

Caractérisation de la densité de charge de surface de membranes nanoporeuses

Y.Hanafi¹, K.Baddari¹, A.Szymczyk², F.Zibouche¹

^{1.} *Unité de Recherche Matériaux Procèdes et Environnement, Université M'Hamed Bougara, Algérie*

^{2.} *Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226), Université de Rennes 1, France*

RESUME

La sélectivité d'une membrane vis-à-vis d'un soluté dépend en partie de sa structure poreuse (effets stériques) mais il est désormais clairement établi qu'une part non négligeable de la sélectivité est régie par les interactions électrostatiques entre les espèces chargées présentes en solution et la surface de la membrane elle-même chargée dans la plupart des cas.

Dès lors, la détermination de paramètres représentatifs des interactions membrane-solution, tels que le potentiel zêta, constitue un atout majeur pour la compréhension et la prévision des performances de filtration d'une membrane.

Il s'avère donc essentiel, pour optimiser les conditions d'utilisation d'une membrane, d'étudier préalablement ses propriétés électriques et électrocinétiques. Celle-ci consiste à mesurer le potentiel et le courant d'écoulement, peuvent ensuite être reliés directement à la densité de charge de surface du matériau étudié.

Une caractérisation préliminaire réalisée avec des films denses de Téflon nous a permis de valider la méthode de mesure du courant d'écoulement. Cette étape était nécessaire car la mesure du courant d'écoulement est délicate à mettre en œuvre puisque les courants mesurés n'excèdent pas quelques dizaines de nanoampères.

Les résultats obtenus avec une membrane polyamide NF270 ont permis de mettre en évidence la présence d'une charge de surface négative (due à la présence de fonctions acides carboxyliques) et de comprendre les écarts de perméabilités de différents types d'électrolytes à travers cette membrane.

Mots clés: Membrane, courant d'écoulement, potentiel d'écoulement, potentiel zêta, nanofiltration.

I. Bases théoriques

I.1. Modèle de la double couche électrique

Lorsqu'un solide possédant des sites de surface chargés électriquement est introduit dans une solution d'électrolyte, la distribution spatiale des ions est modifiée au voisinage de la surface. Les charges de surface attirent par des forces électrostatiques les ions de charge opposée (contre-ions) et repoussent les ions de même charge (co-ions). Le potentiel électrostatique varie au voisinage de la surface dans une zone appelée 'double couche électrique'.

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure de la double couche électrique est "le modèle Gouy-Chapman-Stern-Grahame". Il suggère que la distribution spatiale des ions au voisinage d'une surface chargée diffère de la distribution de la solution de cœur (suffisamment loin de la surface chargée) et que cette réorganisation conduit à la formation de deux zones distinctes, la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse [1].

I.2. Potentiel Zêta et point isoélectrique

Considérons le modèle de la double couche électrique expliqué. Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la partie compacte de la double couche électrique reste solidaire de la surface du solide.

La couche diffuse et la couche compacte glissent donc l'une par rapport à l'autre. Le plan de glissement entre les deux couches est appelé "plan de cisaillement". Le potentiel zêta (ζ) correspond à la valeur du potentiel électrostatique au niveau de ce plan de cisaillement. La position du plan de cisaillement n'est pas connue exactement mais il est généralement admis que celui-ci est pratiquement confondu avec le PHE [2].

Le pH particulier pour lequel le potentiel zêta est nul est appelé point isoélectrique (p_i). Il correspond au pH du milieu pour lequel la charge globale située au-delà du plan de cisaillement (surface + couche compacte) s'annule. A $pH < p_i$, la charge globale située avant le plan de cisaillement est positive et la contre-charge présente dans la couche diffuse est constituée d'un excès d'anions (par rapport aux cations). A l'inverse, à $pH > p_i$, la couche diffuse contient un excès de cations (par rapport aux anions), la charge de l'ensemble surface + couche compacte étant négative. Les ions indifférents n'affectent pas la valeur de la p_i , quelle que soit leur concentration, à la différence des ions adsorbés spécifiquement.

Corresponding author: Y.HANAFI, research field: Matériaux membranaires. E-mail: hanafi07@yahoo.fr

1.3. Potentiel et courant d'écoulement

Pour définir le potentiel d'écoulement, considérons deux membranes chargées au contact d'une solution d'électrolyte (Fig. 1a). Un excès de charge s'installe dans la double couche électrique se développant à l'interface solide-liquide. Lorsqu'un gradient de pression est exercé à travers le canal formé par les deux membranes se faisant face, les charges présentes dans la partie diffuse de la double couche électrique sont entraînées avec le liquide vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement I_s (Fig. 1b). Le déséquilibre de charge produit entre les extrémités des pores par le gradient de pression induit la création d'un gradient de potentiel électrique qui génère un courant de conduction I_c opposé au flux convectif des charges [1].

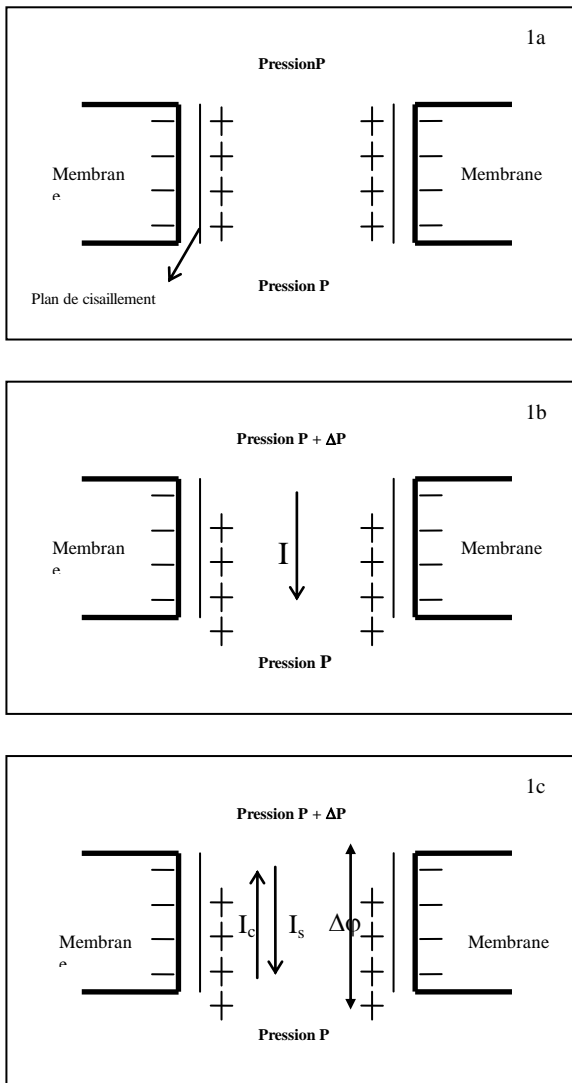


Fig. 1. Origine du potentiel et du courant d'écoulement

Un état stationnaire se traduisant par l'égalité des courants d'écoulement et de conduction est très vite atteint. La différence de potentiel entre les extrémités des pores ($\Delta\phi$), rapportée à l'unité de pression,

constitue le potentiel d'écoulement (Fig. 1c). La mesure expérimentale du potentiel d'écoulement ne peut être réalisée que s'il ne circule aucun courant dans le système, ce qui impose l'utilisation d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée. Il n'y a effectivement qu'à cette condition que la polarisation peut avoir lieu. Si, le millivoltmètre à haute impédance d'entrée est remplacé par un système de très faible résistance (ex : pico ampèremètre), l'excès de charge présent dans la couche diffuse peut être transmis dans le compartiment basse pression (l'électroneutralité étant respectée grâce aux réactions intervenant aux électrodes placées dans chaque compartiment). La grandeur mesurable est alors le courant d'écoulement

II. Matériaux et dispositif expérimental

II.1. Matériaux

Dans un premier temps, des films denses de Téflon (polytétrafluoroéthylène : $-(CF_2 - CF_2)_n-$) ont été utilisés pour valider la méthode de mesure par courant d'écoulement. En effet, dans le cas de matériaux denses, les mesures directes du potentiel et du courant d'écoulement doivent conduire à la même valeur du potentiel zêta du matériau et aucune correction ou mesure complémentaire n'est nécessaire [3,4]. Les caractérisations ont ensuite été réalisées avec des membranes nanoporeuses NF270 (Dow Filmtec) possédant une couche active (couche filtrante) en poly(piperazinamide)(polyamide semi-aromatique; Fig. 2).

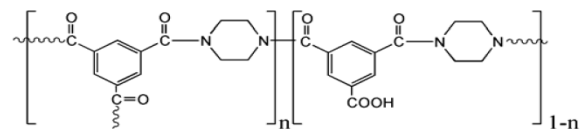


Fig. 2. Poly-piperazinamide.

II.2. Dispositif de mesure

Le courant et le potentiel d'écoulement ont été mesurés avec un analyseur électrocinétique ZETACAD (Cad Instruments). Son principe de mesure est de faire circuler une solution d'électrolyte à travers un canal d'écoulement, formé par deux membranes planes parallèles (Fig. 3), sous différentes pressions. Le courant et le potentiel d'écoulement sont mesurés selon le principe décrit dans le paragraphe 1.3 à l'aide d'une paire d'électrodes Ag/AgCl placées aux extrémités de la cellule de mesure. Celle-ci est équipée de vis micrométriques permettant d'ajuster la hauteur du canal d'écoulement (c'est-à-dire la distance de séparation entre les surfaces des solides étudiés). Le potentiel zêta est ensuite déduit des mesures expérimentales de potentiel et de courant d'écoulement à l'aide des relations suivantes [1] :

A partir du courant d'écoulement :

$$\zeta_c = \frac{I_s}{\Delta P} \times \frac{\eta L}{\varepsilon_0 H h_c} \quad (1)$$

A partir du potentiel d'écoulement :

$$\zeta_c = \frac{V_s}{\Delta P} \times \frac{\eta \lambda}{\varepsilon_0} \quad (2)$$

Avec η la viscosité de la solution (Pa.s), L la longueur de la membrane, ε constante diélectrique de l'eau, ε_0 la permittivité du vide, H la largeur de la membrane, h_c la hauteur du canal d'écoulement déterminée à partir de la mesure de débit et λ la conductivité de la solution (S/m).

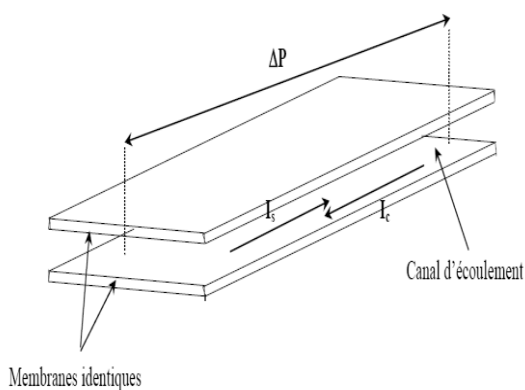


Fig.3. Représentation schématique d'un canal d'écoulement de géométrie parallélépipédique

III. Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des films de téflon

Dans la première partie de ce travail nous avons caractérisé l'état de charge de surface de films denses (c'est-à-dire non poreux) de Téflon. Des mesures de potentiel d'écoulement et de courant d'écoulement ont été réalisées dans une solution millimolaire de chlorure de potassium à différents pH. La variation du potentiel zêta obtenue à partir des deux méthodes de mesures à l'aide des équations (1) et (2) est représentée sur la Fig.4. Bien que le Téflon ne possède pas de fonctions ionisables, les deux méthodes montrent la présence d'une charge de surface négative pour des pH supérieurs à 3,8 environ. Ces résultats sont en accord avec des études récentes qui ont mis en évidence une charge négative à la surface de polymères hydrophobes ainsi qu'un point isoélectrique au voisinage de pH [5].

Des simulations moléculaires récentes suggèrent que cette densité de charge négative pourrait provenir d'une adsorption spécifique des anions hydroxydes induite par la configuration particulière des molécules d'eau au voisinage de surfaces hydrophobes [6]. Nos mesures sont en parfait accord avec cette interprétation puisque l'augmentation (en valeur absolue) du potentiel zêta sans apparition de plateau à des pH supérieurs à 7 confirme l'absence de fonctions

ionisables à la surface du matériau et indique un mécanisme de charge par adsorption d'une espèce négative dont la concentration augmente avec le pH.

La Fig.4 montre également que les deux techniques (potentiel et courant d'écoulement) conduisent à la même valeur du potentiel zêta, comme attendu dans le cas de matériaux denses. Ceci nous permet de confirmer la validité de notre mesure du courant d'écoulement (ce type de mesure étant très délicat à mettre en œuvre car les courants mesurés n'excèdent pas quelques dizaines de nanoampères).

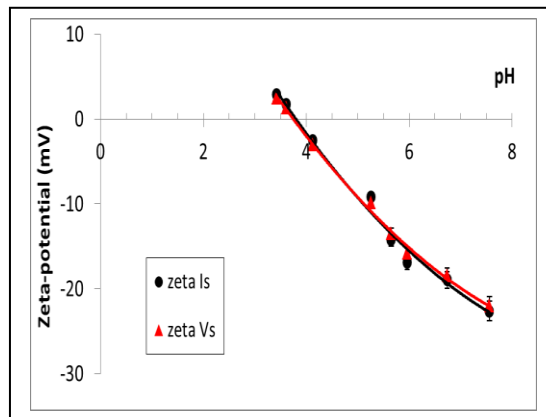


Fig. 4. Variation du potentiel zêta de films de Téflon en fonction du pH d'une solution KCl 10^{-3} M ; zêta Is : potentiel zêta calculé à partir des mesures de courant d'écoulement ; zêta Vs : potentiel zêta calculé à partir des mesures de potentiel d'écoulement.

III.2. Caractérisation de la membrane polyamide NF270

La Fig.5 montre les résultats de caractérisation de la membrane polyamide NF 270 réalisée dans une solution millimolaire de chlorure de potassium à différents pH.

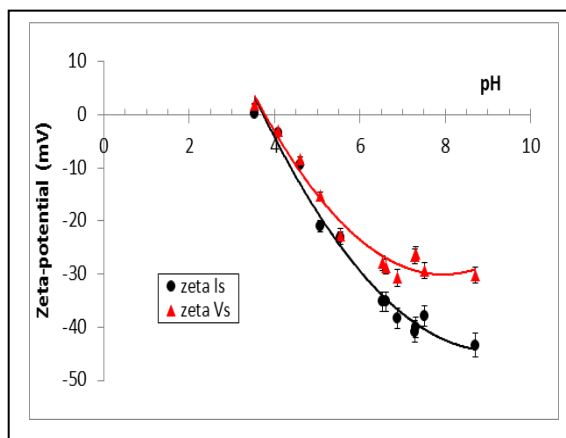


Fig. 5. Variation du potentiel zêta d'une membrane NF 270 en fonction du pH d'une solution de KCl 10^{-3} M ; zêta Is : potentiel zêta calculé à partir des mesures de courant d'écoulement ; zêta Vs : potentiel zêta calculé à partir des mesures de potentiel d'écoulement.

Les deux techniques (potentiel et courant d'écoulement) conduisent à un point isoélectrique proche de pH 3,5. A la différence des résultats obtenus avec les films de Téflon, un plateau apparaît à partir de pH ~ 7 (le potentiel zêta devient pratiquement indépendant du pH). La présence d'un plateau est caractéristique de la présence de fonctions ionisables à la surface des membranes. Dans le cas des membranes NF 270, il s'agit de fonctions acides carboxyliques provenant de l'hydrolyse de fonctions chlorure d'acyle n'ayant pas réagi lors de la synthèse des membranes de polyamide. La Fig.5 montre que les potentiels zêtas obtenus à partir des mesures de courant d'écoulement sont supérieurs (en valeur absolue) à ceux obtenus à partir du potentiel d'écoulement. Cette différence provient d'un effet « parasite » dû à un phénomène de conduction à travers la porosité des membranes [3]. Il est donc préférable d'utiliser la technique de courant d'écoulement lorsque des matériaux poreux sont utilisés car cette technique n'est pas sensible au phénomène « parasite » de conduction par le corps poreux des membranes.

La densité de charge négative mise en évidence par nos mesures permet d'expliquer pourquoi la membrane NF 270 est plus perméable à des électrolytes tels que CaCl_2 (c'est-à-dire des électrolytes possédant des cations divalents) qu'à des électrolytes comme Na_2SO_4 (voir Fig.6) puisque la surface négative de la membrane va repousser fortement les anions divalents alors qu'elle va attirer fortement les cations divalents (la condition d'électroneutralité assurant dans tous les cas un transfert des ions dans des proportions stœchiométriques).

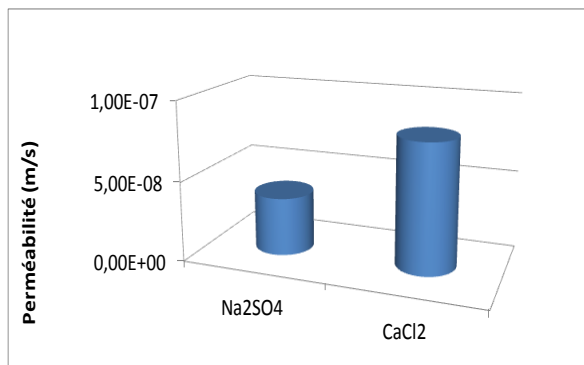


Fig.6. Perméabilité diffusionnelle (P) de la membrane NF 270 pour deux électrolytes

IV. Conclusion

La caractérisation de l'interface membrane/solution par des mesures électriques et électrocinétiques constitue sans aucun doute un enjeu important dans la compréhension et la maîtrise de la sélectivité d'une membrane.

L'objectif de ce travail était de caractériser la surface d'une membrane nanoporeuse par mesure de courant et potentiel d'écoulement. Une caractérisation préliminaire réalisée avec des films denses de Téflon nous a permis de valider la méthode de mesure du courant d'écoulement. Cette étape était nécessaire car la mesure du courant d'écoulement est délicate à mettre en œuvre puisque les courants mesurés n'excèdent pas quelques dizaines de nanoampères.

Les résultats obtenus avec une membrane polyamide NF270 ont permis de mettre en évidence la présence d'une charge de surface négative (due à la présence de fonctions acides carboxyliques) et de comprendre les écarts de perméabilités de différents types d'électrolytes à travers cette membrane.

Références bibliographiques

- [1] Hunter R.J., Zeta potential in colloid science. Principles and applications, Academic press, 1981.
- [2] Lyklema J., *Fundamentals of interface and colloid science, vol. II, Academic Press, 1995.*
- [3] Yaroshchuk A.E., Ribitsch V., *Langmuir* 2002, 18, 2036
- [4] Fievet P., Sbaï M., Szymczyk A., Vidonne A., *J. Membrane Sci.* 2003. 226, 227.
- [5] Zimmermann R., Freudenberg U., Schweiß R., Küttner D., Werner C., *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* 2010, 15, 196.
- [6] Kuldin K.N., Car R., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 3915.