2}$, 20 °C
$J_{perm,s}$	Flux de perméation durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse	$L.h^{-1}.m^{-2}$, 20 °C
i	Nombre d'ions dissociés en solution	--
k_{exp}	Coefficient de transfert de matière expérimental à travers la couche de polarisation de concentration	$m.s^{-1}$, 20 °C
k	Coefficient de transfert de matière empirique à travers la couche de polarisation de concentration	$m.s^{-1}$, 20 °C
L	Epaisseur de la couche active	nm
$\log K_{O/W}$	Logarithme du coefficient de partage octanol-eau	--
M_{eau}	Masse molaire de l'eau	$kg.mol^{-1}$
P_{app}	Pression appliquée durant l'osmose inverse	bar
ΔP	Pression motrice ($= P_{app} - \Delta \Pi$)	bar
R_m	Rétention à la membrane	--
R_{obs}	Rétention observée	--
$R_{obs,i}$	Rétention observée d'un ion	--
R_{∞}	Rétention à flux infini	--

R^2	Coefficient de corrélation d'une courbe	--
T_m	Taux de passage	--
v_t	Vitesse de circulation tangentielle	$m.s^{-1}$
$\%Cl / \%N$	Ratio d'incorporation du chlore correspondant au rapport entre le pourcentage atomique du chlore (Cl) et celui de l'azote (N)	--
$\%Cl / \%C$	Rapport entre le pourcentage atomique du chlore (Cl) et celui du carbone (C)	--
Dose	Dose de chlore actif est le produit entre la concentration de chlore actif et le temps d'exposition	$ppm.h (mg.h.L^{-1})$
eau UP	Abréviation pour eau ultrapure	--
PA	Polyamide aromatique	--
PA pur	Film de polyamide aromatique pur non supporté	--
PSu	Polysulfone	--
Vierge	Etat d'une membrane ou film de PA pur non exposé à un produit chimique ou utilisé en osmose inverse	--
Vieilli(e)	Etat d'une membrane ou film de PA pur exposé à une solution de chlore actif à un pH, une dose et une température donnés	--
$\alpha_{eau / soluté}$	Sélectivité de la membrane	--
δ	Epaisseur de la couche de polarisation de concentration	m
ϵ_{max}	Coefficient d'extinction molaire maximal en UV	$M^{-1}.cm^{-1}$
λ_{max}	Longueur d'onde maximale d'absorbance en UV	nm
μ_{eau}	Viscosité dynamique de l'eau UP à 20 °C	Pa.s
μ_T	Viscosité dynamique de l'eau UP à la température T	Pa.s
Π_m	Pression osmotique en surface d'une membrane	bar
Π_o	Pression osmotique au cœur de la solution d'alimentation	bar
Π_p	Pression osmotique dans le perméat	bar
$\Delta\Pi_m$	Pression osmotique transmembranaire apparente ($=\Pi_m - \Pi_p$)	bar

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Corrélations du Sherwood principales – Coefficients α_1 , α_2 , α_3 (Equation I.14).

Tableau II.1 Caractéristiques principales en osmose inverse de la membrane SW30HRLE-400 et recommandations d'utilisation fournies par le fabricant

Tableau II.2 Caractéristiques principales de l'eau ultrapure Milli-Q (valeurs moyennes)

Tableau II.3 Fraction des espèces de chlore actif (HOCl et ClO⁻) pour les 4 pH considérés

Tableau II.4 Récapitulatif des grandeurs de transfert mesurées, corrigées de la polarisation de concentration et apparentes d'une membrane OI.

Tableau III.1 Perméabilité de la membrane pour différents solutés et corrélation avec leur coefficient de diffusion en solution.

Tableau IV.1 Composition élémentaire en surface de la membrane (couche active) et de la couche support en polysulfone déterminée par des spectres XPS de haute de résolution avec un pas de 0,2 eV (résultats donnés en % atomique). Le rapport entre le pourcentage oxygène et azote en surface de la membrane est présenté.

Tableau IV.2 Composition élémentaire en surface d'un polyamide aromatique pur déterminée par des spectres XPS de haute de résolution (résultat donnés en % atomique). Le rapport entre le pourcentage oxygène et azote en surface de la membrane est présenté.

Tableau IV.3 Principales attributions des bandes d'absorption FTIR en transmission d'un polyamide aromatique pur (Référence : Socrates, 2001).

Tableau IV.4 Attributions des déplacements chimiques du ¹H et du ¹³C du polyamide aromatique pur. Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence pour les déplacements chimique.

Tableau V.1 Influence du C x t sur la chloration de membranes OI en PA. Comparaison du ratio %Cl(2p) / %N(1s) pour trois doses cibles, 100, 1000 et 4000 ppm.h de chlore actif. Les expositions sont réalisées à pH 6,9 et 20 ± 3 °C.

Tableau VI.1 Propriétés physico-chimiques principales de l'eau de mer durant la période de Décembre 2010 à Février 2011 (valeurs moyennes en amont du prétraitement).

Tableau VI.2 Composition ionique principale de l'eau de mer durant la période de Décembre 2010 à Février 2011 (valeurs moyennes en amont du prétraitement).

Tableau VI.3 Protocole d'exposition séquentielle de modules OI au chlore actif : doses de chlore actif cumulées et doses injectées. Expositions réalisées à pH 6,9 et 20 ± 3 °C.

Tableau VI.4 Rétention observée (déterminée à partir de l'équation II.3) des espèces ioniques cibles à un flux de perméation de 21 L.h⁻¹.m⁻². Les concentrations dans l'alimentation et le perméat sont obtenues à partir d'analyses élémentaires.

Tableau VI.5 Variations de A_s et de R_{obs} après exposition à du chlore actif à 40 et 400 ppm.h, pH 6,9, durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl à l'échelle du laboratoire et d'eau de mer à l'échelle pilote.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Osmose inverse à travers une membrane dense par application d'une pression motrice ΔP (Source : Geise, 2010).

Figure I.2 Profils du potentiel chimique, de la pression et de l'activité (\sim Concentration molaire) d'une espèce perméant par diffusion sous l'action d'un gradient de pression (Adapté de Paul, 2004).

Figure I.3 Représentation schématique du profil de concentration d'un soluté et de son accumulation en surface d'une membrane sélective au sein de la couche limite de polarisation de concentration.

Figure I.4 Rétention intrinsèque et observée en fonction du flux de perméation (Adapté de, Bouchoux, 2004).

Figure I.5 Représentation schématique de la structure d'une membrane OI composite comportant une fine couche active en surface (Source : Geise, 2010).

Figure I.6 Coupe d'un module spiralé comportant des membranes OI composite en PA (Source : HydranauticsTM, www.membranes.com). Représentation schématique du mode de filtration tangentielle.

Figure I.7 Profil de concentration du polymère et de la densité de charge en fonction de l'épaisseur du film pour une durée de réaction de 2 et 200 secondes (Source : Freger, 2003). Coupe TEM de la surface d'une membrane OI en PA, adaptée de Pacheco, 2010. Structure chimique d'un PA partiellement réticulé (Source : Kwon, 2008).

Figure I.8 Simulation de la diffusion de proche en proche au sein de volumes libres d'une membrane OI d'un ion chlorure hydraté (Source : Hughes, 2010). Observation expérimentale de la diffusion d'eau au sein d'une membrane dense par spectroscopie de la diffusion de neutrons (Source : Sharma, 2009).

Figure I.9 Représentation schématique du confinement au sein du PA dense, constitué d'un réseau de chaînes réticulées possédant une distribution bimodale de volume libre (Adapté de Coronell, 2009). Ce schéma ne décrit pas le profil de volumes libres en profondeur.

Figure I.10 Schéma fonctionnel simplifié d'une filière de dessalement par osmose inverse.

Figure I.11 Diagramme prédominance des espèces du chlore actif ($\text{Cl}_{2,s}$, HOCl et ClO^-) en fonction du pH. Composition donnée pour une température de 25 °C (Source : Gaudichet-Maurin, 2005).

Figure I.12 Formes halogénées actives potentielles issues de la réactivité du chlore en eau de mer (Source : Alsulaili, 2010).

Figure I.13 Représentation des deux voies de formation de dérivés aromatique chloré, par substitution électrophile en présence de Cl^+ ou par substitution nucléophile en présence de Cl^- (Adaptée de Gassman, 1972).

Figure I.14 Structure de Lewis du benzanilide (Source : Glater, 1994).

Figure I.15 Produits de la chloration du benzanilide (*Source : Glater, 1994*).

Figure I.16 Représentation schématique de la distribution électronique autour d'un halogène (X). Y = C, N, Halogène (*Adaptée de Metrangolo, 2006*).

Figure I.17 Représentation schématique de la structure d'un polyamide aromatique linéaire et des interactions par liaisons hydrogène sur échantillon a) vierge et b) chloré (*Source : Glater, 1985*).

Figure II.1 Structure chimique du polyamide aromatique d'une membrane OI composite comportant des groupements réticulés (fraction X) et linéaires (fraction Y) (*Source : Kwon, 2008*).

Figure II.2 Coupe MEB d'une membrane d'osmose inverse composite (*Source : Rapenne, 2006*).

Figure II.3 Photos d'un module 8" complet et des feuillets de membrane extraits

Figure II.4 Photos de la synthèse du polyamide aromatique non supporté

Figure II.5 Schéma fonctionnel du montage d'osmose inverse.

Figure II.6 Pression osmotique de NaCl et MgCl₂ déterminée à partir de l'équation II.6 et de la relation de Van't Hoff en fonction de la molalité (grandeur de concentration déterminée à partir de la concentration molaire et de la masse volumique de la solution aqueuse). Les valeurs de l'activité de l'eau de ces 2 sels proviennent de données de la littérature (Robinson et Stokes, 1959).

Figure II.7 Diagramme récapitulatif du protocole de caractérisation en osmose inverse du vieillissement par chloration.

Figure II.8 Un exemple de courbes d'étalonnage conductimétrique réalisées à 22 °C pour des solutions aqueuses de NaCl a) de concentrations de 2 à 40 g.L⁻¹ et b) de concentrations de 0 à 2 g.L⁻¹.

Figure II.9 Goniomètre et équipement utilisés pour les mesures d'angle de contact par la méthode de la bulle captive.

Figure II.10 Profilomètre à contact et représentation schématisant la mesure de l'épaisseur d'un film de polyamide aromatique pur supporté sur une lame de verre (pas à l'échelle).

Figure III.1 a) Perméabilité à l'eau ultra pure (A) et b) rétention de NaCl (R_m) de 33 coupons extraits de 2 modules. Les grandeurs déterminées dans les conditions de filtration standards (cf. § II.5.3).

Figure III.2 Sélectivité de 33 coupons de membrane OI durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl en fonction de leur perméabilité apparente à l'eau.

Figure III.3 Corrélation entre la sélectivité des perméabilités intrinsèques eau / NaCl et la perméabilité intrinsèque de l'eau de membranes constituées de différents matériaux servant de barrière sélective et positionnement moyen des coupons en polyamide aromatique, pour une épaisseur de polyamide aromatique entre 100 et 200 nm (*Adaptée de Geise, 2010*).

Figure III.4 Evolution avec la durée de filtration de la perméabilité à l'eau ultra pure (A) durant le compactage à 60 bar et de la rétention (R_m) durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl à 31 L.h⁻¹.m⁻² (essai sur un coupon ayant une rétention initiale de 98,8 % et perméabilité à l'eau ultra pure de 1,55 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, 20 °C).

Figure III.5 Corrélation entre l'écart de la rétention (R_m) après 1 heure d'osmose inverse à 0,55 M NaCl à 31 L.h⁻¹.m⁻² et la valeur initiale de la rétention.

Figure III.6 Influence de la pression motrice sur la perméabilité à l'eau ultra pure (A) et la perméabilité à l'eau (A_s) durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl au cours de deux filtrations successives. La deuxième filtration est un essai témoin ne comportant pas une osmose inverse d'une solution de NaCl.

Figure III.7 Perméabilité à l'eau UP (A) et perméabilité à l'eau (A_s), non corrigée pour les effets de la polarisation de concentration, durant l'osmose inverse de LiCl, NaCl et NH₄Cl à 0,01, 0,1 et 0,5 M et du Xylose à 0,1 M dans les conditions standards de filtration (à 31 L.h⁻¹.m⁻², 20 °C, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$). Le profil de pression motrice durant la filtration de NaCl figure également afin d'illustrer la variation générale de pression entre les séquences de compactage et d'osmose inverse d'une solution électrolytique.

Figure III.8 Coefficient de transfert expérimental de NaCl au sein de la couche limite de polarisation de concentration (modèle du film) durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (à 31 L.h⁻¹.m⁻², 20 °C, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$) de 33 coupons en fonction du taux de passage.

Figure III.9 Coefficient de transfert expérimental estimé durant l'osmose inverse à 31 L.h⁻¹.m⁻², 20 °C, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$ de LiCl, NaCl, NH₄Cl et du Xylose à 20 °C en fonction de la concentration molaire.

Figure III.10 Coefficients de transfert de NaCl au sein de la couche de polarisation de concentration estimés expérimentalement et calculés à partir de l'équation généralisée de Lévêque à différentes concentrations molaires au sein de la cellule de filtration en l'absence et en présence d'un espaceur prenant comme longueur caractéristique, respectivement, celle de la membrane et d'une maille de l'espaceur.

Figure III.11 Perméabilités à l'eau et au soluté lors de l'osmose inverse de a) NaCl et b) LiCl à trois concentrations dans les conditions standards de filtration (31 L.h⁻¹.m⁻², 20 °C, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$).

Figure III.12 Flux de perméation à 20 °C et rétention d'une membrane OI en fonction du pH de la solution d'alimentation (la pression appliquée est maintenue constante pour chaque essai).

Figure III.13 Perméabilité d'une membrane vierge pour le Xylose, LiCl, NaCl et NH₄Cl en fonction de leur coefficient de diffusion en solution. Valeurs moyennes déterminées pour une concentration de 0,1 M et un flux de perméation de 31 L.h⁻¹.m⁻², 20 °C.

Figure III.14 Perméabilité à l'eau UP et perméabilité du soluté durant le compactage à l'eau UP et l'osmose inverse de 0,55 M NaCl (pH 7 ± 1 , 31 L.h⁻¹.m⁻², 20 °C, $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$) au cours de 2 filtrations successives. Série de trois essais témoins réalisés à t_0 , $t_0 + 3 \text{ mois}$ et $t_0 + 9 \text{ mois}$ durant la campagne de caractérisation en filtration de membranes exposées à du chlore actif.

Figure III.15 Perméabilité à l'eau et au soluté au cours du compactage et durant l'osmose inverse à 0,55 M NaCl d'une membrane OI en polyamide aromatique avant et après exposition par immersion à une solution de chlore actif (Série 1 : 4000 ppm.h, pH 6,9 ; Série 2 : 1000 ppm.h, pH 8,0). Suivi de l'augmentation de la perméabilité à l'eau d'une membrane vieillie sur deux essais consécutifs de filtration (jours 2 et 3).

Figure III.16 Perméabilité à l'eau UP relative d'une membrane en fonction de la dose d'une solution de chlore actif préparée à pH 5,0, 6,9, 8,0 ou 12.

Figure III.17 Perméabilité à l'eau relative d'une membrane en fonction de la dose de HOCl (convertie de la dose de chlore actif à partir de la fraction molaire de HOCl aux 4 pH considérés).

Figure III.18 Suivi de la perméabilité à l'eau durant les séquences de compactage à l'eau UP et d'osmose inverse de 0,55 M NaCl dans les conditions standards de filtration de membranes initialement vierges puis exposées à du chlore actif. Les profils de pression motrice sont superposés pour chaque série. Série 1 : 4000 ppm.h, pH 6,9 ; Série 2 : 1000 ppm.h, pH 6,9 ; Série 3 : 100 ppm.h, pH 6,9.

Figure III.19 Vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau (A_s') d'une membrane vieillie sur 3 heures de filtration durant l'osmose inverse 0,55 M NaCl dans les conditions standards de filtration. Influence des conditions d'exposition au chlore actif (dose et pH).

Figure III.20 Perméabilité au soluté relative d'une membrane OI en fonction de la dose de HOCl. Les perméabilités au soluté ont été déterminées durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl à $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $v_t = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$. Une dose de HOCl est calculée par conversion d'une dose de chlore actif à partir des fractions molaires de cette espèce aux pH 5,0, 6,9, et 8,0. Résultats à pH 12 sont présentés en complément.

Figure III.21 Vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau sur 3 heures de filtration durant l'osmose inverse de NaCl à 0, 10, 50, 100 et 550 mM à $31 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, 20 °C. La condition d'exposition au chlore actif est de 4000 ppm.h, pH 6,9, similaire pour chaque essai.

Figure III.22 Perméabilité à l'eau et au soluté durant l'osmose inverse de NaCl successivement à 0,05, 0,1 et 0,55 M d'une membrane initialement vierge puis exposée à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, pH 6,9. Les filtrations sont réalisées dans les conditions standards.

Figure III.23 Perméabilité à l'eau durant le compactage à l'eau UP et l'osmose inverse de NaCl après exposition à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9. Mise en évidence de l'influence de la concentration molaire initiale sur la vitesse d'augmentation de A_s d'une membrane vieillie. Essai de référence, osmose de 100 mM NaCl.

Figure III.24 Influence de la nature du sel perméant à travers une membrane exposée à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9 sur la vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau. Une force ionique constante de 0,01 M est appliquée. Les essais d'osmose inverse sont réalisés dans les conditions standards de filtration.

Figure III.25 Transfert d'un soluté neutre (Xylose à 0,1 M) au sein d'une membrane exposée à du chlore actif, à 4000 ppm.h, pH 6,9. Comparaison de la perméabilité à l'eau et au soluté avec l'osmose inverse de NaCl à 0,3 M.

Figure III.26 Vitesse d'augmentation de A_s (A_s') d'une membrane exposée à une dose de chlore actif, en fonction du flux de soluté apparent stabilisé. Les résultats sont donnés pour les différents solutés (électrolyte et neutre) considérés, dans le cas d'une exposition à HOCl à 3120 ppm.h, et pour différentes doses d'exposition, dans le cas du transfert de NaCl.

Figure III.27 Flux de perméation et rétention observée (R_{obs}) en fonction de la pression appliquée. Optimisation du procédé par exposition d'une membrane OI à une dose de chlore actif de 100 ppm.h, à pH 6,9.

Figure IV.1 Spectres FTIR en ATR superposés de la surface d'une membrane OI vierge et d'un film de polysulfone pur. Ces spectres ont été réalisés à l'aide du spectrophotomètre IR Spectrum de Perkin Elmer sur un cristal en diamant.

Figure IV.2 Spectre RMN CPMAS ^{13}C d'une membrane OI vierge en présence des couches de polyamide aromatique et de polysulfone. La couche support non tissée en polyester a été retirée par pelage.

Figure IV.3 Spectre XPS de balayage de la couche active d'une membrane OI vierge obtenu sur une plage d'énergie de liaison de 0 à 1200 eV avec un pas de 1 eV.

Figure IV.4 Déconvolution des spectres de haute résolution des éléments C(1s) et O(1s) d'un même échantillon de membrane vierge en PA.

Figure IV.5 Représentation schématique de la surface d'une membrane OI comportant un PA rugueux et un additif déposé non uniformément (*Source : Coronell, 2009*).

Figure IV.6 Spectre FTIR-ATR d'un film de polysulfone vierge et exposé à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 8,0. Analyse réalisée avec le spectrophotomètre IR Spectrum (Perkin Elmer) directement sur la couche de polysulfone extraite par pelage de la couche non tissée.

Figure IV.7 Spectre FTIR en ATR d'une membrane vierge et de membranes après exposition à du chlore actif à une dose de 100, 400, 1000 ou 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Figure IV.8 Ratio % Cl / % N au sein du polyamide aromatique en fonction de la dose de HOCl, convertie de la dose de chlore actif à partir des fractions molaires de HOCl aux 4 pH considérés. Pourcentages atomiques sont déterminés par des spectres XPS de haute résolution réalisés avec un pas de 0,2 eV. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types obtenus à pH 6,9.

Figure IV.8 bis a) Profil de la composition élémentaire N (1s), Cl (2p) et O (1s) en fonction de la durée d'abrasion et b) ratio du pourcentage de chlore incorporé en fonction de la durée d'abrasion. Le coupon est exposé à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Figure IV.9 Spectres FTIR-ATR originaux, déconvolués et ajustés a) d'une membrane vierge, b) exposée à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, à pH 6,9 et c) superposition des résultats de la déconvolution de la bande amide I pour une membrane vierge et exposée à 1000 et 4000 ppm.h, pH 6,9.

Figure IV.10 a) Aires des bandes attribuées aux fonctions carbonyles liées par liaison H dans les phases amorphes (blanc), dans les phases cristallines (rayée) et non associées (noir) issues de la déconvolution de l'amide I et b) fraction de chaque bande pour des membranes vierge et exposées à du chlore actif à des doses de 40, 100, 400, 1000, 2500 et 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Figure IV.11 Fraction de liaisons C=O non associées (en interactions intermoléculaires amide-amide) en fonction de la dose de HOCl. L'exposition au chlore actif est réalisée à pH 6,9.

Figure IV.12 Coupe TEM d'une membrane OI composite de surface rugueuse (*Source : Pacheco, 2010*).

Figure IV.13 Spectre FTIR en Transmission d'un polyamide aromatique pur non supporté vierge.

Figure IV.14 Représentation schématique de la chloration du motif principal d'un polyamide aromatique par réarrangement Orton. Sites de substitution sont la liaison RCON-H et le cycle m-phénylènediamine.

Figure IV.15 Spectre FTIR en Transmission d'un polyamide aromatique pur non supporté après exposition à des concentrations en chlore actif de 400, 1000 et 4000 ppm.h, pH 6,9. Le mécanisme de chloration par réarrangement Orton est présenté.

Figure IV.16 Représentation schématique du mode de vibration par élancement de la liaison C=O et de son influence sur la fréquence ou nombre d'onde d'absorption en IR lorsque a) associée par liaison H et b) non associée (*Source : Kwon, 2008*).

Figure IV.17 Spectres RMN CPMAS ^{13}C d'un polyamide aromatique vierge et exposé à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, pH 6,9. Échantillons sont formés dans les conditions de synthèse standards.

Figure V.1 Comparaison des modifications a) de A durant le compactage d'eau UP et de B_{app} durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl et b) de la vitesse d'augmentation de A_s pour une exposition à 4000 ppm x 1h et 400 ppm x 10h, à pH 8,0. Les transformations obtenues pour une exposition à 2500 ppm x 1h et 400 ppm x 1h sont présentées en complément.

Figure V.2 Fraction de fonctions carbonyles non associées en fonction du ratio de chlore incorporé au sein de la couche active. Les conditions d'exposition sont réalisées à une dose de 40 à 4000 ppm.h de chlore actif, à pH 6,9. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type.

Figure V.3 Perméabilité à l'eau UP (A) durant le compactage en fonction du ratio de chlore incorporé.

Figure V.4 Perméabilité au soluté relative en fonction du ratio de chlore incorporé. Les résultats sont obtenus durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl dans les conditions standards de filtration.

Figure V.5 Vitesse d'augmentation de A_s (A_s') durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl en fonction du ratio de chlore incorporé.

Figure V.6 Corrélation entre la perméabilité à l'eau UP relative et la fraction de liaisons C=O non associées par liaison H. Les résultats sont obtenus pour une exposition à une dose de chlore actif variant entre 40 et 4000 ppm.h, à pH 6,9. Les variations de la vitesse d'augmentation de A_s sont présentées en complément. Ces résultats sont obtenus par osmose inverse de 0,55 M NaCl en conditions standards.

Figure V.7 Perméabilité au soluté et sélectivité eau / soluté relative d'une membrane OI durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl en fonction de la fraction de fonctions carbonyles non associées. Les résultats sont obtenus pour une exposition à une dose de chlore actif variant entre 40 à 4000 ppm.h, à pH 6,9.

Figure VI.1 Schéma fonctionnel de l'installation pilote de dessalement d'une capacité de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Localisation des points d'injection de FeCl_3 et de HOCl.

Figure VI.2 Photo de l'unité pilote d'osmose inverse comprenant un tube de pression positionné verticalement. **Figure VI.3** Rétention observée globale d'un module vierge en fonction du flux de perméation durant l'osmose inverse d'une eau de mer prétraitée. R_{obs} est déterminée à partir des conductivités du perméat et de l'eau de mer brute (équation VI.1).

Figure VI.3 Rétention observée globale d'un module vierge en fonction du flux de perméation durant l'osmose inverse d'une eau de mer prétraitée. R_{obs} est déterminée à partir des conductivités du perméat et de l'eau de mer brute (équation VI.1).

Figure VI.4 a) Perméabilité à l'eau A_s et pression motrice ΔP , b) rétention observée R_{obs} et c) conductivité du perméat durant l'osmose inverse d'une eau de mer prétraitée. Influence de la chloration séquentielle à 40, 400, 1000, 2500 et 4000 ppm.h chlore actif, à pH 6,9. (\downarrow) indique la reprise de l'osmose inverse après une chloration. Un prélèvement de l'eau alimentant le module OI et du perméat pour analyse ionique est réalisé avant chaque nouvelle chloration. (\star) signale un évènement ayant conduit à l'interruption de l'enregistrement des données.

Figure VI.5 Rétention observée des ions Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ en fonction de la dose de chlore actif cumulée. R_{obs} est déduite des analyses élémentaires du perméat et de l'eau de mer alimentant un module OI. La concentration dans l'alimentation est fournie entre parenthèses. Le flux de perméation est maintenu constant à $21 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. L'exposition au chlore actif est réalisée à pH 6,9.

ANNEXES

TABLE DES ANNEXES

A – III – 1 Perméabilité à NaCl durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl déterminée pour 33 coupons (1 à 15 du module n°2 et 16 à 33 du module n°1).

A – III – 2 Perméabilité eau, non corrigée de la polarisation de concentration, observée durant l'osmose inverse de LiCl, NaCl, NH₄Cl, MgCl₂ et MgSO₄.

A – III – 3 Viscosité relative à 20 °C d'une solution aqueuse en fonction de la concentration molaire de LiCl, NaCl ou NH₄Cl (Données extraites de Handbook of Chemistry and Physics).

A – III – 4 Coefficients de diffusion à 25 °C en solution aqueuse de NaCl, LiCl, NH₄Cl et du Xylose dans une plage de concentration de 0,001 M à 1 M.

A – III – 5 Illustration du compactage de membranes OI exposées à différentes doses de chlore actif à pH 6,9 à travers la variation du temps de filtration nécessaire pour atteindre une stabilisation.

A – III – 6 Influence de la diminution de la pression motrice sur la variation de A_s d'une membrane exposée à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, pH 6,9.

A – III – 7 Evolution de la perméabilité à l'eau d'une membrane vieillie durant l'osmose inverse de NaCl à 0, 10, 50, 100 et 550 mM en fonction de la durée de filtration.

A – III – 8 Vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl en fonction de la dose de HOCl.

A – III – 9 Influence de la concentration sur la perméabilité à l'eau, sa vitesse d'augmentation et la perméabilité au soluté durant l'osmose inverse de NaCl à 0,1 et 0,55 M.

A – III – 10 Influence de la concentration sur la perméabilité à l'eau, sa vitesse d'augmentation et la perméabilité au soluté durant l'osmose inverse de LiCl à 0,01 à 0,55 M.

A – III – 11 Influence de la concentration de NaCl sur l'écart de perméabilité d'une membrane pour le soluté avant et après exposition à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9.

A – IV – 1 Spectre RMN MAS ¹³C d'un polysulfone pur.

A – IV – 2 Mesures d'angle de contact par la méthode de la bulle captive sur une membrane initialement vierge puis exposée à dose de chlore actif de 4000 ppm.h, à pH 6,9.

A – IV – 3 Spectres FTIR en ATR du polyester exposé à du chlore actif.

A – IV – 4 Spectre XPS général de la couche support de polysulfone d'une membrane OI vierge et exposée à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9 (**A-IV-4 bis**).

A – IV – 5 Spectre RMN MAS du ¹³C des couches de polyamide et polysulfone isolé de la couche non tissée par pelage puis exposées à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9.

A – IV – 6 Influence du pH de la solution de chlore actif sur la réaction de chloration du PA. Spectres FTIR en ATR réalisés avec le spectromètre IR Spectrum de membranes OI en PA.

A – IV – 7 Spectre XPS du Cl (2p) d'un polyamide aromatique pur exposé à une dose de chlore actif de 40 ppm.h.

A – IV – 8 Spectres FTIR en Transmission de films de PA pur préparés à des concentrations en TMC variant de 1 à 3 % et pour des durées de synthèse variant de 4 à 10 min.

A – IV – 9 Spectre RMN CPMAS ^1H -homodécouplé d'un PA pur non chloré.

A – IV – 10 Spectre RMN CPMAS ^{13}C du polyamide aromatique simulé avec le logiciel MestRenova (MestreLab).

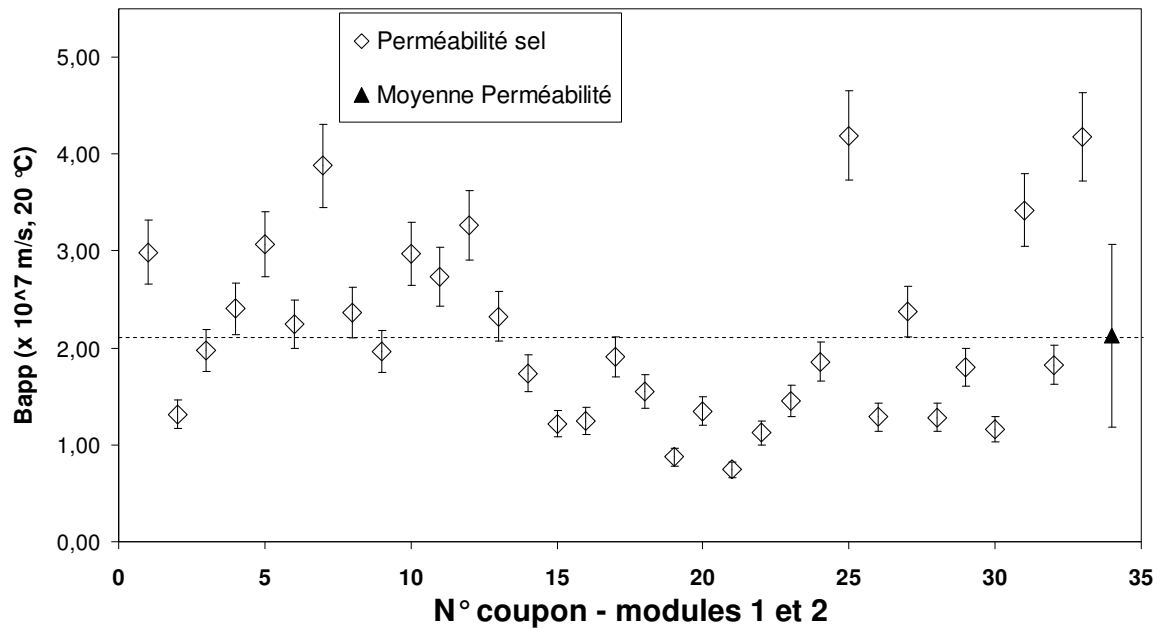
A – IV – 11 Déconvolution du spectre RMN CPMAS ^1H -homodécouplé d'un PA vierge réalisé avec le logiciel Topspin (Bruker).

A – IV – 12 Spectre RMN CPMAS ^{15}N d'un film de PA pur vierge et chloré.

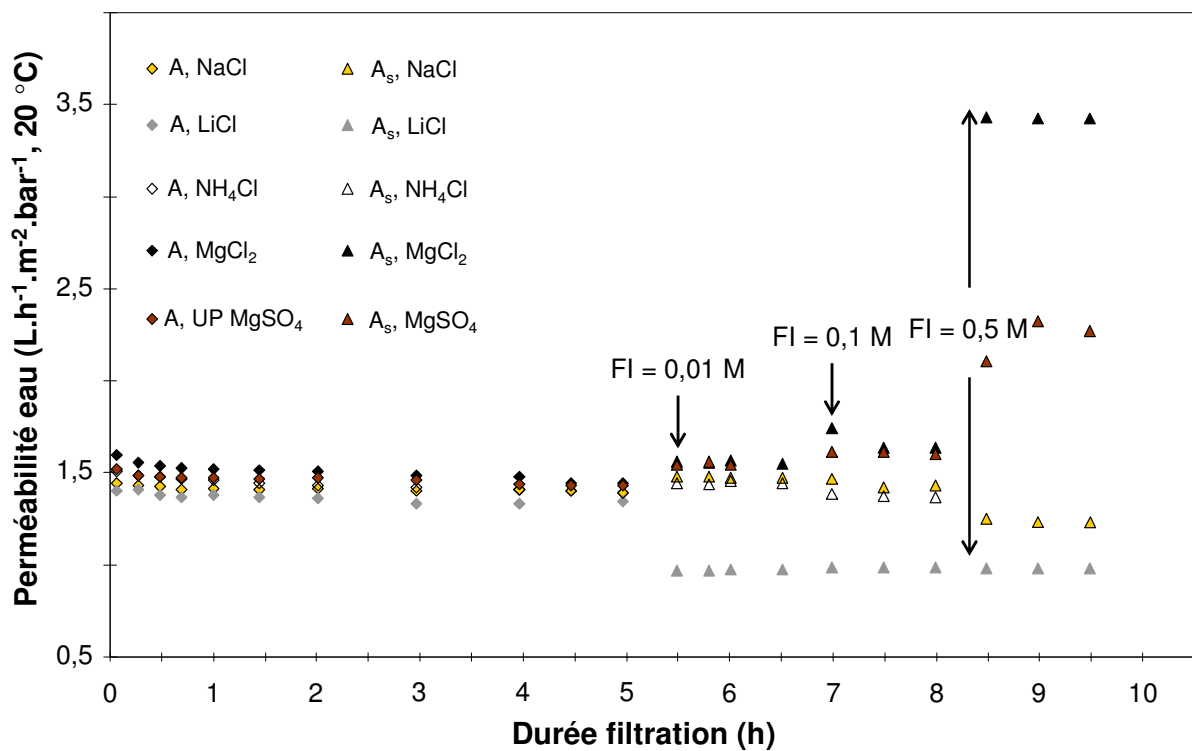
A – V – 1 Spectre FTIR en ATR de membranes exposées à une dose de 4000 ppm.h. Influence des ajustements du Ct sur l'évolution de la structure chimique du PA.

A – VI – 1 Spectres FTIR en ATR d'échantillons de membranes OI prélevées du module n°3 utilisé pour les essais de chloration séquentielle réalisés à l'échelle pilote.

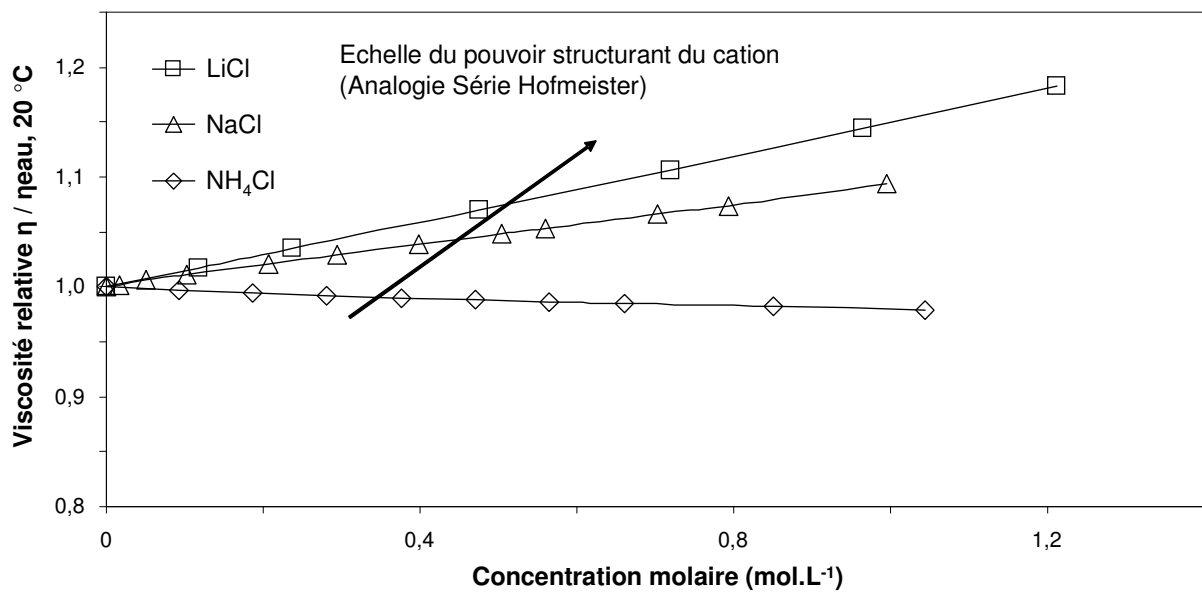
A – III – 1 Perméabilité à NaCl durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl déterminée pour 33 coupons (1 à 15 du module n°2 et 16 à 33 du module n°1). Moyenne des 33 coupons et comparaison de la dispersion avec l'incertitude relative maximale pour la détermination de B.



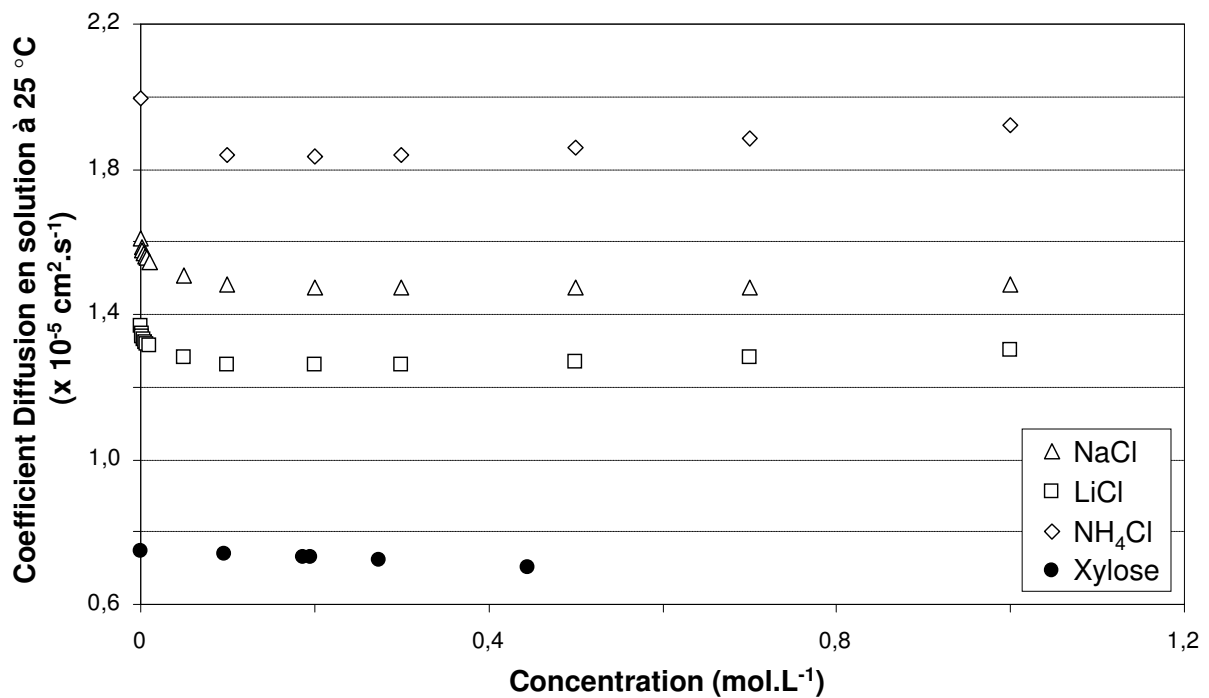
A – III – 2 Perméabilité eau, non corrigée de la polarisation de concentration, observée durant l'osmose inverse de LiCl, NaCl, NH₄Cl, MgCl₂ et MgSO₄.



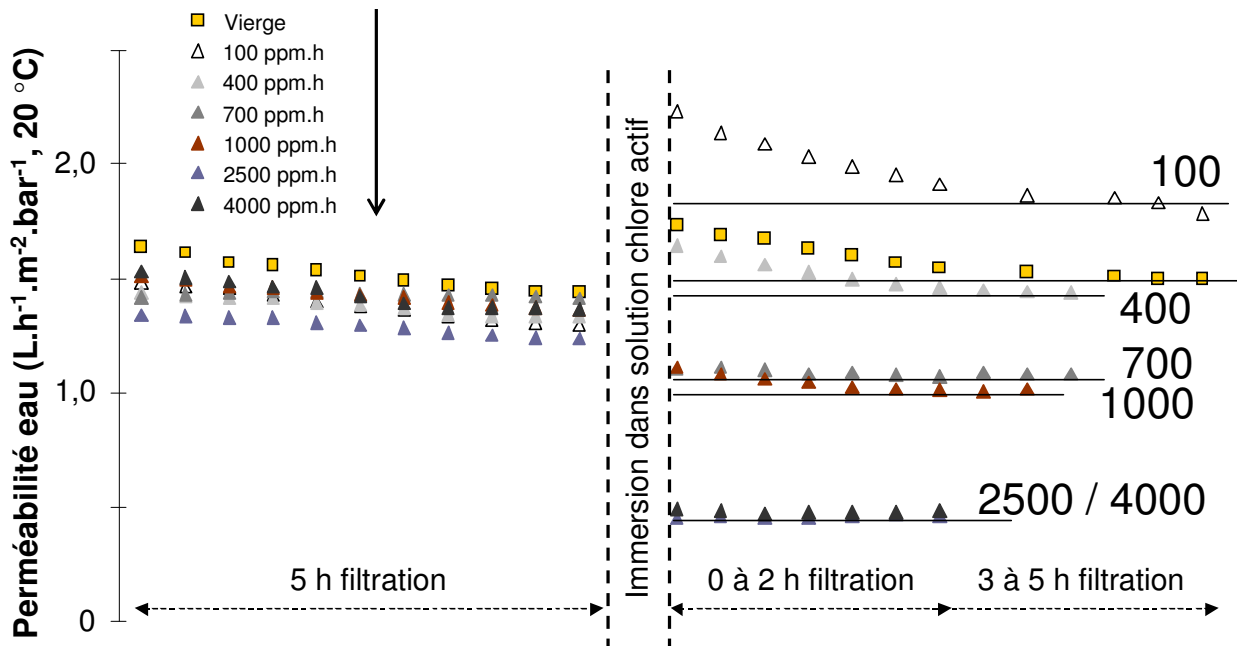
A – III – 3 Viscosité relative à 20 °C d'une solution aqueuse en fonction de la concentration molaire de LiCl, NaCl ou NH₄Cl (Données extraites de Handbook of Chemistry and Physics).



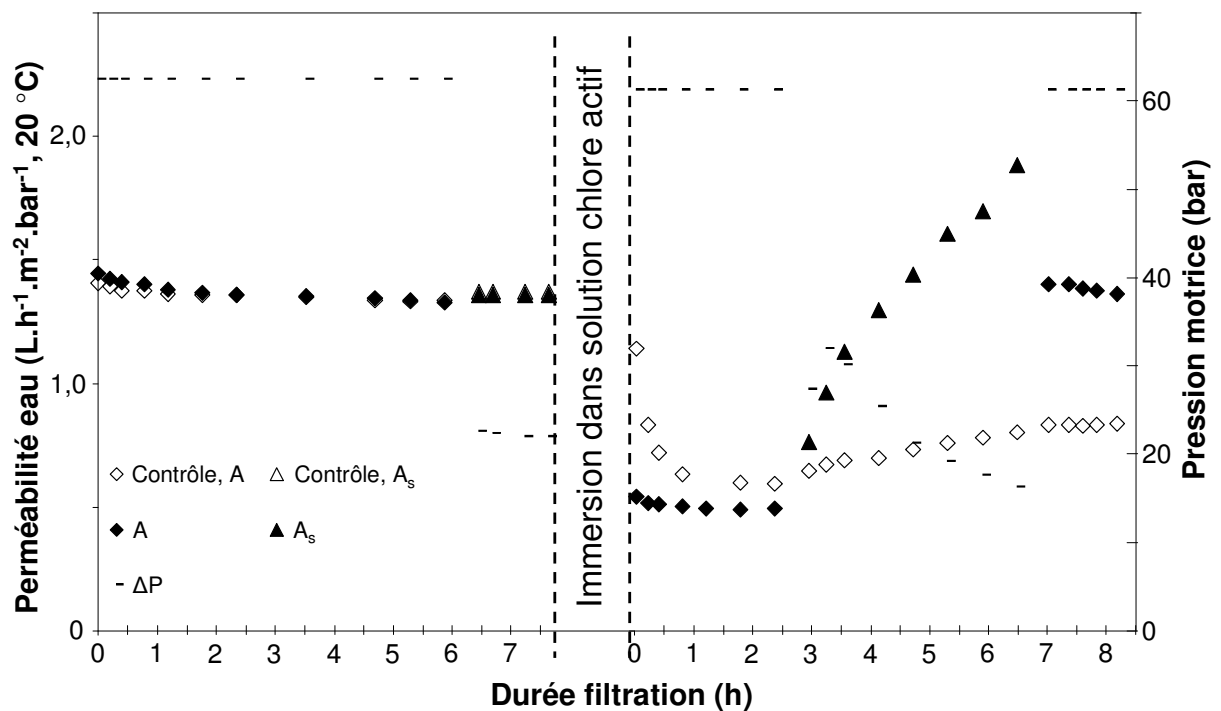
A – III – 4 Coefficients de diffusion à 25 °C en solution aqueuse de NaCl, LiCl, NH₄Cl (Robinson et Stokes, 1958) et du Xylose (Ueadaira, 1969) dans une plage de concentration de 0,001 M à 1 M.



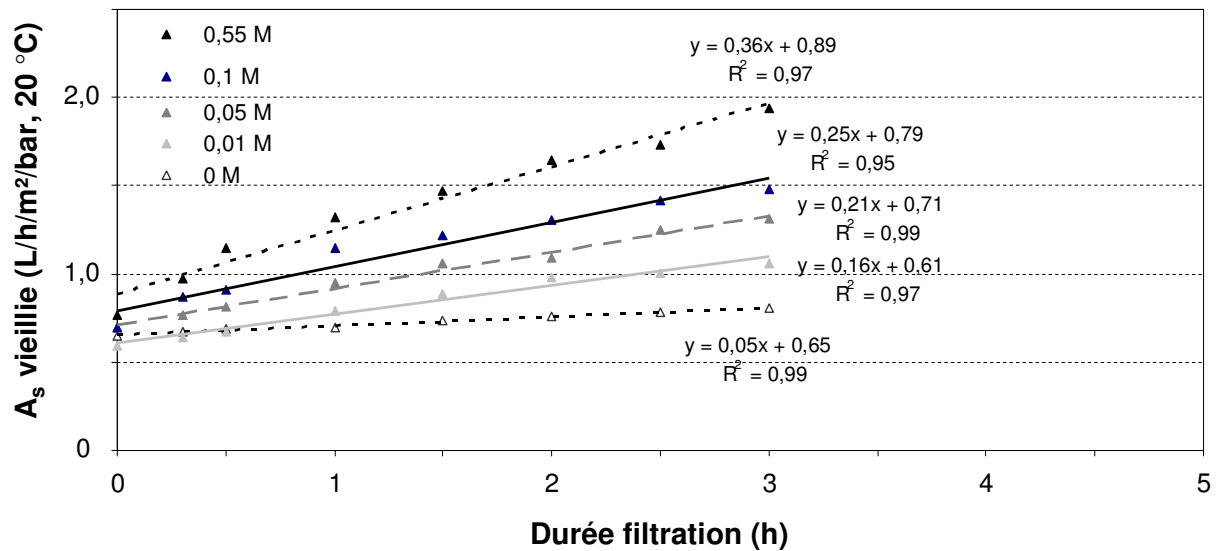
A – III – 5 Illustration du compactage de membranes OI exposées à différentes doses de chlore actif à pH 6,9 à travers la variation de la valeur de la perméabilité à l'eau stabilisée et le temps de filtration nécessaire pour atteindre une stabilisation.



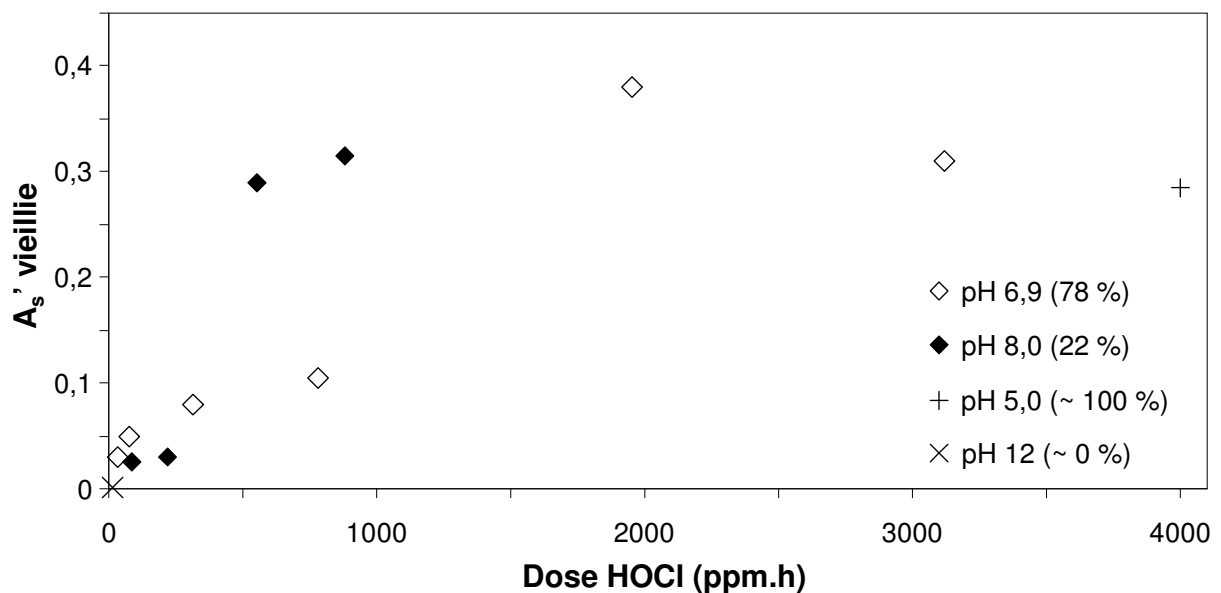
A – III – 6 Influence de la diminution de la pression motrice sur la variation de A_s d'une membrane exposée à une dose de chlore actif de 4000 ppm.h, pH 6,9. Comparaison de la pente d'évolution de A_s lors de l'osmose inverse de 0,55 M NaCl et en présence d'eau UP à une pression motrice similaire.



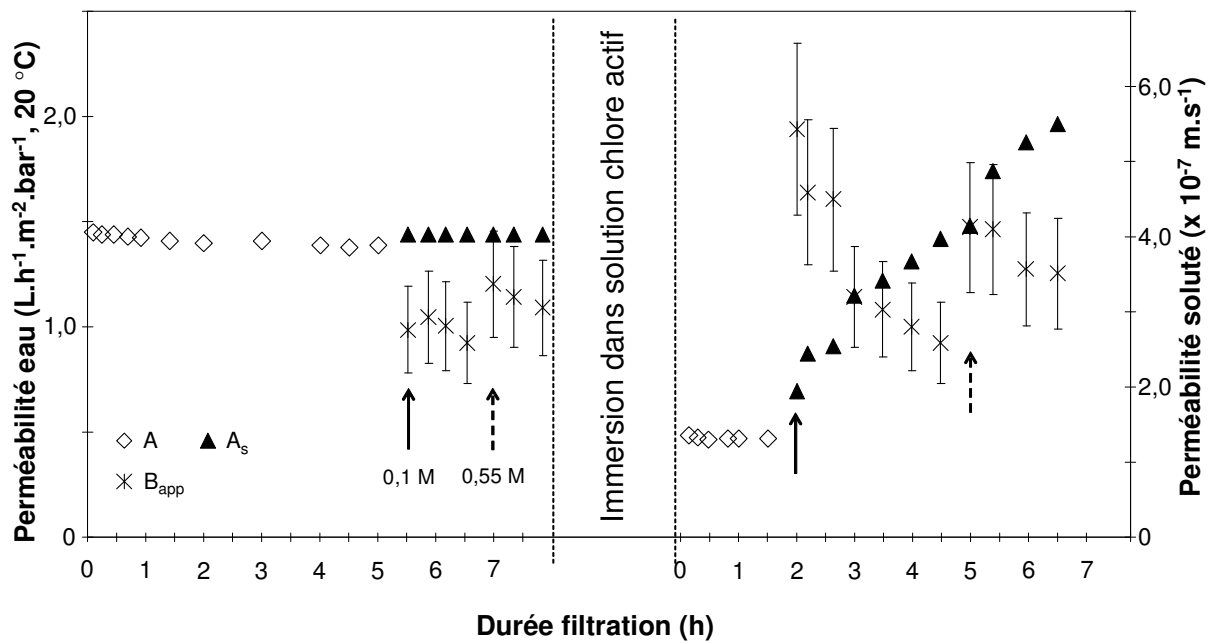
A – III – 7 Evolution de la perméabilité à l'eau d'une membrane vieillie durant l'osmose inverse de NaCl à 0, 10, 50, 100 et 550 mM en fonction de la durée de filtration. Droites utilisées pour la détermination de la vitesse d'augmentation de A_s en fonction de la concentration en sel. Le vieillissement est de 4000 ppm.h, pH 6,9.



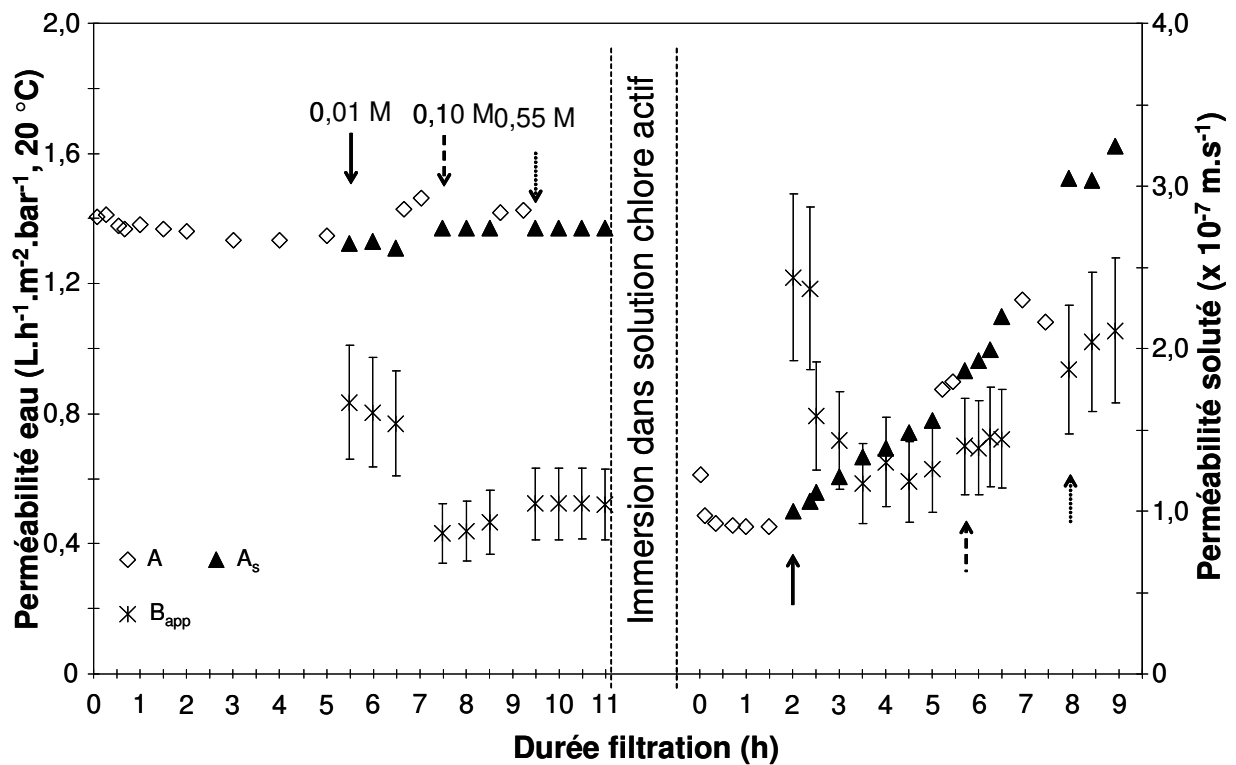
A – III – 8 Vitesse d'augmentation de la perméabilité à l'eau durant l'osmose inverse de 0,55 M NaCl en fonction de la dose de HOCl.



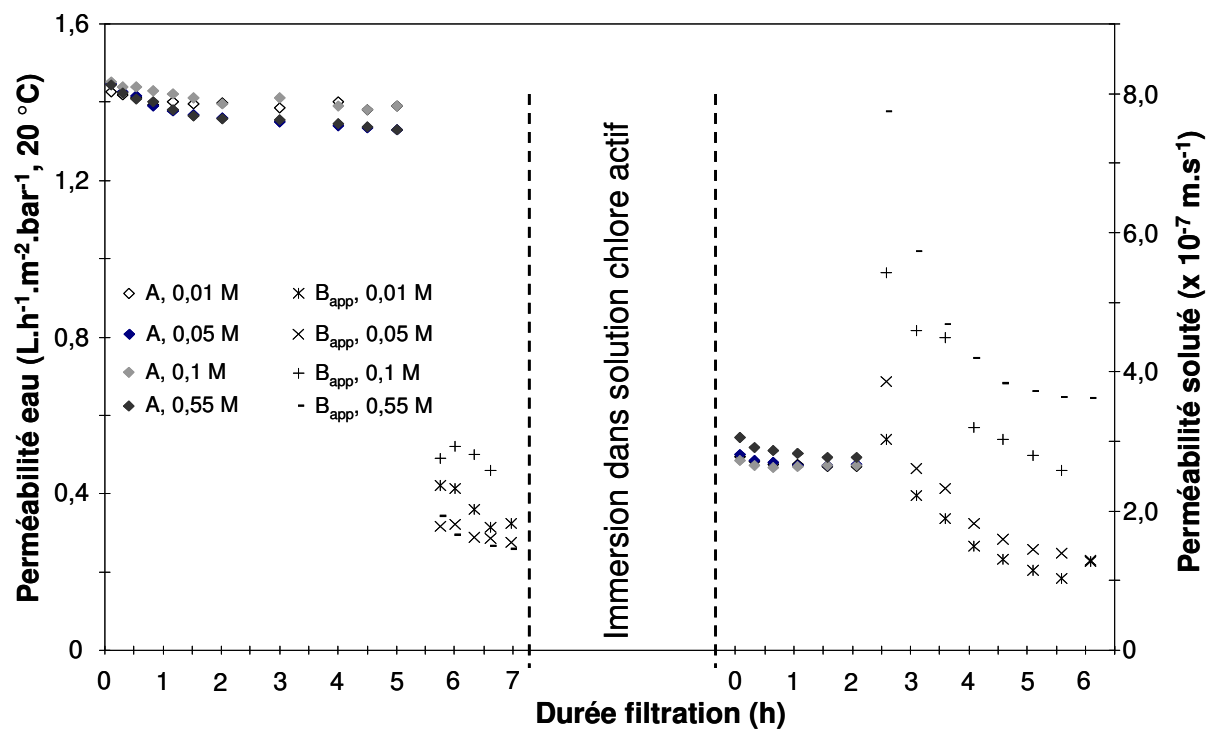
A – III – 9 Influence de la concentration sur la perméabilité à l'eau, sa vitesse d'augmentation et la perméabilité au soluté durant l'osmose inverse de NaCl à 0,1 et 0,55 M.



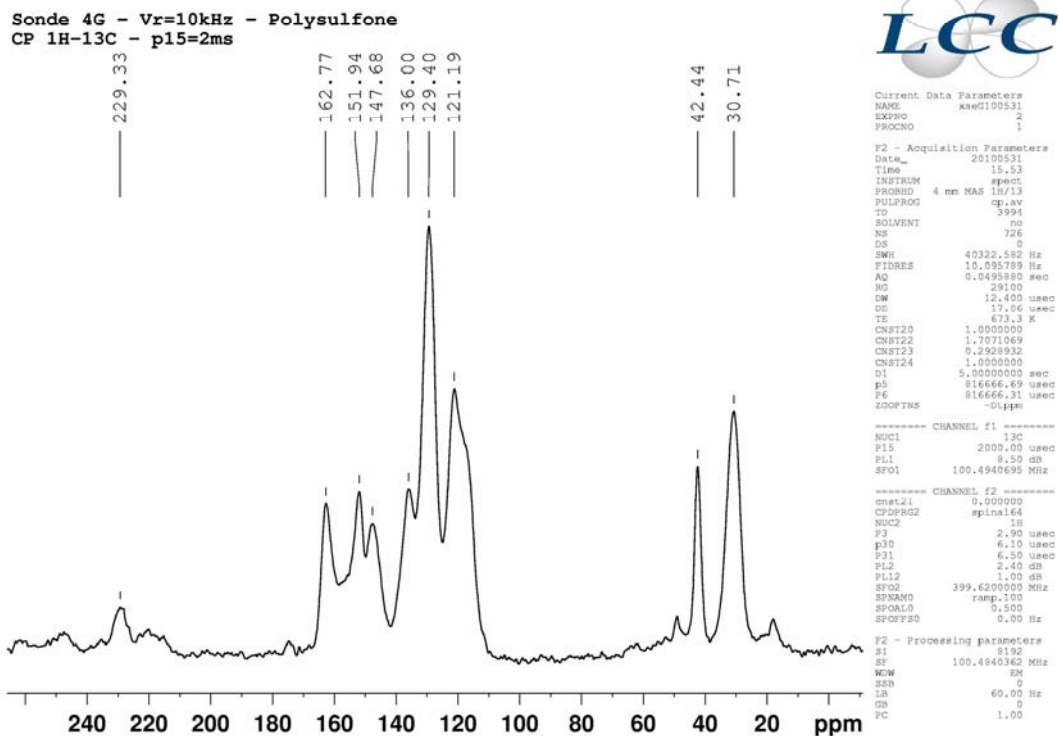
A – III – 10 Influence de la concentration sur la perméabilité à l'eau, sa vitesse d'augmentation et la perméabilité au soluté durant l'osmose inverse de LiCl à 0,01 et 0,55 M.



A - III - 11 Influence de la concentration de NaCl sur l'écart de perméabilité d'une membrane pour le soluté avant et après exposition à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9 (Série de 4 essais indépendants réalisés avec une nouvelle membrane pour chaque concentration de NaCl évaluée).



A – IV – 1 Spectre RMN MAS ¹³C d'un polysulfone pur.



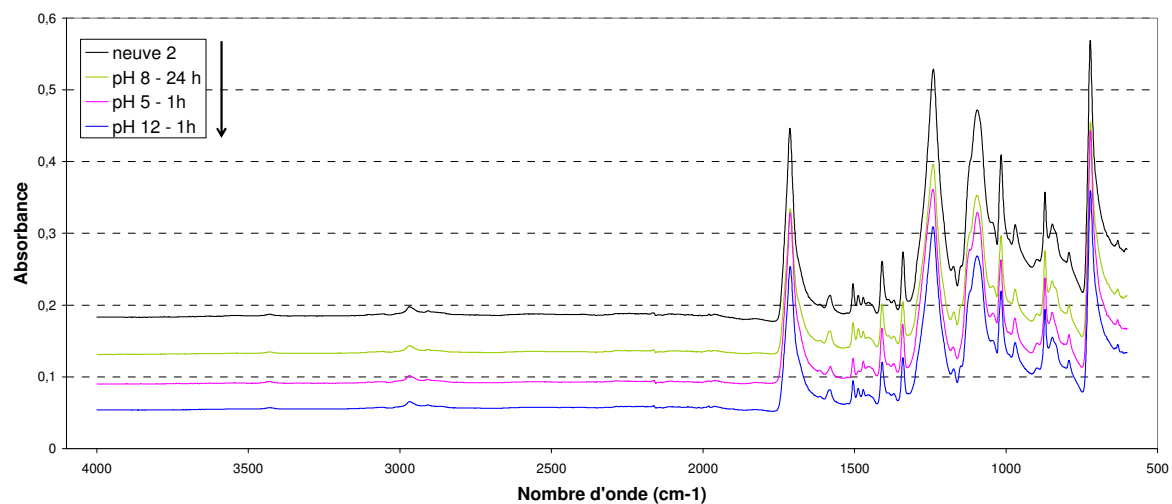
A – IV – 2 Mesures d'angle de contact par la méthode de la bulle captive sur une membrane initialement vierge puis exposée à dose de chlore actif de 4000 ppm.h, à pH 6,9. Absence d'influence de la composition ionique ou du pH. Ecart type moyen de 3-5 °. pH ajusté avec HCl à 37 % v/v et NaOH à 1 M.

	Essai 1				Essai 2		
	Naturel (~ pH 6,0)	Eau UP pH 4,0	pH 8,0	pH 10	NaCl ¹	LiCl ¹	MgCl ₂ ¹
Vierge	30	31	32	30	27	29	27
Vieillie*	30	28	31	32	28	29	28

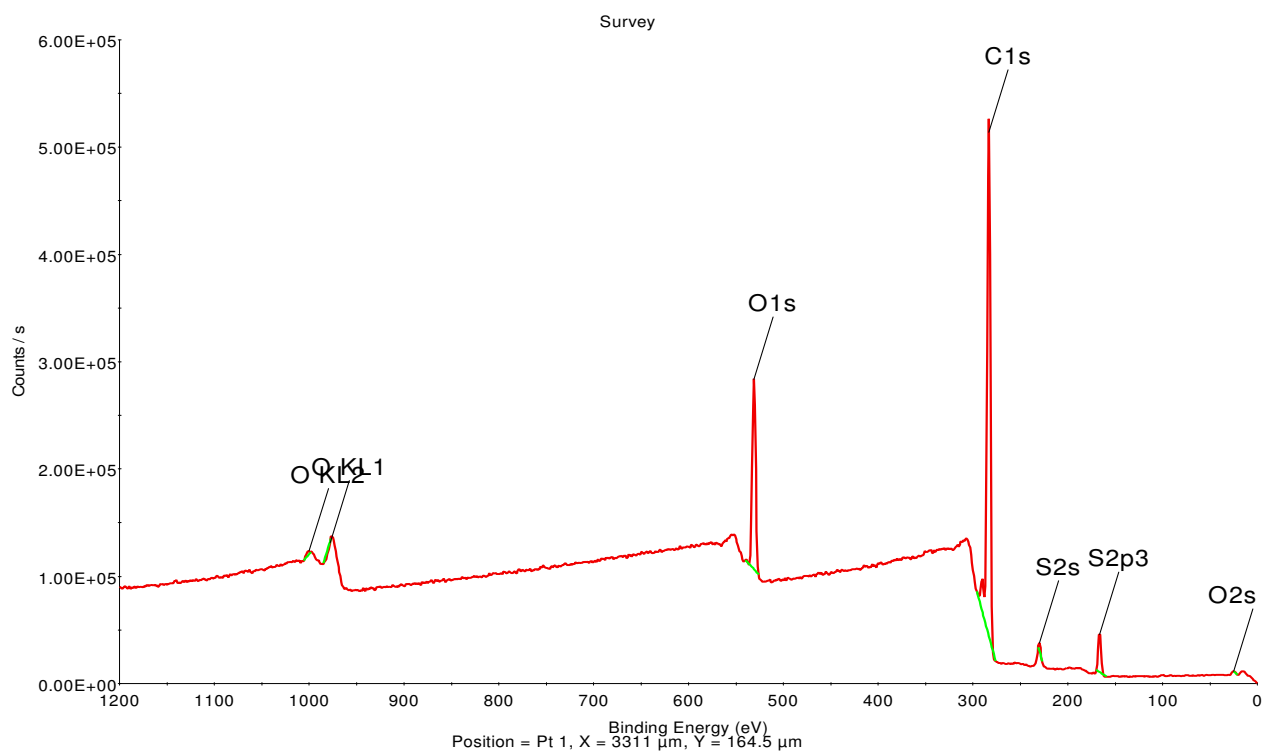
* Chloration réalisée à 4000 ppm.h, pH 6,9, 20 ± 3 °C

¹ Force ionique constante de 550 mM

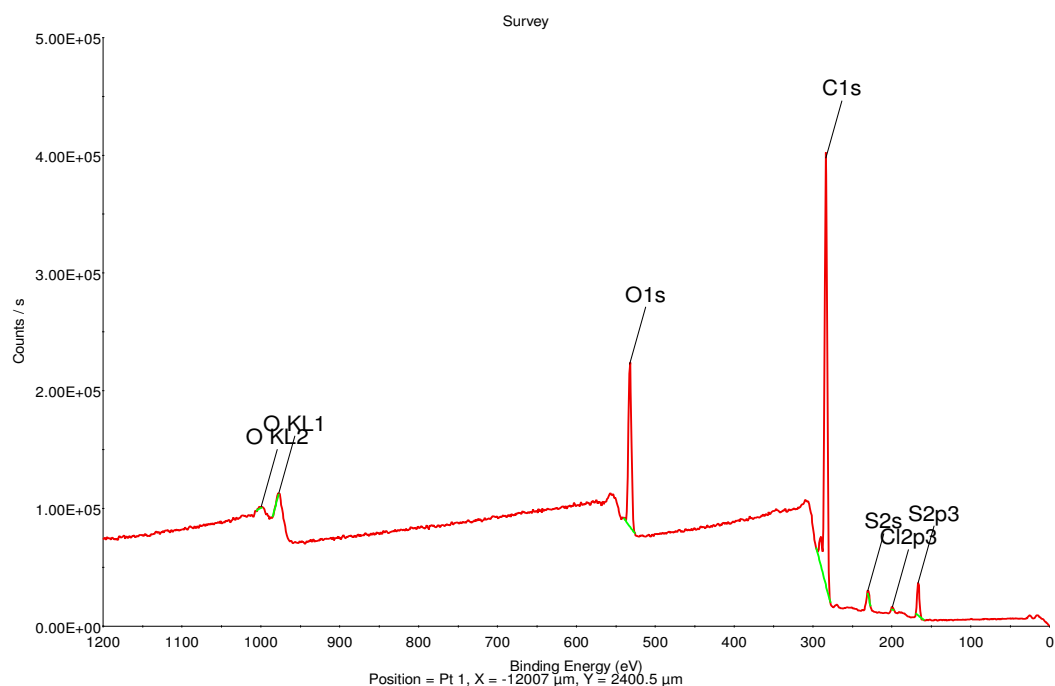
A – IV – 3 Spectres FTIR en ATR du polyester mettant en évidence l'absence de modification de la structure chimique (non identifiée) de la couche non tissée par exposition à du chlore actif.



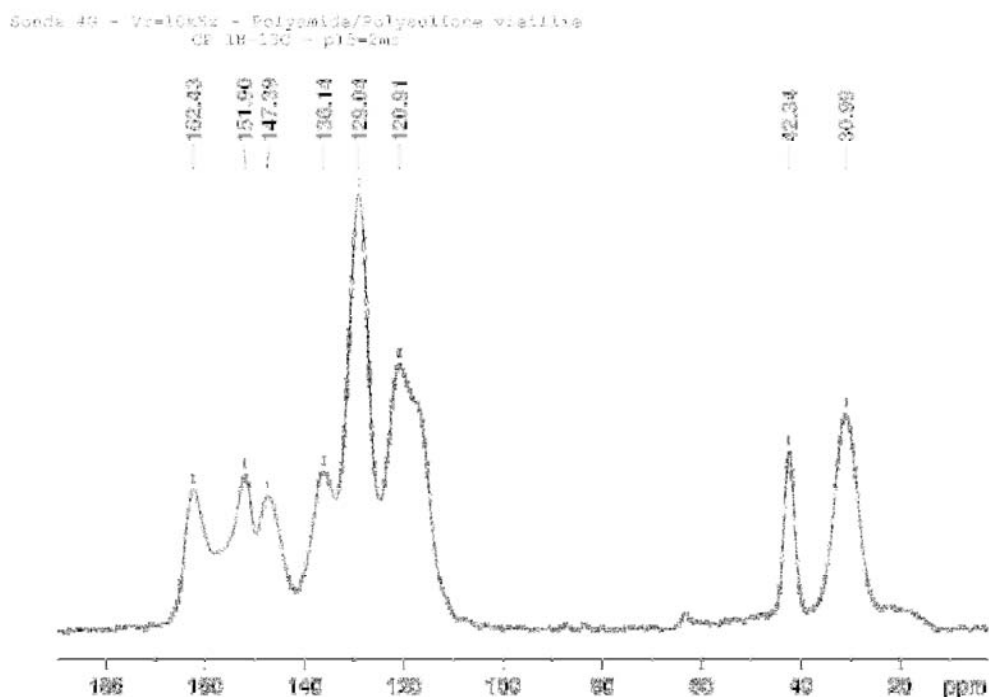
A – IV – 4 Spectre XPS général de la couche support de polysulfone d'une membrane OI vierge.



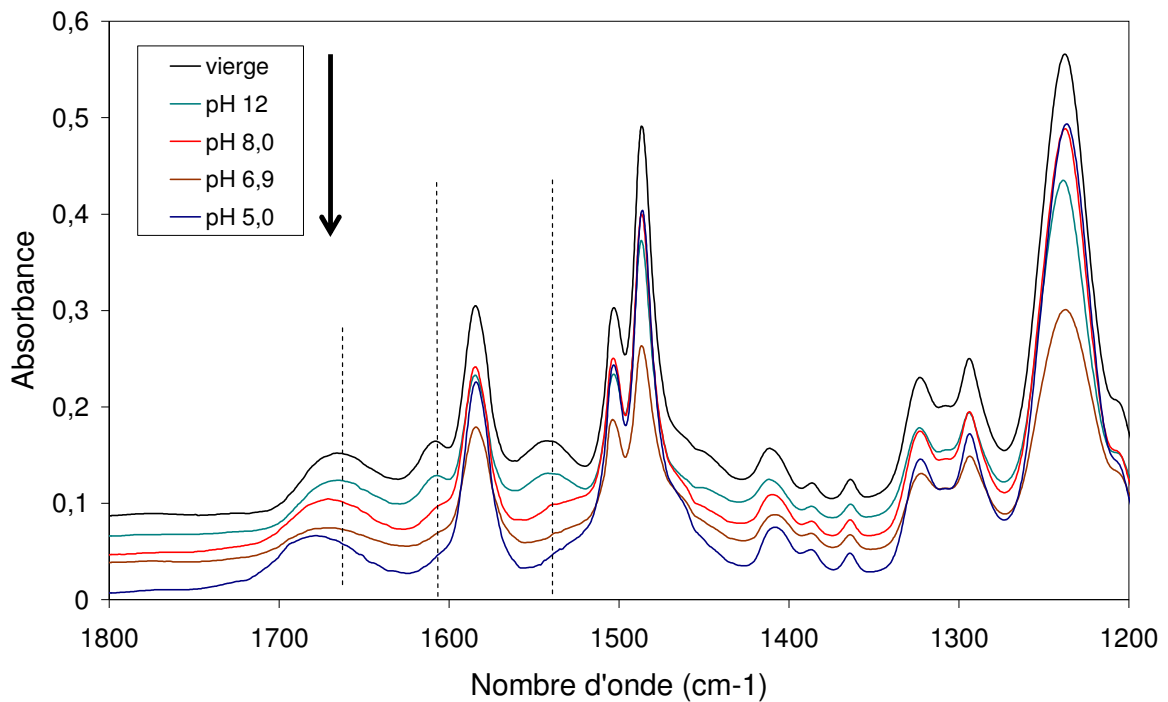
A – IV – 4 bis Spectre XPS de la couche de polysulfone exposée à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9. Analyse réalisée sur la couche de polysulfone extraite par pelage de la couche non tissée. Présence de chlore (à 200 eV) détecté en surface, de 0,4 %.



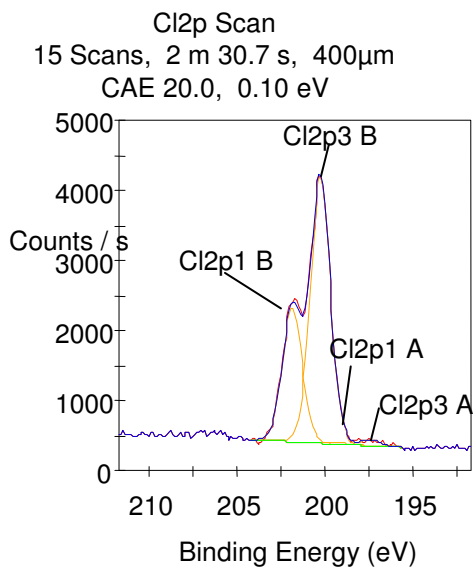
A – IV – 5 Spectre RMN MAS du ^{13}C des couches de polyamide et polysulfone isolé de la couche non tissée par pelage puis exposées à du chlore actif à 4000 ppm.h, pH 6,9. Le spectre révèle l'absence de modifications de la composition chimique du polysulfone.



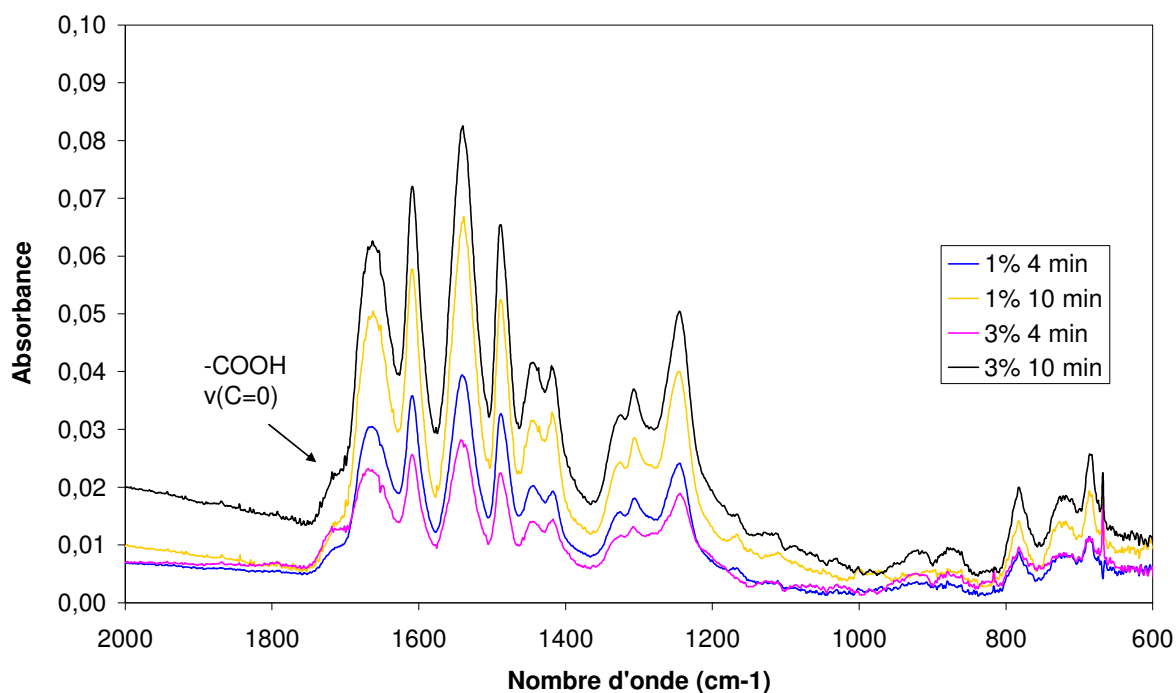
A – IV – 6 Influence du pH de la solution de chlore actif sur la réaction de chloration du PA. Spectres FTIR en ATR réalisés avec le spectromètre IR Spectrum de membranes OI en PA exposées à une dose constante de chlore actif de 4000 ppm.h.



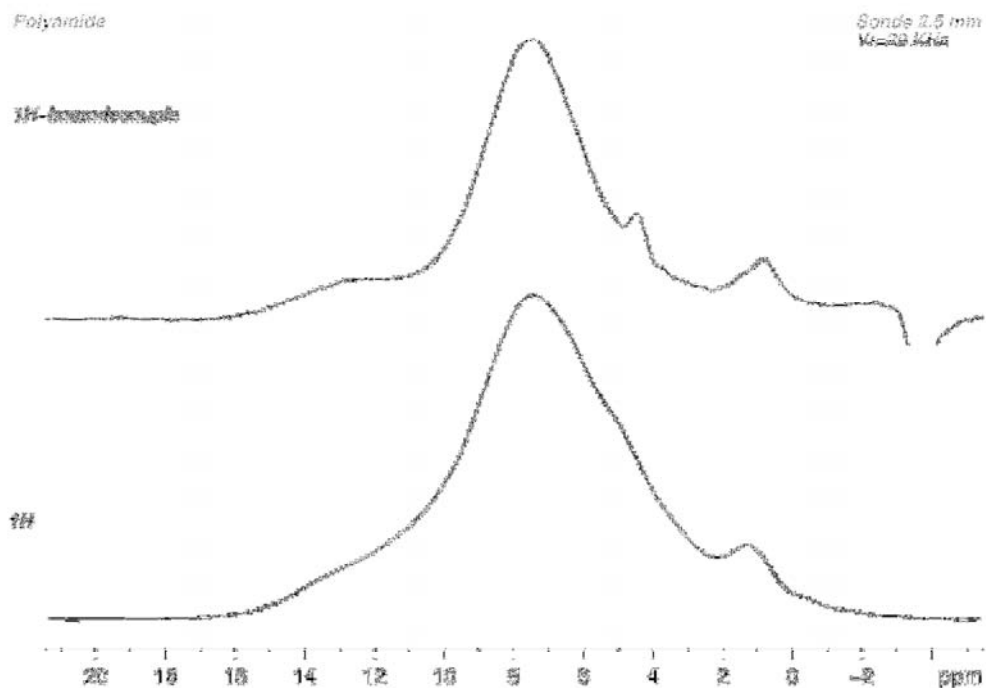
A – IV – 7 Spectre XPS du Cl (2p) d'un polyamide aromatique pur exposé à une dose de chlore actif de 40 ppm.h. La contribution principale provient de l'énergie de liaison à 200,3 eV.



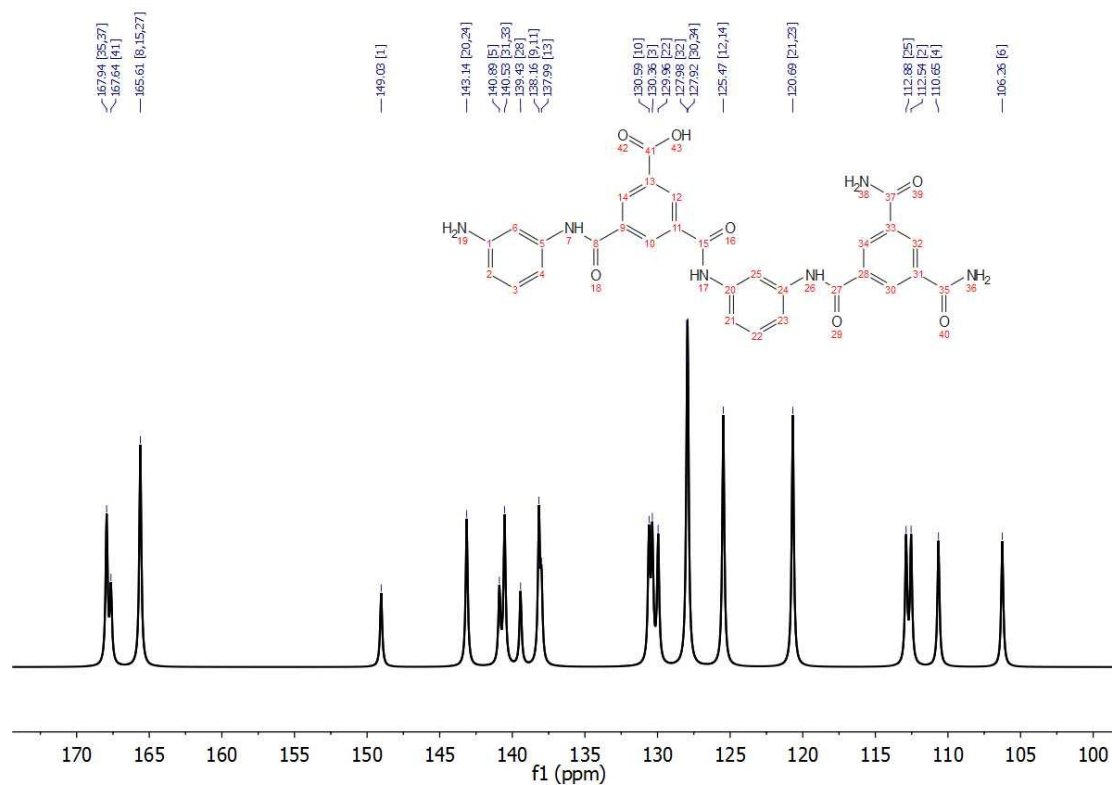
A – IV – 8 Spectres FTIR en Transmission de films de PA pur préparés à des concentrations en TMC variant de 1 à 3 % et pour des durées de synthèse variant de 4 à 10 min.



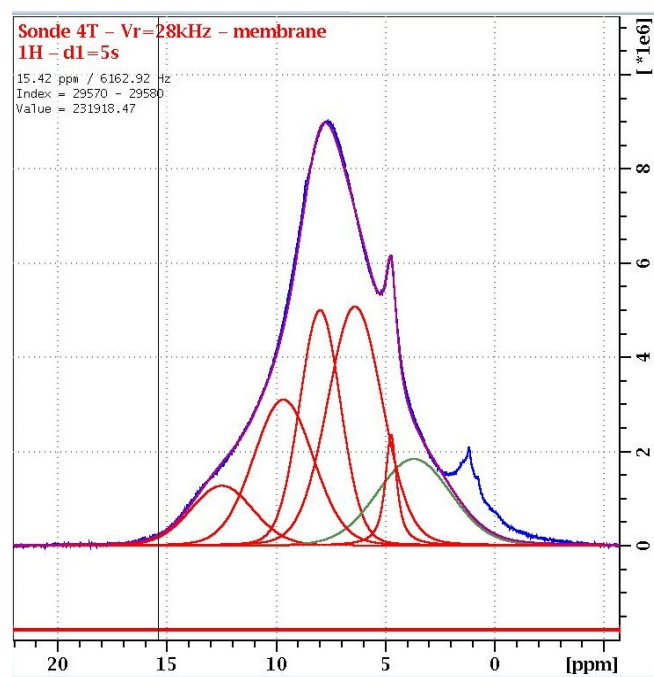
A – IV – 9 Spectre RMN CPMAS ¹H-homodécouplé d'un PA pur non chloré.



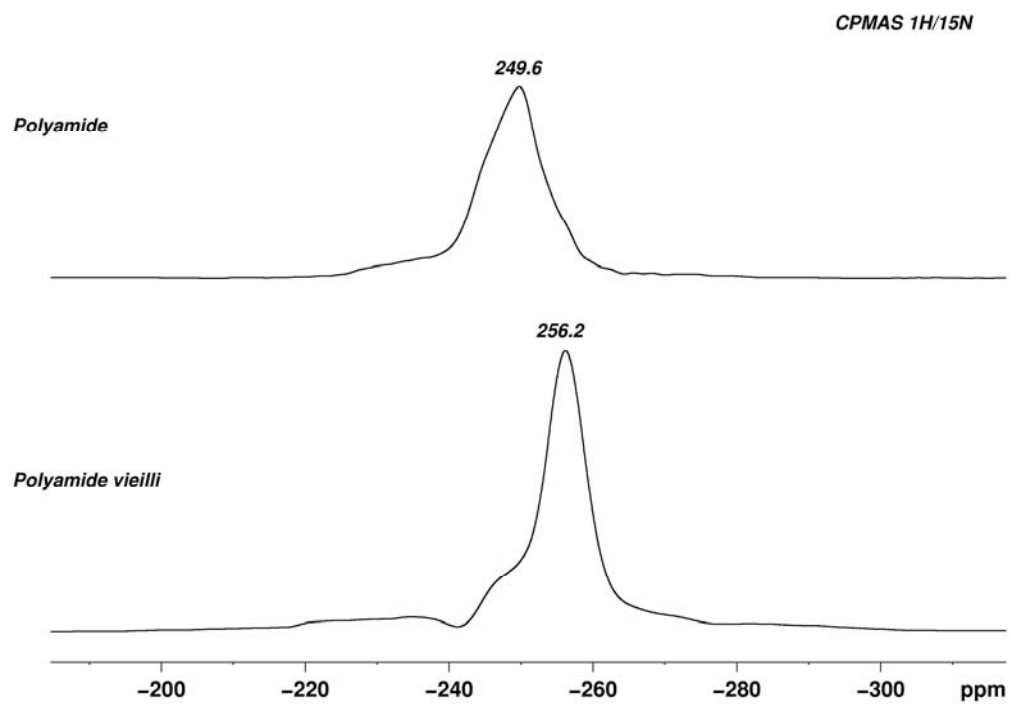
A – IV – 10 Spectre RMN CPMAS ^{13}C du polyamide aromatique simulé avec le logiciel MestRenova (MestreLab).



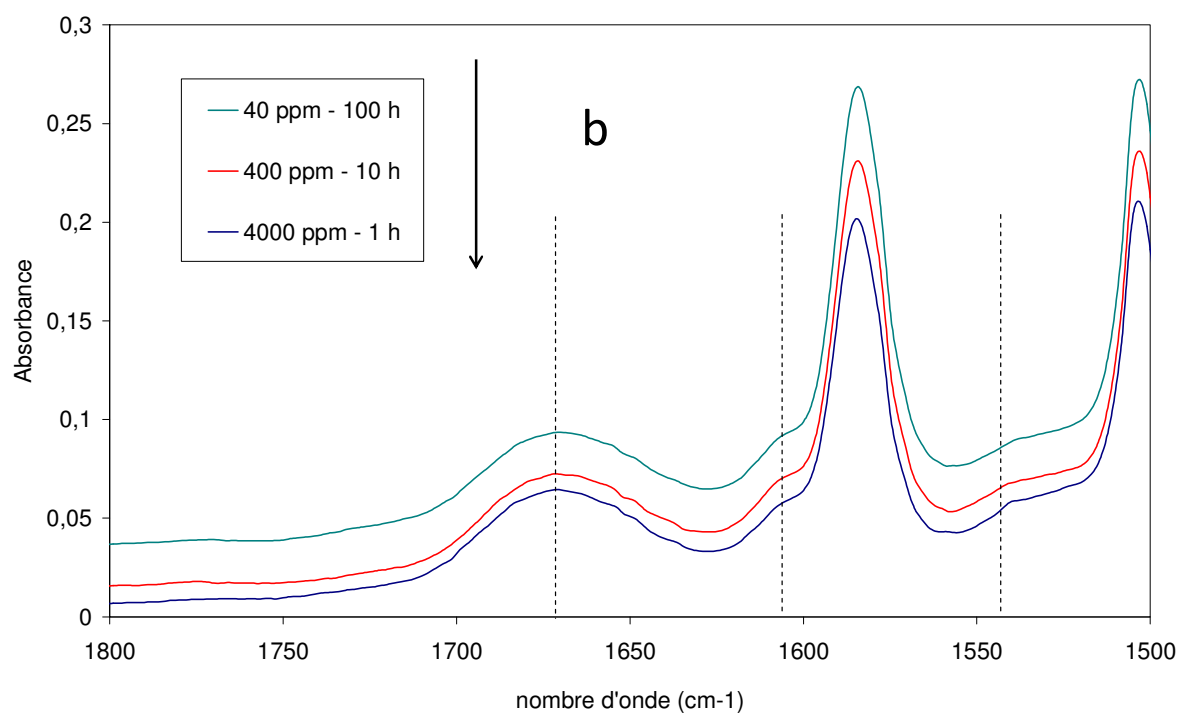
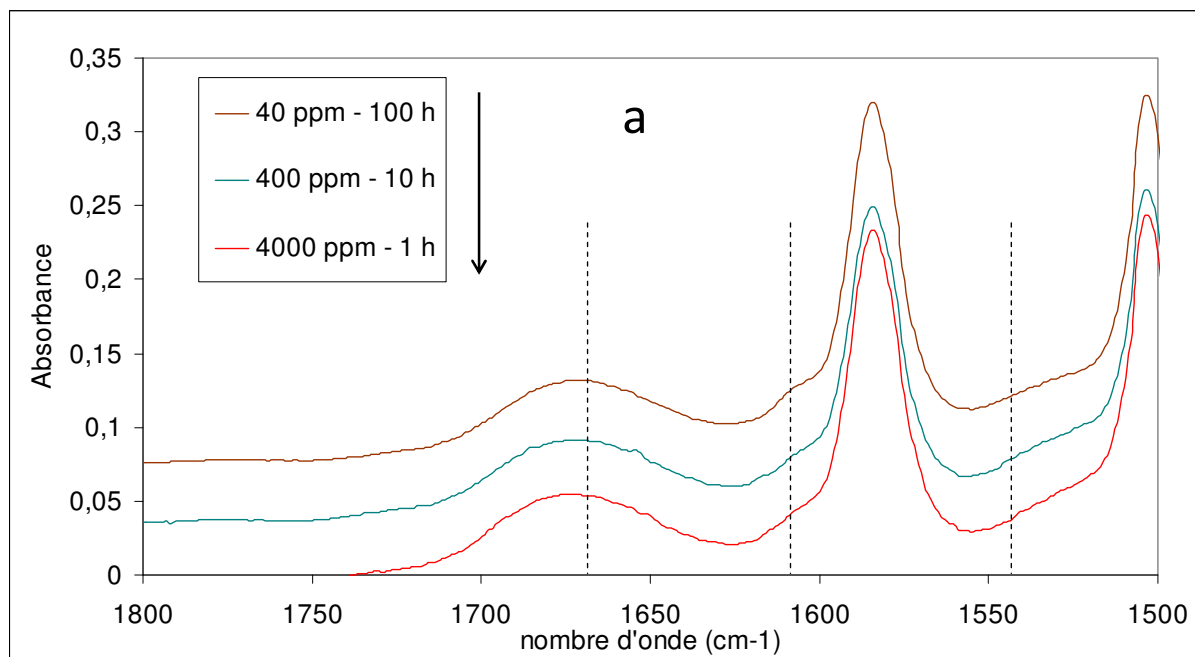
A – IV – 11 Déconvolution du spectre RMN CPMAS ^1H -homodécouplé d'un PA vierge réalisé avec le logiciel Topspin (Bruker).



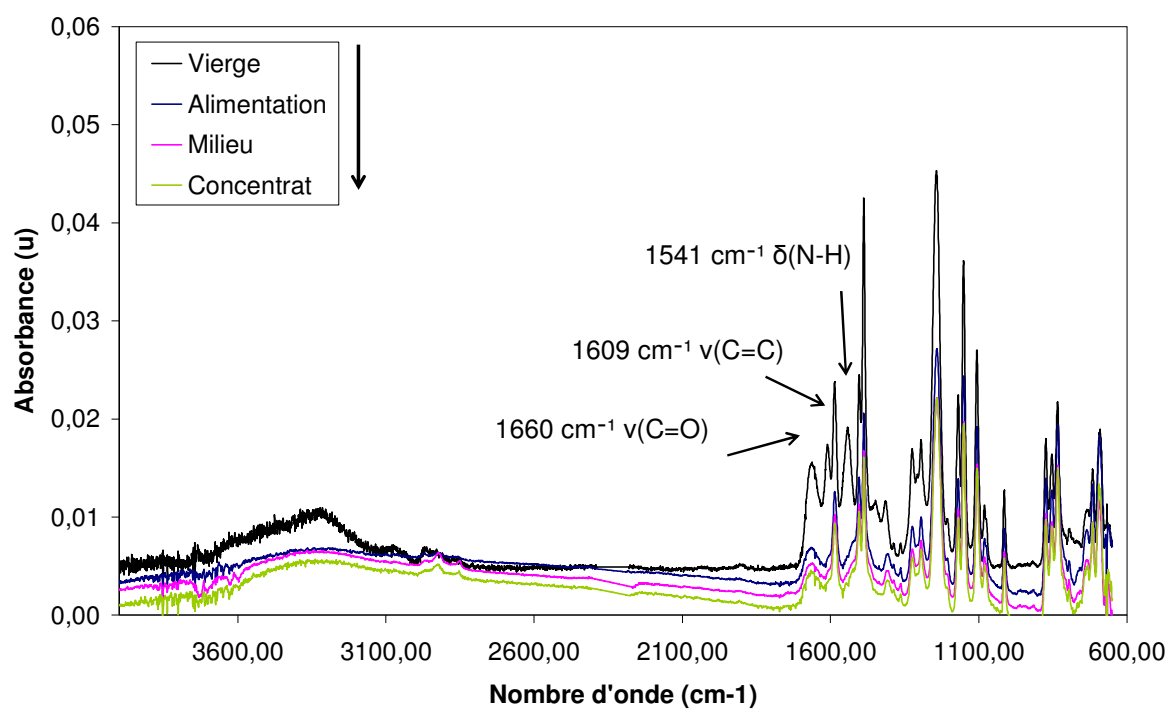
A – IV – 12 Spectre RMN CPMAS ^{15}N d'un film de PA pur vierge et chloré.



A – V – 1 Spectre FTIR en ATR de membranes exposées à une dose de 4000 ppm.h. Influence des ajustements du Ct sur l'évolution de la structure chimique du PA. Résultats pour une exposition à pH 6,9 (a) et 8,0 (b). Spectres réalisés avec spectromètre IR Perkin Elmer, ATR diamant.



A – VI – 1 Spectres FTIR en ATR d'échantillons de membranes OI prélevées du module n°3 utilisé pour les essais de chloration séquentielle réalisés à l'échelle pilote. Mise en évidence de l'exposition complète de la surface d'un feuillet par comparaison des bandes d'absorption du polyamide aromatique en trois positions (alimentation, milieu et côté concentrat).



COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Publication dans la revue Journal of Membrane Science

A.Ettori, E.Gaudichet-Maurin, J-C.Schrotter, P. Aimar, C.Causserand, Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite, *Journal of Membrane Science*, 375 (2011), 220-230.

Présentations orales à un congrès international

A.Ettori, E.Gaudichet-Maurin, J-C.Schrotter, P. Aimar, C.Causserand, Ageing of polyamide reverse osmosis membranes : characterization of the oxidized state of high pressure operated membranes, Présentation orale au congrès IWA World Water Congress, Montréal Canada, 19-24 Septembre 2010

A.Ettori, E.Gaudichet-Maurin, J-C.Schrotter, P. Aimar, C.Causserand, Ageing of polyamide reverse osmosis membranes, Présentation orale au congrès de la Société Coréenne de Membrane, Séoul Corée, 4-6 Novembre 2010

Présentation par poster à un congrès international

A.Ettori, E.Gaudichet-Maurin, J-C.Schrotter, P. Aimar, C.Causserand, Assessing the impact of sodium hypochlorite on the degradation of polyamide reverse osmosis membranes over time, Présentation par poster au congrès Euromembrane, Montpellier France, 7-10 Septembre 2009

Présentation par poster à un congrès national

A.Ettori, E.Gaudichet-Maurin, J-C.Schrotter, P. Aimar, C.Causserand, Vieillessement chimique de membranes d'osmose inverse en polyamide : caractérisation de leur état d'oxydation, Présentation par poster au congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Marseille France, 14-16 Octobre 2009

Vieillesse chimique de membranes d'osmose inverse

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse (OI) en présence de chlore, oxydant couramment utilisé en traitement d'eau. Une analyse multi-échelle d'une couche nanométrique de polyamide aromatique (PA) présente en surface d'une membrane OI commercialisée (SW30HRLE-400 de Dow FilmTec™) a été réalisée. Des analyses par XPS et FTIR en ATR ont montré que les compositions élémentaire et chimique en surface et en profondeur du PA sont rapidement modifiées par chloration, une réaction de substitution électrophile réalisée en 2 temps, à des doses d'exposition au chlore actif variant de 40 à 4000 ppm.h, auxquelles les membranes OI sont susceptibles d'être exposées en exploitation. L'incorporation du chlore au sein du PA s'accompagne d'une augmentation monotone continue de la fraction de fonctions carbonyle non associées traduisant une mobilité accrue au sein du PA, mécanisme de vieillissement principal identifié dans ce travail.

Ces transformations chimiques couplées à des variations de propriétés de transfert en osmose inverse déterminées à l'échelle du laboratoire mettent en évidence trois domaines d'influence de la chloration. Pour une exposition inférieure à 400 ppm.h HOCl, espèce active dans la chloration pour un pH en solution supérieur à 5,0, soit pour un ratio de 1 atome chlore incorporé pour 2 atomes d'azote (élément constitutif de la couche active), la sélectivité eau/soluté de la membrane OI est améliorée. Elle pourrait résulter d'un accroissement de la fraction et/ou de la dimension de volumes libres au sein du PA. L'amélioration des performances en osmose inverse est en revanche réalisée aux dépens de la tolérance de la membrane OI à une exposition consécutive à HOCl, comme mis en évidence par des essais de chloration séquentielle à l'échelle pilote. Au-delà de la dose d'exposition seuil, de 400 ppm.h HOCl, les performances en sélectivité en OI se détériorent et la structure du PA est irréversiblement fragilisée mécaniquement, vraisemblablement par la transition d'un état ductile à un état fragile. Enfin, le vieillissement chimique du PA semble se stabiliser pour une dose supérieure à 2000 ppm.h HOCl, soit pour un ratio de 1 atome de chlore incorporé pour 1 atome d'azote. A ces doses d'exposition, la mobilité des chaînes du PA est décrite par des modifications de la perméabilité à l'eau, conditionnées par la pression appliquée et par le flux de transfert initial d'un anion.

Mots-clés : membrane dense, polyamide, chloration, acide hypochloreux, liaison hydrogène, mobilité, fragilisation, perméabilité à l'eau

Chemical aging of reverse osmosis membranes

Abstract

In this dissertation, a study on the chemical aging of reverse osmosis membranes (RO) with exposure to chlorine, an oxidant commonly used in water treatment, is presented. A multi-scale analysis was performed to investigate the chemical aging of a thin film aromatic polyamide (PA), active layer of a composite RO membrane (SW30HRLE-400, Dow FilmTec™). XPS and ATR-FTIR analysis show that elemental and chemical composition at the surface and in the bulk of the PA nanolayer are rapidly modified during chlorination, a two-step electrophilic substitution reaction, at free chlorine doses between 40 and 4000 ppm.h, at which RO membranes are likely to be exposed to during operation. A continuous increase in the fraction of non associated carbonyl groups was observed with the incorporation of chlorine within the PA. It is believed to result in an increase in the mobility of the PA layer, main chemical aging mechanism found during this study. Three characteristic chlorine induced PA structure modifications have been identified by combining transport property variations determined during RO experiments at the lab scale and chemical transformations. At a chlorine exposure below 400 ppm.h HOCl, free chlorine active specie at a pH above 5.0, corresponding to a bound chlorine to nitrogen (characteristic element of the PA) 1:2 ratio, water / solute selectivity of the RO membrane is improved. This phenomenon is believed to be caused by an increase in the fraction and/or size of free volumes within the PA. However, enhancement of RO membrane performance is achieved at the expense of its tolerance to subsequent exposure to HOCl, as demonstrated at the pilot scale during a study on the effects of continuous chlorination. At an exposure dose above 400 ppm.h HOCl, RO selectivity capabilities and PA layer mechanical properties are permanently impaired, likely by embrittlement. Finally, PA chemical aging seems to level off for an exposure to 2000 ppm.h HOCl, corresponding to a bound chlorine to nitrogen 1:1 ratio. In these conditions, PA chain mobility can be described by water permeability, as observed from the latter's variations with the applied pressure and with the initial flux of an anion.

Keywords : dense membrane, polyamide, chlorination, hypochlorous acid, hydrogen bond, mobility, embrittlement, water permeability